

00576

3

mej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



DETERMINACION DE ACTINIDOS POR METODOS RADIOQUIMICOS

TESIS

Que para optar por el grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS NUCLEARES

Presenta

LIGIA JOSEFINA RUIZ ESPARZA

México, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1990



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

I INTRODUCCION

II INTERACCION DE LA RADIACION ALFA CON LA MATERIA

TECNICA DE ESPECTROMETRIA ALFA

TECNICA DE CENTELLEO LIQUIDO

III SEPARACION DE ACTINIDOS POR METODOS RADIOQUIMICOS

IV PARTE EXPERIMENTAL

V RESULTADOS Y CONCLUSIONES

APENDICE I TABLA DE ENERGIAS DE EMISORES ALFA

VI BIBLIOGRAFIA

I INTRODUCCION

Actínidos

Los actínidos, también conocidos como la serie de transición 5f, son los catorce elementos que le siguen al actinio ($Z=84$) en la tabla periódica. La mayor parte de los estudios que se han hecho en relación con los actínidos están referidos al uranio y al torio debido a dos factores: son los elementos más abundantes y son los que tienen una actividad específica menor, de modo que no hay problemas importantes de manejo para trabajar con ellos, al contrario de lo que ocurre con el protactinio y los elementos transuránicos artificiales, que sí representan un riesgo radiactivo durante su manejo (1). Todos los isótopos conocidos de los actínidos son radiactivos, algunos de ellos con vidas medias muy largas como el ^{232}Th , ^{235}U y ^{238}U .

Los primeros elementos de la serie presentan una amplia variedad en sus estados de oxidación mientras que del americio en adelante, el estado de oxidación más común es 3+.

En la Tabla I se muestran los estados de oxidación conocidos (1) de los primeros 6 elementos actínidos.

TABLA I.- Estados de oxidación de los primeros 6 actínidos

Th	Pa	U	Np	Pu	Am
					2
	(3)	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4
	5	5	5	5	5
		6	6	6	6
			7	7	
				(8)	

Para los fines de vigilancia radiológica ambiental, los actínidos

de mayor importancia son:

1) los productos de activación, es decir, radionúclidos creados en plantas nucleares de potencia y otras instalaciones nucleares (plantas de reprocesamiento de combustible, plantas de fabricación de combustible de plutonio), con los materiales combustibles y de construcción. En la Tabla II se indican estos radionúclidos.

TABLA II

Radionúclido	Vida Media	Principal medio de decaimiento
^{239}Np	2,355 d	$\beta \gamma$
^{241}Pu	14,35 a	β
^{241}Am	432 a	$\alpha \gamma$
^{242}Cm	162,94 d	α
^{238}Pu	87,7 a	α
^{239}Pu	$2,411 \times 10^4$ a	α
^{240}Pu	$6,563 \times 10^3$ a	α
^{242}Pu	$3,735 \times 10^5$ a	α

De estos, los actínidos que representan un riesgo desde el punto de vista de seguridad radiológica, son los que pudieran pasar a formar parte de la cadena alimenticia a través de muestras de suelo, siendo los más importantes:

^{238}Pu $^{239+240}\text{Pu}$ ^{241}Am y ^{242}Cm

todos ellos emisores alfa (2). Estos radionúclidos se encontraron en muestras ambientales poco tiempo después del accidente de la planta nuclear de Chernobyl (2).

2) Los principales actínidos presentes de manera natural que

incluyen a los isótopos de uranio y torio y a sus descendientes radiactivos, como se presenta en los esquemas de decaimiento correspondientes de las figuras 1, 2, 3 y 4 (3).

Aún cuando se han desarrollado métodos para la determinación de actínidos (mediante procedimientos basados en reacciones redox, gravimetría, espectrofotometría, coulombimetría, polarografía, etc), estos procedimientos no son lo suficientemente sensibles como para permitir la determinación en muestras ambientales. Para ello se requiere hacer uso de técnicas de separación radioquímicas y de sistemas de detección tales como detectores proporcionales, detectores de barrera de superficie y detectores de centelleo líquido.

El objetivo del presente trabajo es desarrollar un método radioquímico que permita el análisis de los actínidos más importantes desde el punto de vista de vigilancia radiológica empleando técnicas lo suficientemente sensibles para determinar estos elementos a niveles ambientales.

Debido a que los radionúclidos actínidos más importantes son emisores alfa, se mencionarán las propiedades de interacción con la materia de estas partículas, particularmente con los materiales que se emplean para su detección.

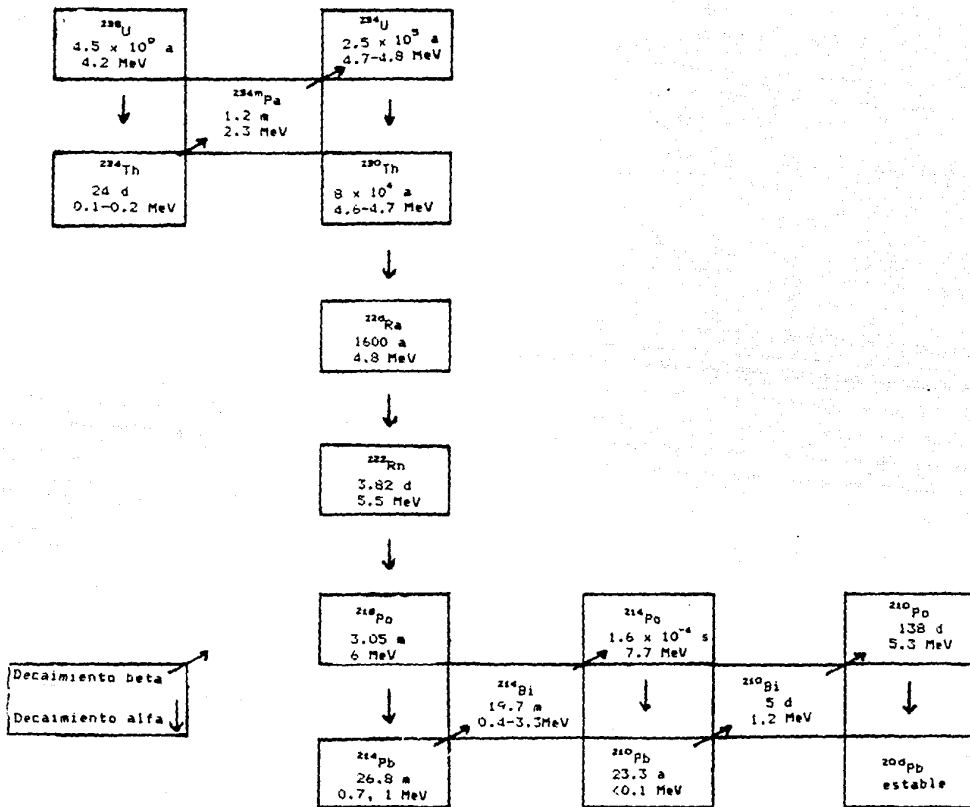


Figura 1.- Esquema de decaimiento de la serie del Uranio

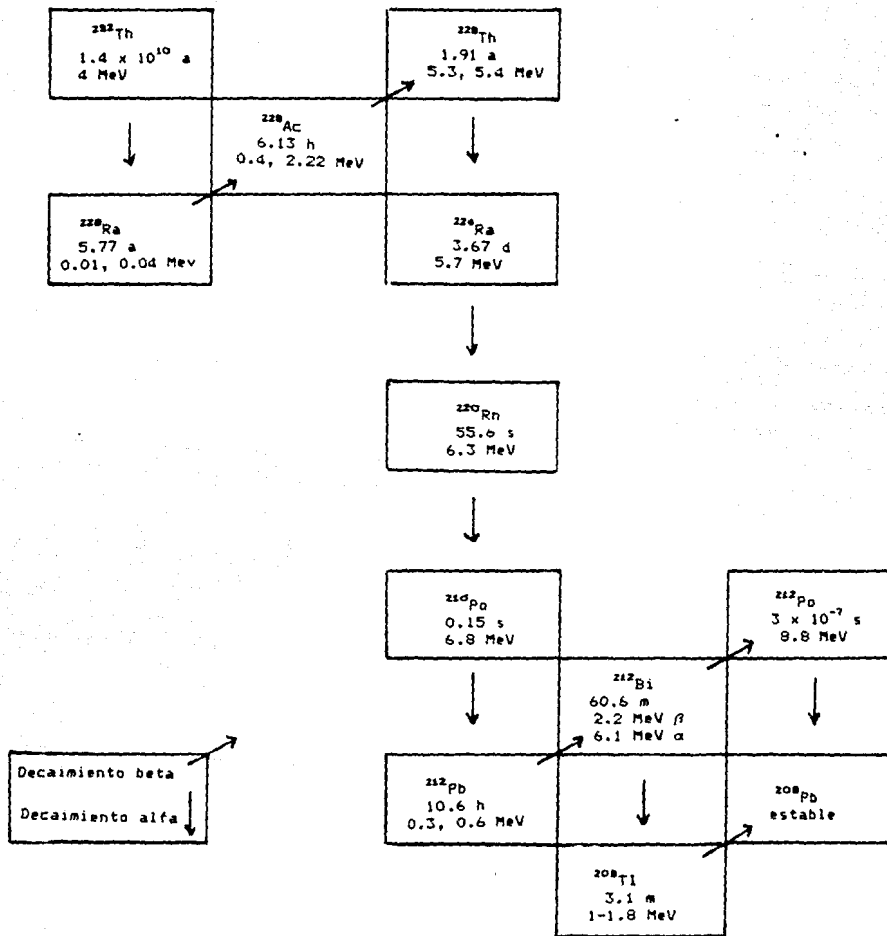


Figura 2.- Esquema de decaimiento de la serie del Torio

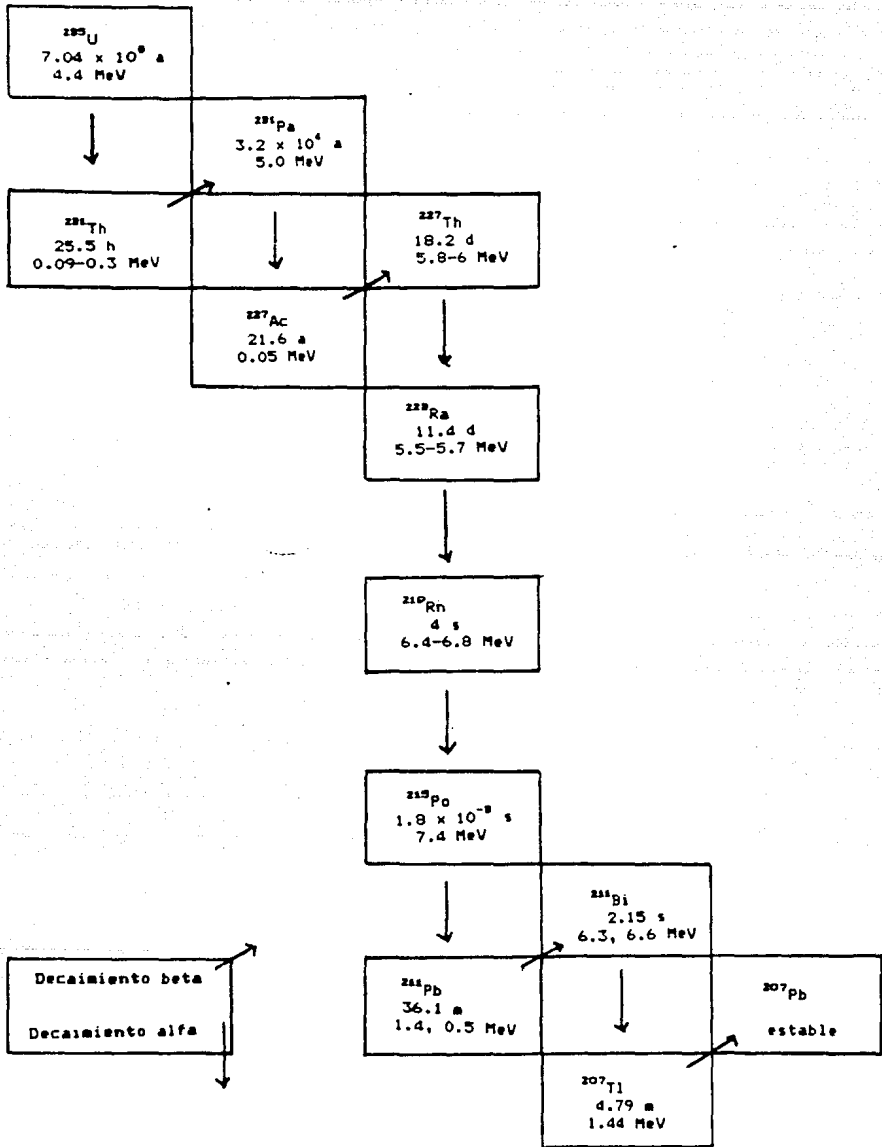


Figura 3.- Esquema de decaimiento de la serie del Actinio

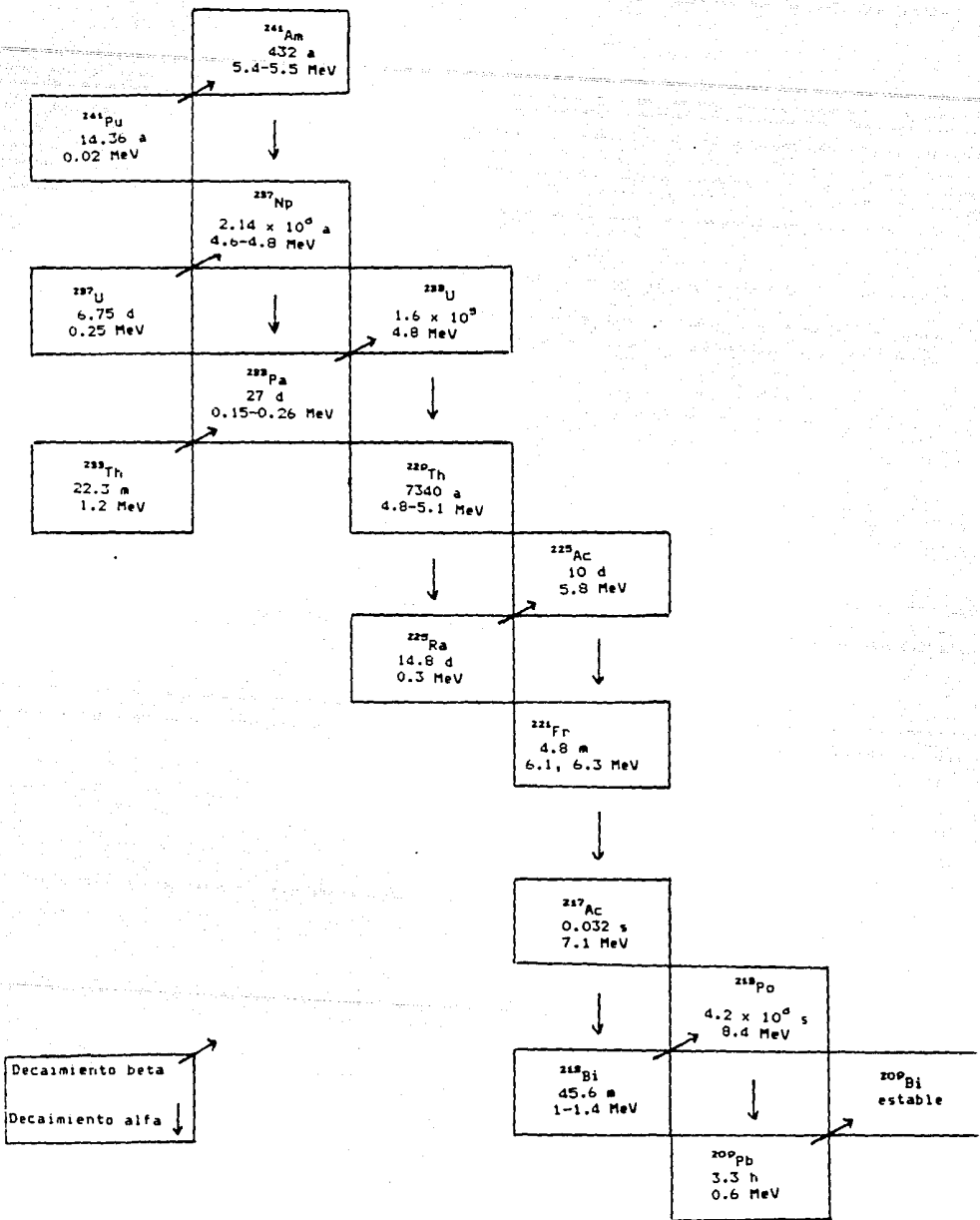


Figura 4.- Esquema de decaimiento de la serie del Americio

II.-INTERACCIÓN DE LAS PARTICULAS ALFA CON LA MATERIA

Las partículas alfa son iones de (${}^4\text{He}^{+2}$) emitidos espontáneamente por los radionúclidos pesados, inestables energéticamente. Las energías de las partículas alfa varían de acuerdo con el radionúclido del cual son emitidas y pueden alcanzar hasta 10 MeV. Los procesos principales mediante los cuales interaccionan con la materia son ionización y excitación, y pierden la mayor parte de su energía de manera rápida, principalmente por interacción con los campos de Coulomb de los electrones del absorbedor (4).

Otros procesos por los cuales pueden perder energía, o ser sacados de un campo de radiación, son las transformaciones nucleares, dispersión de Coulomb por otros núcleos atómicos y radiación electromagnética; sin embargo la contribución de estos procesos es muy pequeña en comparación con la de ionización y excitación.

Considerando que la masa en reposo de la partícula alfa es muy grande en comparación con la masa en reposo del electrón, la energía dE transferida al medio mediante excitación e ionización a lo largo de un elemento de trayectoria dx está dada por:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4 \pi e^4 z^2 N B}{m_0 v^2} \quad (1)$$

donde

$\frac{dE}{dx}$ = poder de frenamiento lineal o pérdida de energía específica

$$B = Z \left[\ln \frac{2 m_0 v^2}{I} - \ln \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) \right] - \frac{v^2}{c^2} \quad (2)$$

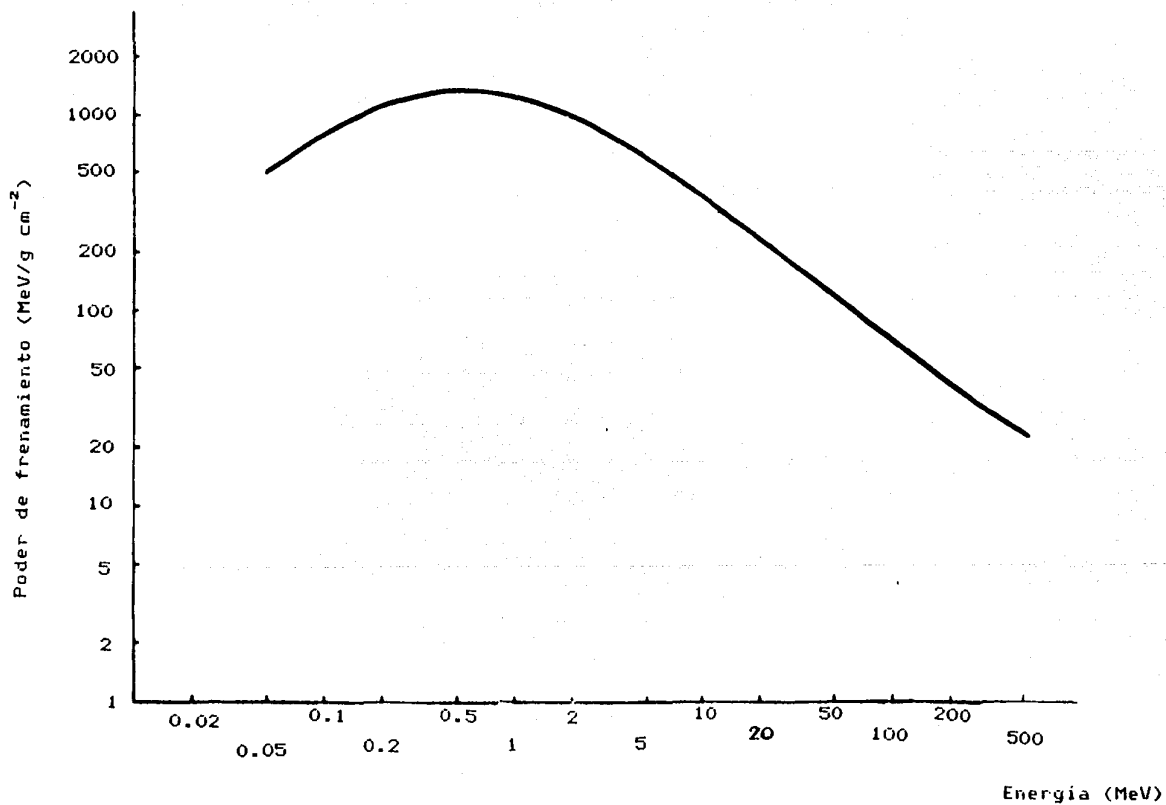


Figura 4.- Gráfica del poder de frenamiento en función de la energía para partículas alfa en silicio (6).

B = número atómico de frenamiento

ze = carga de la partícula primaria (alfa)

v = velocidad de la partícula primaria

E = energía cinética de la partícula primaria

N = número de átomos del absorbedor por cm

Z = número atómico del absorbedor

m = masa en reposo del electrón

I = potencial de excitación e ionización promedio del absorbedor
(valor experimental para cada elemento)

Como las partículas que estamos considerando tienen una velocidad mucho menor que la de la luz, sólo el primer término de la ecuación para B es de aplicación práctica.

La pérdida de energía específica dE / dx depende del término NZ , de manera que al comparar diferentes absorbedores, los que tienen un número atómico mayor y una densidad mayor, tendrán un poder de frenamiento más alto (5). En la figura 4 se presenta la curva del poder de frenamiento en función de la energía para partículas alfa en silicio.

A energías muy bajas, las partículas alfa intercambian carga más fácilmente con el absorbedor (ionización), hasta que se convierten en átomos neutros de ${}^4\text{He}$.

La gráfica de la pérdida de energía específica de una partícula se llama curva de Bragg, representada en la figura 5 para el caso de las partículas alfa. Durante la mayor parte de la trayectoria de la partícula, su carga permanece constante (+2) y su pérdida de energía específica aumenta como $1 / E$. Casi al final de su trayectoria, la carga se reduce debido a procesos de

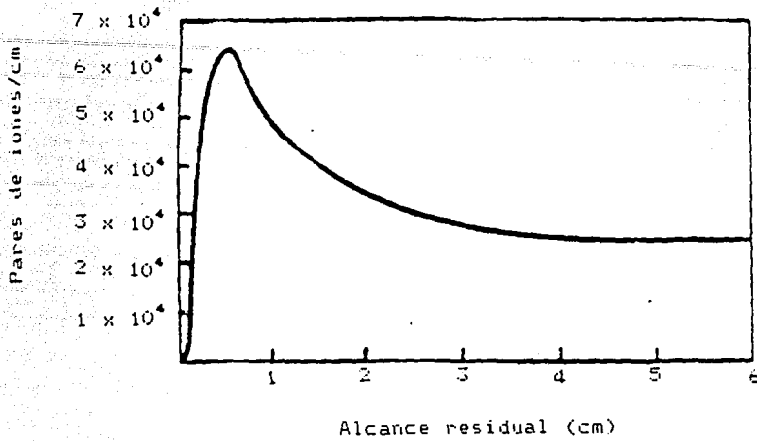


Figura 5.- Curva de Bragg para ionización específica en aire (15 C, 760 mm Hg) (4)

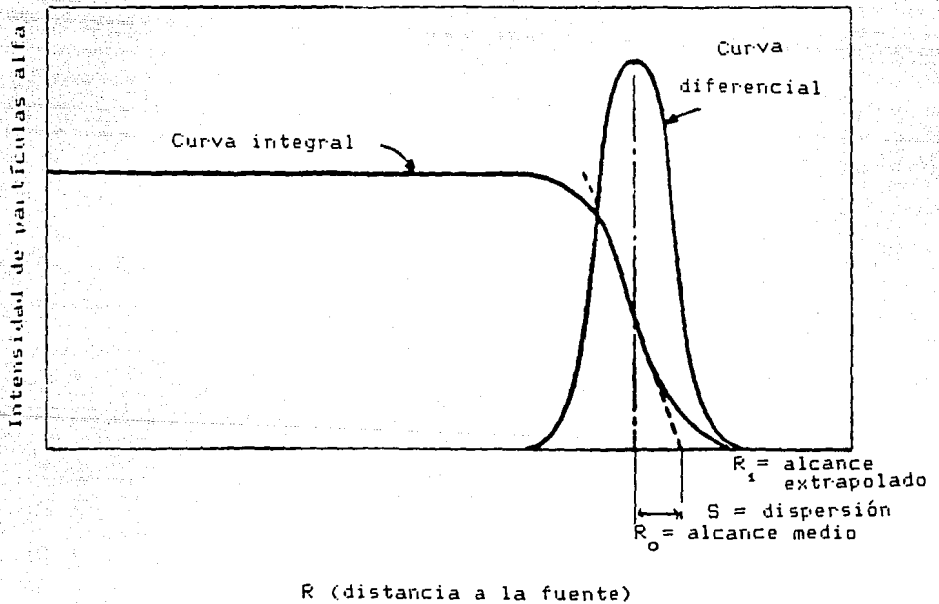


Figura 6.- Curvas de distribución integral y diferencial para partículas alfa (4)

neutralización.

Otro aspecto a considerar, es que la pérdida de energía de la partícula alfa es un proceso estadístico. Las alfa son emitidas como haces de partículas monoenergéticas, por lo que es de esperarse que ocurra una dispersión en energías entre ellas cuando pasan a través de un absorbedor. Esta dispersión de energía está representada por la anchura de la distribución de energías y varía con la distancia a lo largo de la trayectoria de las partículas.

Cuando se hace pasar un haz de partículas alfa a través de un material, la medición del número de partículas que alcanzan una distancia dada en función de la distancia, dan como resultado curvas como la de la figura 6, en la cual la ordenada en la curva integral es el número de partículas por unidad de tiempo que viajan la distancia R de la fuente. La ordenada en la curva diferencial multiplicada por dR es el número de partículas por unidad de tiempo que tienen trayectorias finales entre $R + dR$ de la fuente: esta curva diferencial se comporta como una distribución normal con un máximo en R_0 (alcance medio). En la práctica, el alcance medio es el espesor de absorbedor que reduce el conteo exactamente a la mitad del valor que tenía en ausencia de absorbedor. El alcance extrapolado se obtiene extrapolando la parte lineal final de la curva a cero.

En la figura 7 se muestra la gráfica energía-alcance para partículas alfa en aire (condiciones de temperatura y presión normales) (7).

En los detectores de barrera de superficie, es importante conocer el alcance de las alfa en función de la energía, ya que la

detección de las partículas requiere un espesor conveniente del material del detector.

La figura 8 corresponde al alcance en función de la energía en silicio el cual se utiliza como detector para un sistema de espectrometría alfa

Espectrometría alfa

La espectrometría alfa es una técnica muy precisa, versátil y sensible, que tiene aplicación en muchos aspectos del campo de la energía nuclear. Está basada en la detección de las partículas alfa provenientes de un depósito uniforme mediante un detector apropiado, tal como un detector proporcional o uno de barrera de superficie, y equipo electrónico asociado, de manera que se pueden determinar cualitativa y cuantitativamente los constituyentes de una mezcla de emisores alfa con una buena precisión en muestras ambientales, en soluciones de plantas de reprocesamiento y en blancos para mediciones de datos nucleares. También se utiliza ampliamente en el control analítico de separaciones químicas de los elementos actínidos. Muchos de los núclidos en la región de los elementos pesados de la tabla periódica, son emisores alfa, y las energías de las partículas alfa son características de los radionúclidos de los que son emitidas (8).

DETECTORES DE BARRERA DE SUPERFICIE Los detectores de barrera de superficie son detectores semiconductores, es decir, están hechos de materiales que poseen propiedades eléctricas de aislantes y de conductores, pueden pasar una corriente pero no tan fácilmente como un material conductor. Algunos ejemplos de materiales semiconductores son el carbono, silicio y germanio. Ningún

ENERGIA (MEV)

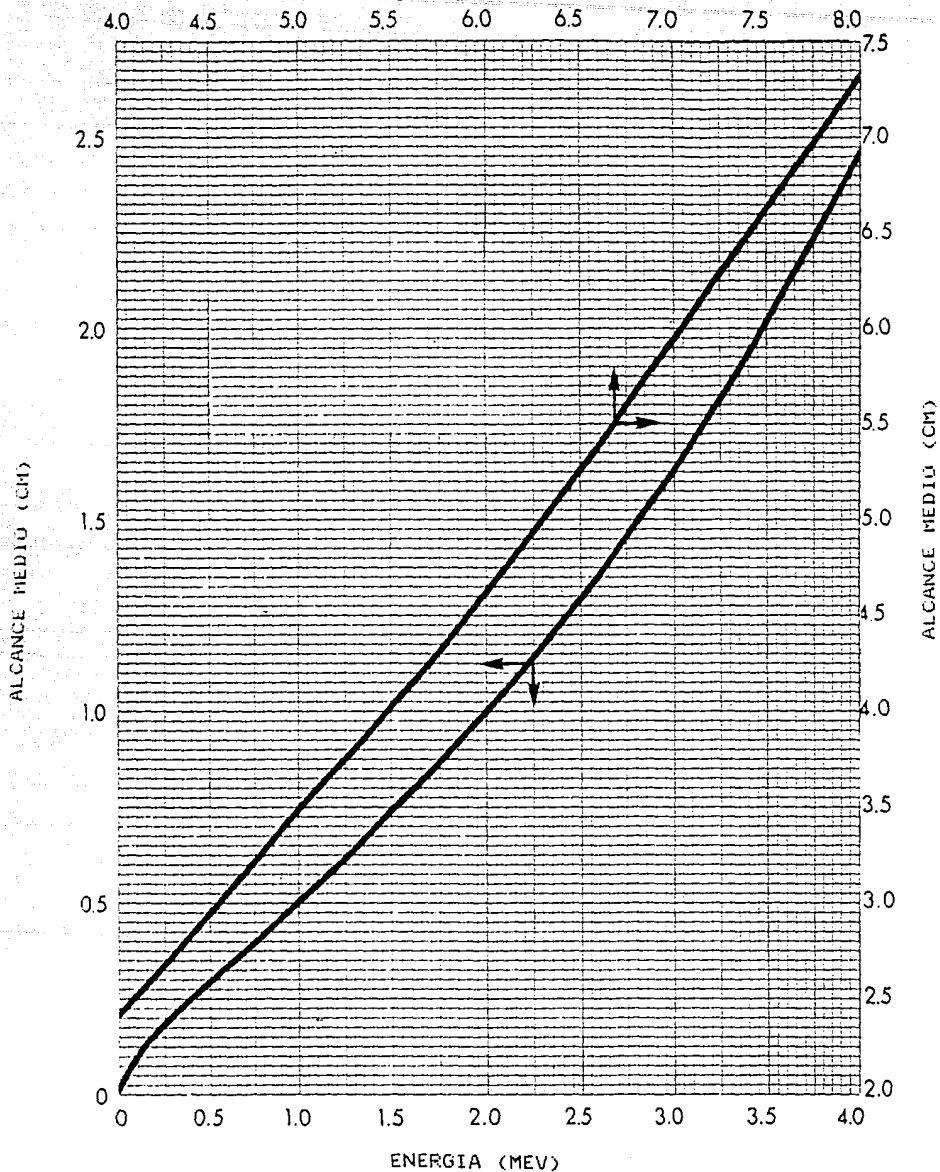


Figura 7.- Gráfica del alcance en función de la energía para partículas alfa en aire (T y P normales) (7)

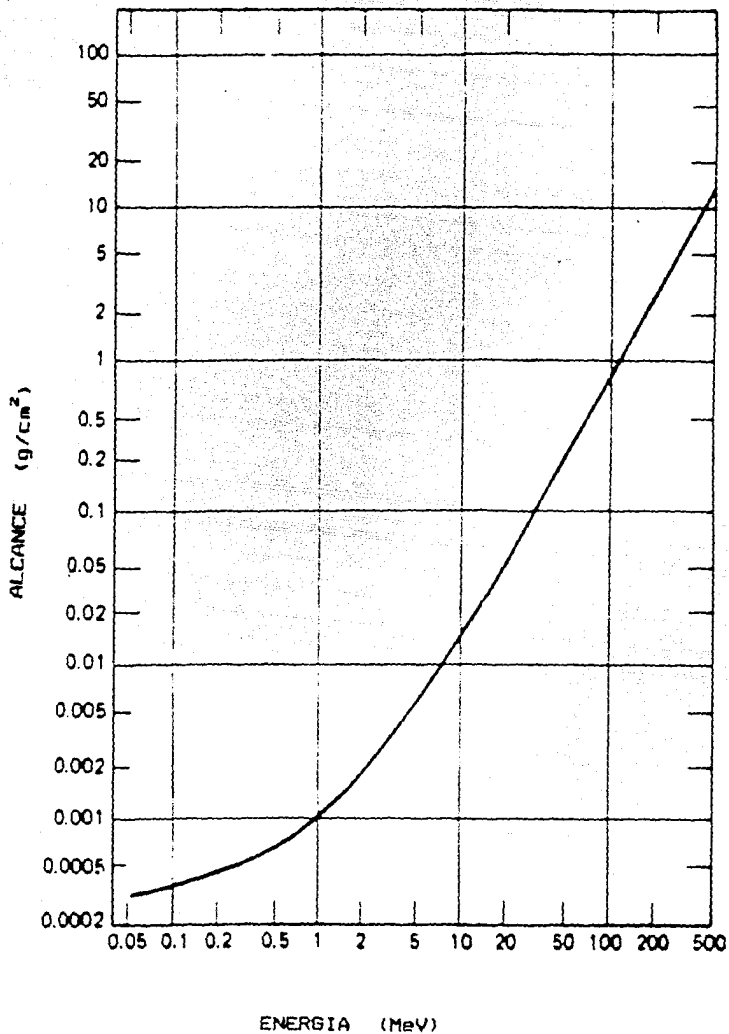


Figura 8.- Gráfica del alcance para partículas alfa en silicio (7).

material es absolutamente puro, pueden estar presentes átomos de elementos contaminantes. Dependiendo del tipo de contaminación, el material puede tener un exceso de átomos que aceptan electrones o que por el contrario donan electrones. Cuando estos materiales semiconductores se funden y enfrían dentro de una estructura de red cristalina, los átomos de la impureza ocuparán sitios en la red, sitios intersticiales o crearán huecos o vacancias en la red para minimizar la energía libre de superficie. Tales materiales se llaman de tipo p o de tipo n dependiendo de si el exceso de portador de carga es positivo o negativo, respectivamente. Cuando se crea un detector de estado sólido, el material puede ser dopado para fabricar un material de tipo p o de tipo n. Si el semiconductor tiene un número igual de portadores de carga positivos y negativos, se llama intrínseco; los materiales de más alta pureza que se utilizan en la fabricación de detectores disponibles actualmente, contienen más átomos contaminantes que un material intrínseco verdadero.

A escala atómica, un aislante tiene una brecha de energía muy grande entre la capa de valencia y la banda de conducción. En la figura 9 se dibujan estas capas electrónicas. Los electrones asumen bandas de energía discretas en todos los materiales incluyendo aislantes, conductores y semiconductores. Para los aislantes, la banda de valencia está llena y en la estructura cristalina los átomos vecinos comparten electrones (enlaces covalentes) para completar la configuración de la capa de valencia. La banda de conducción está en un nivel de energía aún más alto. Los aislantes no tienen electrones en su banda de

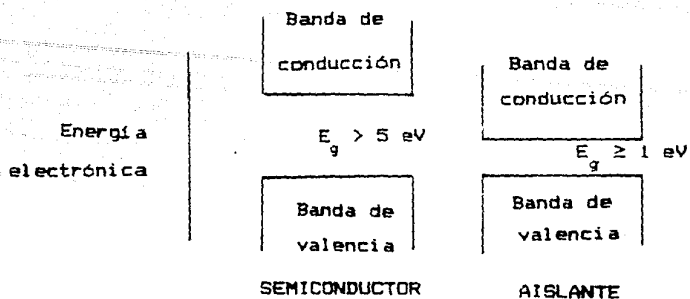


Figura 9.- Estructura de bandas para la energía electrónica en materiales aislantes y semiconductores.

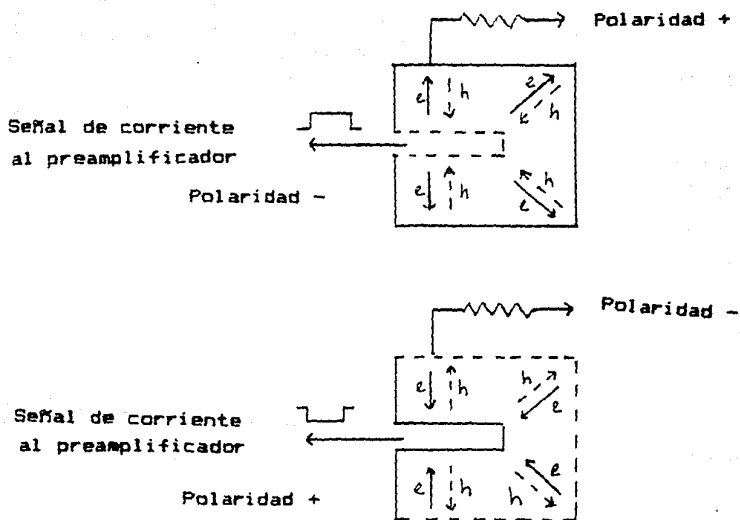


Figura 10.- Proceso de colección de carga en detectores semiconductores

conducción. Un electrón que se mueve de la banda de valencia de un átomo a la banda de valencia de otro átomo requiere que haya un electrón disponible en la otra dirección. Como resultado, no hay movimiento neto de carga en un material aislante. En los conductores, la banda de conducción está parcialmente llena y en consecuencia los electrones de esta banda son libres de moverse de un átomo a otro, estos son electrones no unidos y por tanto hay un movimiento neto de carga.

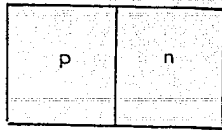
Los semiconductores tienen una capa de valencia llena y una banda de conducción vacía. La brecha entre estas capas es bien pequeña. Si un electrón se eleva en energía de manera que ocupe la banda de conducción, es capaz de transportar carga mediante su migración al contacto positivo, en presencia de un potencial aplicado. De este modo, se crea un hueco que corresponde a la ausencia del electrón en la capa de valencia. A medida que los electrones de otros átomos se desplazan para cubrir este hueco, su movimiento crea un hueco en donde estaban. De esta manera, el hueco puede migrar al contacto negativo (figura 10). En los materiales de tipo p el portador de carga predominante es el electrón, mientras que en los materiales de tipo n el portador de carga predominante es el hueco. La velocidad de los electrones es ligeramente mayor que la de los huecos. La brecha de energía entre las bandas de valencia y de conducción de la red en el Silicio es de 1.115 electrón volts (6). La energía promedio para crear un par electrón-hueco es de aproximadamente 3.62 eV (6). Parte de la energía no se utiliza para romper enlaces covalentes sino más bien se emplea en otros procesos en competencia como la liberación de energía dentro de la

red.

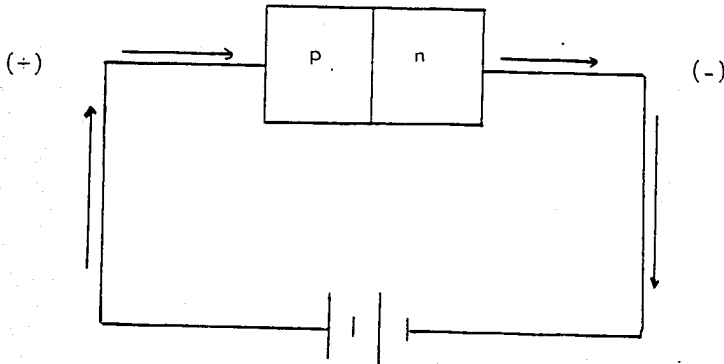
Si se yuxtapone un material de tipo p a un material de tipo n, su contacto es una unión p-n. Esta unión puede pasar corriente si se aplica voltaje polarizado en una dirección, polarización hacia adelante, pero no pasará corriente si se aplica voltaje polarizado en la otra dirección, polarización reversa. Estas situaciones se presentan en la figura 11. Cuando se aplica polarización reversa a un diodo, los portadores de carga son sacados de la región alrededor de la unión. Una vez que los pares electron-hueco son sacados de esta región, no fluirá corriente.

La interacción de una partícula alfa en un detector de silicio, ocasiona la liberación de electrones en la región sensible hacia la banda de conducción, los cuales son atraídos al ánodo mediante la aplicación de un campo eléctrico. Esta carga se deposita entonces sobre un capacitor que está desviado por una resistencia alta, y el pulso de voltaje resultante se amplifica y registra posteriormente mediante los circuitos electrónicos asociados del sistema.

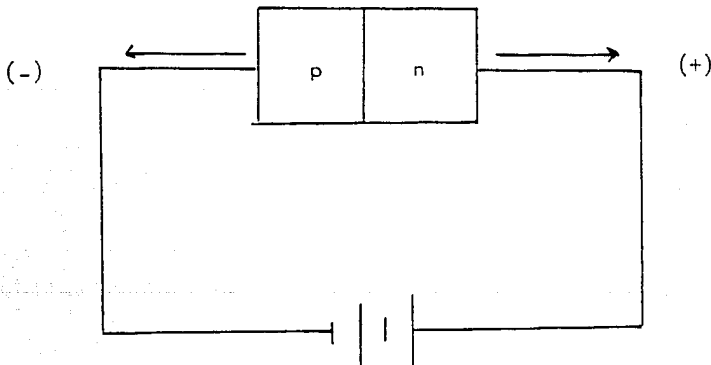
Los requisitos más importantes para lograr la mayor exactitud tanto cualitativa como cuantitativamente en este tipo de detectores son: a) obtener un depósito fino y con la actividad distribuida uniformemente; escoger un detector conveniente para la aplicación específica junto con la electrónica asociada apropiada; c) seleccionar un amplificador que tenga buena estabilidad y ruido bajo; el analizador asociado debe tener anchuras de canal variables, bien definidas y con una anchura de canal mínima menor de 1 mV. también debe tener buena linealidad y estabilidad a largo



a) Si se colocan juntos un material p y uno n forman una unión p-n



b) Un diodo con unión p-n con polarización hacia adelante conduce la corriente



c) Un diodo con unión p-n no conduce cuando se aplica corriente reversa.

Figura 11

plazo con retropolarización digital adecuada de manera que el mismo sistema se pueda cambiar fácilmente de un análisis espectral en un intervalo de energía amplio, a uno más detallado de alta resolución en una banda de energías más pequeña; d) se requiere normalmente una fuente patrón para calibración por energía y por eficiencia en el intervalo de energías de la muestra que se va a analizar, y con una actividad semejante a la esperada en la muestra; e) finalmente, se utilizan materiales trazadores (de preferencia radionúclidos no producidos en un reactor) para determinar el rendimiento químico del proceso de separación, sobre todo a niveles de radiactividad ambiental.

Detectores usados en espectrometría alfa.- Las características más importantes que debe cumplir un detector para espectrometría alfa son:

1) para que el pulso de salida se pueda tomar como una medida directa de la energía de la partícula alfa. ésta debe ser proporcional exactamente al número de pares de iones producidos en el evento de ionización inicial, y la cantidad de energía que pierde la partícula en promedio para producir un par de iones debe permanecer constante en el intervalo de la trayectoria. Los detectores que satisfacen estas condiciones incluyen a los contadores proporcionales, detectores de centelleo, cámaras de ionización de rejilla-Frisch y detectores de barrera de superficie de oro silicio.

Es deseable que el detector tenga un poder de resolución y una eficiencia de detección altos, en especial cuando se cuentan depósitos de actividad baja. El fondo del detector debe ser bajo

en comparación con la actividad que se va a medir.

Los detectores que cumplen los requisitos más importantes son las cámaras de ionización de rejilla y los detectores de barrera de superficie, éstos se consideran complementarios y entre ellos pueden cubrir la mayoría de las aplicaciones.

Detectores de barrera de superficie de silicio-oro.

La mayoría de las mediciones en espectrometría alfa se hacen con este tipo de detectores debido a sus propiedades de baja sensibilidad a la radiación gamma, buena resolución (FWHM de 14 keV para partículas de 5 MeV), tamaño compacto y bajos requisitos de energía (se requieren 3.5 eV para crear un par electrón hueco). Sus principales desventajas son que para obtener una buena eficiencia en fuentes con actividad baja es necesario que ésta se encuentre muy cerca del detector lo cual no permite que se obtenga una buena resolución, son sensibles a la luz y su vida útil está limitada por daños al material de silicio debidos a radiación. Las superficies activas de estos detectores son sensibles a daños por aceite y grasa en el ambiente. Los sistemas de bombeo se deben trabajar con trampas frías y se deben mantener presiones de menos de 10 Pa (~ 0.1 torr) durante la medición.

En el caso de mediciones de muestras ambientales, es importante considerar que la contaminación de fondo aumenta con el uso y que normalmente no es posible descontaminar el detector, por lo que se requieren tomar precauciones especialmente cuando se hacen mediciones de emisores α naturales. La mayor parte de la contaminación de los detectores de estado sólido es ocasionada por emisores α hijos de las cadenas radiactivas naturales dando como

resultado que se implanten productos en la superficie del detector lo cual da origen a picos satélite. Se ha reportado (9) que es posible disminuir la contaminación por un factor de 10^3 con una pérdida de resolución de solamente 1 ó 2 keV dejando suficiente aire en la cámara de conteo para producir $12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de absorbedor entre la fuente y el detector y aplicando un potencial negativo de 6 volts a la placa fuente. El contaminante que causa daños más serios a largo plazo es el ^{210}Po debido quizás a su propia volatilización. Se puede disminuir esta posible contaminación por calentamiento de la placa fuente antes del conteo para volatilizar el ^{210}Po .

Algunas características a considerar en el análisis de actínidos por espectrometría alfa son las enunciadas a continuación:

Energías

La mayoría de los actínidos de interés emiten partículas α en la región de 3.95 MeV (^{232}Th) a 8.8 MeV (^{212}Po). No se ha encontrado una variación significativa en la eficiencia del detector en el intervalo de energías de 2.5-8.8 MeV, lo cual hace que la evaluación de los espectros α sea más simple que en el caso de los espectros gamma.

Resolución

La resolución de energía de un sistema de detección de espectrometría alfa se define como la anchura del pico a la mitad del máximo (FWHM) dividida por el centroide del pico H_0 . Esta propiedad es una medida del grado en que las partículas monoenergéticas producen alturas de pulsos de un solo valor (5).

En un sistema de espectrometría alfa la dispersión del pico de

energía es una medida de la resolución.

La resolución en energía mejora al aumentar la polarización del detector lo cual está especificado individualmente para cada detector. La evaluación de la resolución en energía (FWHM) de los picos no es simple debido a que la mayoría de las partículas α no son emitidas a un solo nivel de energía, por tanto, en general hay dos energías de partículas α que no se pueden resolver (10). Algunas veces, las características del detector se dan como la FWHM del pico de $^{239+240}\text{Pu}$ registrado a una distancia fuente a detector igual a 1.5 veces el diámetro del detector. Para los sistemas de espectrometría α con detectores de barrera de superficie la resolución en energía depende del núclido al cual está relacionado; se puede mejorar la resolución si se incrementa la distancia de la fuente al detector debido a condiciones geométricas, pero en el caso de mediciones de bajo nivel en general, se trata de que la distancia fuente a detector sea más pequeña para obtener una razón de conteo mayor.

Calibración por energía

La calibración por energía de un sistema de espectrometría alfa se efectúa obteniendo el espectro de una fuente de referencia la cual contiene radionúclidos en la región de energía de interés. De esta manera se obtiene una ecuación que relaciona la energía con el número de canal:

$$E = m C + b \quad (3)$$

donde:

E = energía en MeV

C = canal

m = pendiente de la recta

b = ordenada al origen

Con esta ecuación se pueden identificar las energías en el espectro que corresponden a los radionúclidos. Ya que por lo general son necesarios tiempos de conteo muy largos, es importante que el sistema sea estable en calibración por energía. Uno de los factores que influyen es la temperatura por lo que es deseable que el cuarto de conteo tenga un control de temperatura (el aumento en temperatura tiende a desplazar los picos a números de canal más bajos).

Fondo

El fondo de un detector de barrera de superficie en general es bajo, sin embargo, el uso da como resultado que lleguen a estar contaminados, por ejemplo con ^{210}Po o por núcleos de retroceso como el ^{224}Ra proveniente del ^{228}Th . En la práctica al hacer la evaluación del espectro, se resta el conteo de fondo del de la muestra. También es importante corregir por traslape de picos de energía más alta.

Autoabsorción en la fuente y dispersión de energía

Los detectores de barrera de superficie tienen un espesor de ventana de aproximadamente $40 \mu\text{g} / \text{cm}^2$ equivalente a $2 \mu\text{m}$. El valor promedio del poder de frenamiento dE/dx para partículas con una energía de 5 MeV es de aproximadamente $150 \text{keV} / \mu\text{m}$ en sólidos.

Cuando no se obtiene una fuente delgada, las partículas α pierden energía antes de poder llegar al detector. Se pueden presentar dos efectos:

1) las partículas α provenientes de una fuente de depósito grueso y distribución de actividad homogénea muestran dispersión en energía y también pérdida de energía.

2) el espesor del depósito puede variar en el área de la fuente. Estos dos efectos ocasionan deformación y ensanchamiento de los picos, lo cual hace que la evaluación del espectro no sea confiable.

Centelleo líquido

Uno de los métodos más útiles para la detección de la radiación es el de centelleo, basado en la propiedad que tienen algunos materiales de emitir un centelleo de luz cuando interacciona con ellos la radiación ionizante.

Las propiedades deseables de un material de centelleo son: 1) convertir la energía cinética de las partículas cargadas en luz detectable con una eficiencia alta; 2) la conversión debe ser lineal, es decir, la intensidad de la luz debe ser proporcional a la energía depositada en un intervalo lo más amplio posible; 3) debe ser transparente a la longitud de onda de su propia emisión para permitir una buena recolección de luz; 4) el tiempo de decaimiento de la luminiscencia inducida debe ser corto para generar pulsos de señal rápida; 5) debe ser de buena calidad óptica y en tamaño grande; 6) su índice de refracción debe ser cercano al del vidrio para permitir un acoplamiento eficiente de la luz del centelleo a un tubo fotomultiplicador.

Se conocen diversos materiales que cumplen con la mayoría de las propiedades mencionadas entre los cuales se pueden incluir a los cristales de haluros alcalinos inorgánicos, los líquidos orgánicos

y los plásticos. Los cristales inorgánicos tienen una mejor emisión de luz y linealidad por lo que se utilizan más para espectrometría gamma, mientras que los materiales orgánicos tienen una respuesta más rápida y en consecuencia se aplican más para la detección de partículas beta y neutrones rápidos (5).

Un centelleador líquido es una solución orgánica constituida por un disolvente orgánico, uno o más solutos de centelleo orgánicos y en algunas ocasiones, un detergente que permita incorporar la muestra generalmente acuosa. La detección de la radiación nuclear en una solución orgánica depende de la producción de moléculas de disolvente excitadas, el cual pueda transferir eficientemente la energía a un soluto, el cual a su vez emitirá fotones, cuyo número dependerá por tanto, del número de moléculas excitadas por la partícula ionizante. La energía de los fotones es característica del soluto particular y de sus niveles excitados de energía electrónica y en general, la propiedad de luminiscencia está asociada con las moléculas orgánicas conjugadas, es decir, aquellas que tienen electrones π deslocalizados.

En la figura 12 se muestra el diagrama de niveles energéticos de la estructura π y los diversos procesos que pueden ocurrir cuando una molécula orgánica es excitada.

Para las moléculas de interés como centelleadores orgánicos la diferencia de energía entre los estados singulete S_1 y S_0 es de 3 ó 4 eV y es un poco más pequeña entre los niveles de energía más altos. También se presentan los niveles vibracionales con un espaciamiento del orden de 0.15 eV.

El proceso responsable de la emisión rápida de radiación luminosa

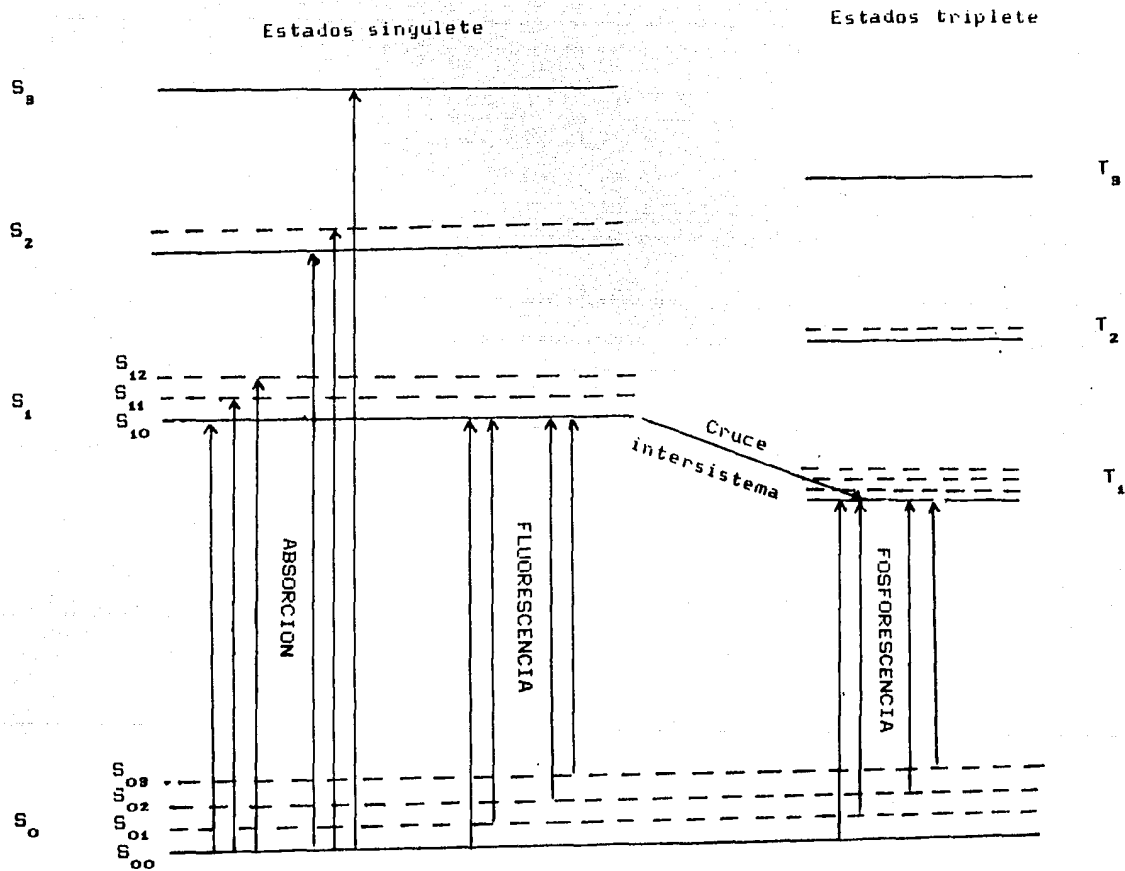


Figura 12.- Niveles de energía de una molécula orgánica con estructura de electrones π (13)

se llama fluorescencia y tiene una duración de 10^{-15} a 10^{-9} seg. Este fenómeno ocurre frecuentemente entre el primer estado excitado singulete (S_{10}) y el estado basal de la molécula (S_{00}), la cual corresponde a la máxima energía de un fotón que puede ser emitido por la molécula excitada; la emisión no es monoenergética ya que las energías de los fotones cubren una banda muy amplia y que se presenta en forma de un espectro de fluorescencia, el cual refleja la probabilidad de transición entre S_{10} y los niveles vibracionales del estado basal de la molécula (11). La mayoría de los solutos centelleadores orgánicos tienen espectros de fluorescencia con varios picos de intensidad fluorescente como el que se muestra en la figura 13 (12).

Otro proceso que puede ocurrir es el de fosforescencia, con una duración de 10^{-5} a 10^{-3} seg, el cual involucra un cambio de spin, por lo que se llama transición prohibida y corresponde a una transición entre el estado triplete al estado basal; la formación del estado triplete se presenta por un proceso de cruce intersistema entre los estados excitados singulete y triplete de la molécula. Sin embargo, en medios líquidos la emisión desde un estado triplete al estado basal no se observa. Debido a que la duración de un estado triplete es larga, la energía se pierde mediante procesos de extinción o del tipo triplete-triplete (5).

A partir del estado triplete la molécula puede pasar a un estado singulete y decaer desde ahí al estado basal, lo cual da origen al fenómeno de fluorescencia retardada.

Finalmente, existen procesos de desexcitación que no conducen a la emisión de fluorescencia, en los que la energía se pierde en forma

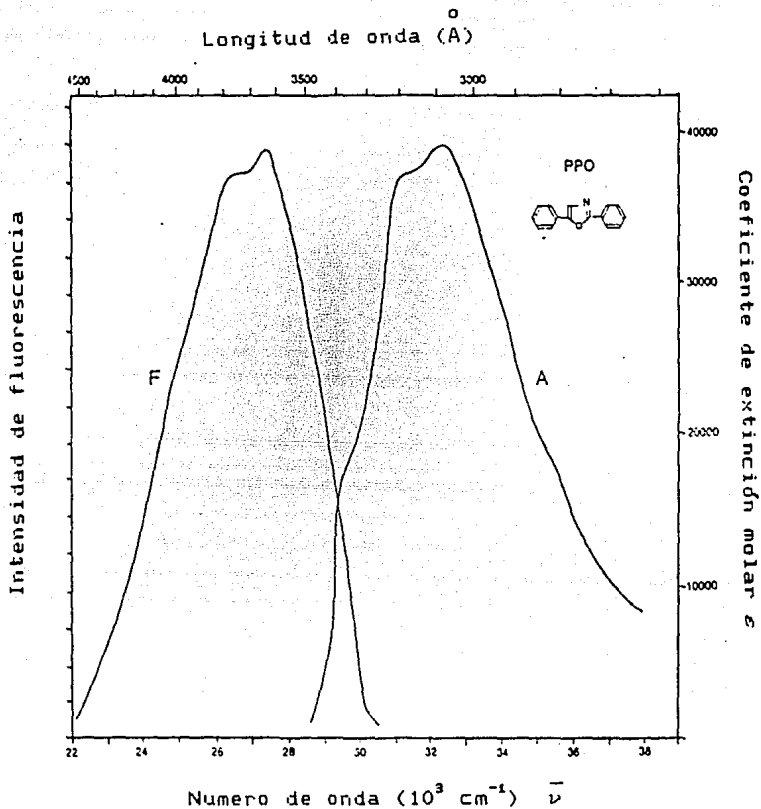


Figura 13.- Espectro del PPO (2,5 difenil oxazol) (11)

A = Absorción

F = Fluorescencia

de calor. Tales procesos no radiativos están agrupados por el término extinción y con frecuencia son el resultado de transferencia de energía del soluto a moléculas de impurezas del centelleador orgánico. Uno de los casos más comunes de agentes de extinción es el oxígeno disuelto en el líquido de centelleo.

En algunas ocasiones, se agrega un tercer componente a la solución de centelleo cuya función es absorber la luz producida por el soluto primario y reemitirla a una longitud de onda mayor, de manera que su espectro de fluorescencia sea más cercano a la sensibilidad de un tubo fotomultiplicador. En este tipo de mezclas binarias y terciarias son muy importantes los procesos de transferencia de energía de molécula a molécula.

La técnica de centelleo líquido se utiliza principalmente para la determinación de radionúclidos de energía baja que no es posible analizar fácilmente mediante otros métodos, tales como el H-3 y C-14.

Eficiencia de conteo

Una característica importante de esta técnica es que la muestra está directamente en contacto con el detector por lo cual la eficiencia de detección es muy alta en relación con otras técnicas. Esto es de interés particularmente en el análisis de radionúclidos emisores α y durante los últimos años se han desarrollado procedimientos especialmente para la determinación de actínidos, los cuales involucran la extracción con disolventes y el conteo en un sistema con un solo tubo fotomultiplicador, empleando técnicas electrónicas de discriminación por forma de pulsos. En la práctica se ha informado de eficiencias de conteo

cercanas al 100% (14).

No obstante, la técnica de centelleo líquido utilizada tal como se presenta en este trabajo tiene la limitación de no proporcionar información acerca de la actividad de cada isótopo del elemento de interés, y por tanto sólo debe usarse cuando se requiere determinar la actividad total del elemento.

III SEPARACION DE ACTINIDOS POR METODOS RADIOQUIMICOS

Debido a que en una misma muestra se pueden encontrar varios emisores alfa con energías muy cercanas, es necesario separar los actínidos mediante procedimientos radioquímicos, especialmente de los elementos transuránidos (15). Las determinaciones de actínidos en muestras ambientales involucran diversos problemas tales como interferencias en energía, procedimientos radioquímicos muy largos y problemas con determinaciones del rendimiento (10, 21). Se han reportado en la literatura diversos procedimientos para la determinación de actínidos en muestras ambientales, éstos en general, involucran una descomposición total de la muestra mediante lixiviación y disolución, un ajuste de valencia, una o más separaciones selectivas empleando resinas de intercambio iónico o por extracción con disolventes y un proceso de preparación de la fuente alfa, casi siempre por electrodeposición (16, 17). Generalmente se agrega al inicio del proceso un trazador que se utilizará para determinar el rendimiento radioquímico.

Trazadores

La cantidad de trazador a ser usada depende de la actividad que se espera encontrar en la muestra (17) y debe ser igual o mayor que la del radionúclido a ser determinado, de manera que la incertidumbre estadística en la determinación del rendimiento no sea mayor que la del radionúclido en la muestra (18); en general se utilizan hasta 100 dpm del trazador emisor alfa.

Para la determinación de plutonio, el trazador más ampliamente usado es el ²³⁶Pu por razones de disponibilidad, éste decae a

^{232}U , de manera que se producen todos los productos de decaimiento del ^{232}Th . El ^{242}Pu también es un buen trazador, con la ventaja de que tiene una vida media más larga que el ^{236}Pu , y que decae a ^{238}U , por lo que presenta menos problemas de contaminación por radionúclidos de retroceso en el detector y además no requiere purificación por crecimiento de sus hijos debido a su vida media más larga (16).

El ^{232}U es quizás el mejor trazador para los isótopos del uranio pero tiene el problema de decaimiento a ^{228}Th e hijos.

Para la determinación de torio, se utilizan el ^{234}Th y ^{229}Th (10, 18). Se emplean el ^{231}Pa y ^{233}Pa como trazadores del protactinio, el ^{237}Np y ^{239}Np (emisor β , γ) para el neptunio, el ^{242}Am para americio y el ^{244}Cm para curio (18).

Los dos procedimientos para la determinación de plutonio más ampliamente usados involucran ya sea la lixiviación selectiva de plutonio con ácidos nítrico y/o clorhídrico, o una descomposición más completa con ácido fluorhídrico, seguidas ambas por una purificación mediante resinas de intercambio aniónico. El procedimiento más efectivo y altamente desarrollado, emplea la descomposición total por fusiones con fluoruro y piro sulfato de potasio y a continuación una separación del plutonio con sulfato de bario y extracciones líquido-líquido. Este procedimiento tiene la ventaja de que se pueden determinar simultáneamente todos los demás radionúclidos emisores alfa del Ra al Cf con rendimientos consistentes de cada uno de alrededor del 95 % (16). Un procedimiento para la determinación del uranio y los elementos transuránicos es el basado en la precipitación con sulfato de

bario de los elementos como iones ter o tetravalentes. Se puede contar directamente el precipitado o efectuar una separación de cada uno mediante oxidaciones selectivas (19). Sin embargo, la separación y conteo de los actínidos como grupo tiene la desventaja de que se pueden presentar interferencias tales como la del ^{238}Pu y ^{241}Am , ^{234}U — ^{237}Np , ^{231}Pa — ^{242}Pu los cuales por tener energías similares no se pueden evaluar fácilmente en el espectro alfa (20). También se ha descrito la determinación de estos elementos mediante la coprecipitación como oxalatos, con fluoruro de lantano, con fluoruro de neodimio (21) y con fosfato de bismuto (22, 23). En uno de tales procedimientos (24), se describe la determinación de plutonio, americio y curio siguiendo una secuencia de reducción-oxidación para ajustar el estado de valencia del Pu a (IV). Un procedimiento más simple es el que involucra la coprecipitación con Fe^{3+} y continúa con una separación a partir de medios nítrico y clorhídrico en una resina de intercambio aniónica. El torio, americio y curio no se retienen en la resina y se obtienen posteriormente mediante otra separación en una resina aniónica. La separación del hierro y uranio se lleva a cabo usando una elución con ácido nítrico. El plutonio se elimina de la resina con ácido clorhídrico (25). Se ha encontrado, (26) que los elementos transplutónicos en medios clorhídrico y nítrico son adsorbidos solo ligeramente en las resinas aniónicas pero la presencia de metanol aumenta el intercambio aniónico de estos elementos, especialmente en medio sulfúrico. Esta es la base de un procedimiento desarrollado para la determinación de americio y curio, el cual también permite el análisis secuencial de

plutonio; sin embargo, normalmente no se requiere la separación de americio y curio debido a que las energías de los radionúclidos no son cercanas, por lo que ambos se determinan en el mismo espectro. Otro método es el de coprecipitación con Fe^{3+} , seguida por una separación por intercambio aniónico en la cual el fierro y otros elementos presentes no se retienen en la resina, el torio se elimina eluyéndolo con HCl 12 M y el plutonio se obtiene reduciéndolo al estado de oxidación $3+$ utilizando yoduro (27).

Proceso de depositación electroquímica.

La espectrometría alfa de alta resolución requiere la obtención de un depósito muy delgado y uniforme de los elementos. Se han usado cuatro técnicas básicas de depositación: evaporación al vacío, electrodispersión, pintado o grabado con un disolvente volátil, y la depositación electroquímica, siendo ésta última la más empleada. Los métodos de depositación electroquímica están basados en la depositación catódica de los óxidos hidratados de actínidos, ya sea a partir de un medio alcalino o de medios ligeramente ácidos (nitríco, clorhídrico, perclórico o sulfúrico) con o sin la adición de ácido oxálico, y conteniendo cantidades variables de sales de amonio o alcalinas. Los electrolitos que se han utilizado incluyen: $\text{KOH-K}_2\text{CO}_3$, formiato de amonio, $\text{NH}_4\text{Cl-HCl}$, NH_4Cl y NH_4I , $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, isopropanol y dimetilsulfóxido. Los electrolitos a base de cloruros tienen el problema de que se desprende cloro, el cual ataca al platino y al cátodo de acero inoxidable durante la depositación electroquímica y requiere el uso de un sistema de ventilación local; el platino y fierro desprendidos de los electrodos se depositan en la plancheta y

ocasionan un espectro degradado. El oxalato se ha usado para suprimir la depositación electroquímica del fierro, pero también inhibe la depositación de Pu y Am. Se ha propuesto una técnica que permite la eliminación de cloruros mediante humos sulfúricos y la preparación posterior del electrolito por ajuste de la solución a pH 2 con amoniaco (28). La eliminación de cloruros con H_2SO_4 o por evaporación a sequedad en presencia de $NaHSO_4$ tiene la ventaja de que se evita la hidrólisis de los actínidos en esta etapa. La corriente óptima encontrada es de 1-1.2 Amp. En otro trabajo (29) se sugiere emplear $NaHSO_4$ como electrolito, agregándolo antes de la eliminación de humos sulfúricos lo cual evita que los actínidos se sobrecalienten sobre el vaso; los actínidos se quedan en la sal del ácido hasta casi sequedad y al agregar agua para disolver estas sales, el pH de la solución es lo suficientemente bajo para evitar la hidrólisis del actínido. Como solución reguladora a pH 1.5-2.5, se usa Na_2SO_4 el cual también es un excelente electrolito que disminuye la resistencia de la celda.

IV PARTE EXPERIMENTAL

1) ANALISIS POR ESPECTROMETRIA ALFA

El análisis de actínidos por espectrometría alfa se efectuó en muestras de 20 litros de agua, obteniendo una plancheta con el electrodepósito de cada una de las fracciones correspondientes a los elementos. El método está basado en la coprecipitación de los elementos con $\text{Fe}(\text{OH})_3$, seguida de una separación en una columna de intercambio iónico, y la preparación de un depósito electroquímico para su conteo posterior mediante un sistema de espectrometría alfa.

La purificación del trazador de ^{232}U para eliminar al torio y sus hijos, se llevó a cabo con base en el procedimiento descrito en la ref.17 para los casos en que se pueden tolerar cantidades pequeñas de sulfatos. En la solución del trazador, se eliminan todos los descendientes radiactivos del ^{232}U sin cambiar la concentración del ^{232}U ; también se eliminan de la misma el protactinio y los elementos transuránidos.

El trazador de ^{239}Pu no requiere purificación y se utilizó directamente.

A continuación se describe el procedimiento seguido:

1.- Se tomó una muestra de 20 litros en un recipiente forrado en su parte interior con plástico y conteniendo una barra de agitación magnética.

2.- Se adicionaron 5 ml de HNO_3 concentrado por cada litro de muestra (100 ml).

3.- Se agregaron los trazadores:

^{232}U : se tomaron 0.5 ml de solución que corresponden a 4.06 dpm

de ^{232}U

^{239}Pu : se tomaron 0.1 ml de solución que equivalen a 5.97 dpm de ^{239}Pu .

4.- Se agregaron 4 ml de una solución de cloruro férrico (50 mg/ml). Se agitó durante 3 horas.

5.- Se agregó hidróxido de amonio hasta tener un pH de 9.0 (aproximadamente 125 ml) y se agitó durante 2 horas.

6.- Se dejó asentar el precipitado durante la noche

7.- Se eliminó el líquido sobrenadante mediante el uso de un sifón, cuidando que no se perdiera el precipitado.

Los siguientes procesos se llevaron a cabo dentro de la campana de extracción:

8.- Se filtró la fracción restante empleando papel Whatman #1.

9.- Se disolvió el precipitado con HCl 6M.

10.- Se evaporó casi a sequedad.

11.- Se agregó H_2O_2 suficiente para mojar el precipitado obtenido.

12.- Se evaporó de nuevo casi a sequedad.

13.- Se agregaron 20 ml de HCl 6M para disolver las sales.

14.- En caso de presencia de residuo, se trató como sigue:

- se transfirió a un vaso de teflón

- se agregaron 10 ml de HF al 48% y 5 ml de HNO_3 16 M

- se evaporó casi a sequedad

- se mojó el residuo con H_2O_2

- se evaporó casi a sequedad

- se agregaron 10 ml de HCl 16 M

- se evaporó casi a sequedad

- se agregaron 5 ml de HCl 6 M y una gota de H_2O_2

- se calentó para disolver el residuo (60°C)
 - se agregó la solución a la columna (punto 20)
- 15.- Se adicionó HCl 12 M (20 ml) hasta tener una solución 9 M
- 16.- Se agregó una gota de H_2O_2 al 30 % por cada 10 ml de solución 9 M.
- 17.- Se calentó durante 1 hora ($80-90^{\circ}\text{C}$) cubriendo el vaso con un vidrio de reloj.
- 18.- Se dejó enfriar la solución hasta temperatura ambiente (20 minutos).
- 19.- Preparación de la columna de intercambio aniónico:
- se eliminaron las partículas finas de la resina (Dowex 1-X2 50-100 mallas) mediante suspensión y decantación repetidas
 - se agregó un volumen equivalente al 10 % de la resina, de HCl 12 M (2 ml)
 - se transfirieron a la columna 20 ml de resina
 - se agregó sílica gel (polvo) en HCl 1.2 M para tener aproximadamente 1.5 cm en la columna
 - se eluyó con 20 ml de HCl 12 M
 - se eluyó con 250 ml de HCl 1.2 y se ajustó el flujo a 6 ml/min.
- 20.- Inmediatamente antes de usar la columna, se eluyó con 100 ml de HCl M conteniendo una gota de H_2O_2 .
- 21.- Se vació la muestra en la columna, recolectando la fracción eluyente.
- 22.- Se lavó con 50 ml de HCl 9 M y se agregó a la fracción eluida en el paso anterior. Esta fracción contiene a los elementos torio, americio y curio, los cuales se separaron posteriormente (puntos

27 al 31).

23.- Se eluyó con 50 ml de HNO_3 7.2 M. Esta fracción corresponde al fierro.

24.- Se eluyó con 100 ml de HNO_3 7.2 M. La fracción resultante contiene al uranio.

25.- Se lavó la resina con 5 ml de HCl 1.2 M.

26.- Se eluyó con 50 ml de HCl 1.2 M conteniendo 1 ml de H_2O_2 . Esta fracción corresponde al plutonio.

27.- La fracción que contiene al torio, americio y curio se hizo pasar por una columna acondicionada previamente como sigue:

- se eliminaron las partículas finas de la resina (Dowex 1-X2 50-100 mallas) mediante suspensión y decantación repetidas.

- se agregaron 2 ml de HCl 12 M

- se transfirió la resina a la columna

- se eluyó con 20 ml de HCl 12 M

- se eluyó con 100 ml de HNO_3 7.2 M

28.- Se vació la fracción que contiene al torio, americio y curio en la columna, recolectando el eluato.

29.- Se eluyó con 50 ml de HNO_3 7.2 M agregando a la fracción del punto 27 (fracción conteniendo americio y curio).

30.- Se eluyó la columna con 50 ml de HCl 9 M. Se recolectó esta fracción la cual contiene al torio.

31.- La purificación de la fracción de torio se llevó a cabo empleando extracción con disolventes mediante el procedimiento siguiente:

- se evaporó casi a sequedad la fracción de torio

- se disolvió en 50 ml de HNO_3 8 M y se vertió en un embudo de separación
- se agregaron 20 ml de TBP (fosfato de tri n-butilo). Se agitó durante unos minutos y se dejaron separar las fases
- se colectó la fase acuosa en un embudo de separación
- se repitió la extracción con TBP
- se agregaron 15 ml de xileno y 20 ml de HCl 0.075 M. Se agitó y se dejaron separar las dos fases. Se recolectó la fase acuosa

32.- Se evaporó casi a sequedad la fracción de torio

Preparación de muestras para conteo por espectrometría alfa

A cada una de las fracciones recolectadas se le dió el siguiente tratamiento:

- 1.- Se evaporó la muestra casi a sequedad en un vaso de teflón.
- 2.- Se disolvió en la cantidad mínima de HNO_3 y se transfirió a un vaso de 5 ml.
- 3.- Se agregaron 0.5 ml de H_2SO_4 concentrado y se evaporó hasta la aparición de vapores sulfúricos.
- 4.- Preacondicionamiento de la celda de depositación electroquímica:
 - i) se enjuagaron todos los elementos con agua destilada
 - ii) se colocó la plancheta dentro de la celda (figura 14)
 - iii) se verificó que no hubiera fugas llenando la celda con agua destilada
- 5.- Se agregó H_2SO_4 al 1 % e indicador azul de timol. Se burbujeó NH_3 hasta el cambio de coloración a rosa salmón.
- 6.- Se transfirió la muestra a la celda de depositación

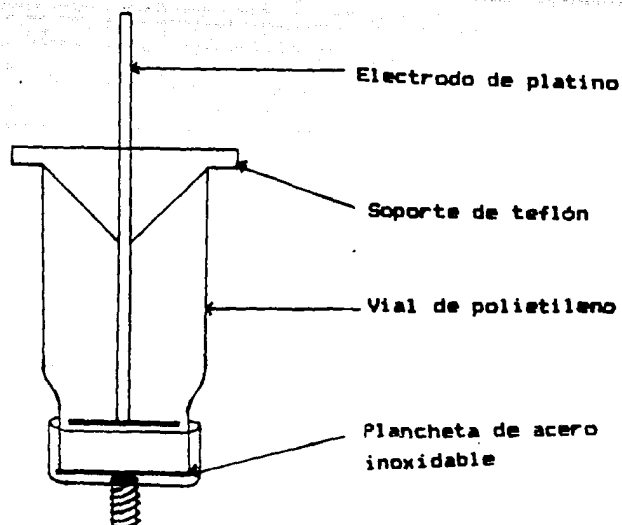


Figura 14.- Diagrama de la celda de electrólisis

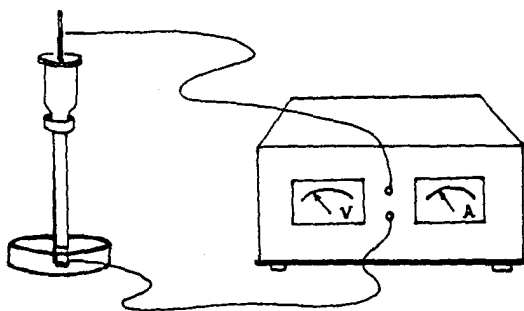


Figura 15.- Diagrama del proceso de deposición electroquímica.

electroquímica. Se ajustó el pH a 2.5-2.7 con NH_3 verificando mediante el cambio de coloración del indicador a rosa salmón.

7.- Se colocó el electrodo de platino en la celda y se conectó a la fuente de voltaje. (figura 15)

8.- Se efectuó la depositación electroquímica 1 Amp durante 2 horas, al final de las cuales se agregaron 10 ml de NH_4OH 1.5 M. Se continuó la depositación electroquímica 1 minuto más y se desconectó la fuente. Se guardó la solución en un vaso.

9.- Se lavó la plancheta con NH_4NO_3 1 % en NH_4OH 1 M y luego con etanol conteniendo 4 gotas de NH_4OH . Se secó sobre una parrilla de calentamiento.

Conteo de las planchetas en el sistema de espectrometría alfa

El sistema de espectrometría alfa utilizado el cual se representa en el diagrama de bloques de la figura 16 consta de:

- 1.- Un detector de barrera de superficie oro-silicio dentro de una cámara la cual puede cerrarse herméticamente y que está conectada a una compresora para hacer vacío
- 2.- Una fuente de alto voltaje que alimenta al detector
- 3.- Un preamplificador cuya función es convertir la corriente proveniente del detector a voltaje, amplifica la señal linealmente, proporciona cerrado del circuito al diodo para minimizar la carga capacitiva del diodo y permite el emparejamiento de las impedancias.
- 4.- Un amplificador que amplifica la señal y le da forma
- 5.- Un amplificador polarizado que tiene como propósito permitir la expansión de una región de interés.
- 6.- Un analizador multicanal en el cual se presenta el espectro

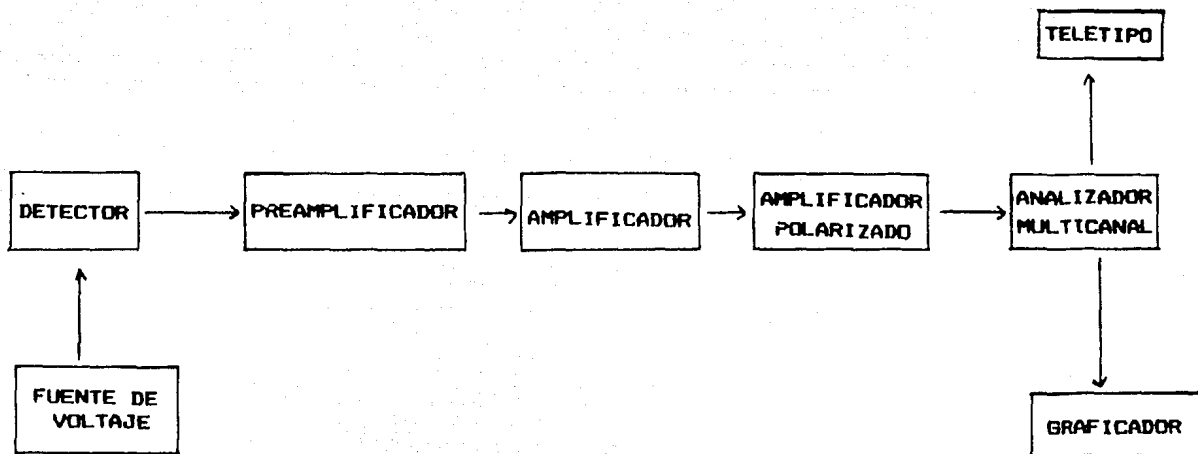


Figura 16.- Diagrama de bloques del sistema de Espectrometría Alfa utilizado.

7. - Un graficador

8. - Un teletipo

Las muestras fueron contadas en el sistema de espectrometría alfa, previamente calibrado por energía empleando una fuente que contiene ^{239}Pu (5.15 MeV), ^{241}Am (5.484 MeV) y ^{244}Cm (5.806 MeV).

ii) ANALISIS POR CENTELLEO LIQUIDO

La técnica de centelleo líquido tal como la que se emplea con un sistema comercial, no proporciona información sobre los radionúclidos que componen al elemento. Es por ello que se utiliza más bien para determinaciones como elemento total

En este contexto, se presenta la aplicación a la determinación de uranio natural en agua empleando el procedimiento de separación radioquímica del elemento, descrito anteriormente. Para probar la validez del procedimiento radioquímico y de la técnica de centelleo líquido, se efectuaron análisis en muestras de un litro marcadas con concentraciones de actividad conocidas de uranio natural. Se obtuvo el espectro de uranio natural empleando una solución patrón de la USEPA.

También se obtuvieron los espectros correspondientes a ^{232}U , ^{239}Pu , ^{241}Am y ^{230}Th .

La fracción resultante de la separación radioquímica se evaporó casi a sequedad en un vaso de teflón y se agregaron 5 ml de HNO_3 2N. La muestra se transfirió a un vial de polietileno y se agregaron 10 ml de solución de centelleo, la cual está constituida por:

7 g de PPO (2, 5 difenil oxazol)

1.5 g de bis MSB (1,4 bis (metil estiril) benceno)

364 ml de Triton N-101 (detergente)

1000 ml de p-Xileno

El conteo de las muestras se llevó a cabo seleccionando una ventana de conteo que corresponde al espectro del uranio natural.

El rendimiento radioquímico en este caso, se determinó haciendo el análisis de una muestra que contiene una cantidad conocida de una solución patrón del uranio natural.

DISCUSION DE RESULTADOS

Espectrometria alfa

Espectro de calibracion

La calibración por energía del sistema se efectuó con una fuente de ^{239}Pu , ^{241}Am y ^{244}Cm . Como ejemplo, se presenta un espectro de calibración con los picos de los tres radionúclidos.

Energía	Número de canal	Radionúclido
5.157	450	^{239}Pu
5.486	573	^{241}Am
5.806	685	^{244}Cm

La ecuación que relaciona la energía con el número de canal para este caso es:

$$E = 0.0027 \text{ MeV/Canal} + 3.911$$

Debido a que los espectros de las fracciones se obtuvieron en tiempos diferentes, las ecuaciones de calibración por energía son distintas en cada caso.

A partir del mismo espectro, se puede determinar la resolución del sistema, tomando el primer pico (^{239}Pu):

Del espectro, se tiene que la FWHM es de 26 canales, de donde se puede calcular la energía que corresponde a esta FWHM:

$$E = m \times C$$

siendo m la pendiente de la recta y C el número de canales (FWHM):

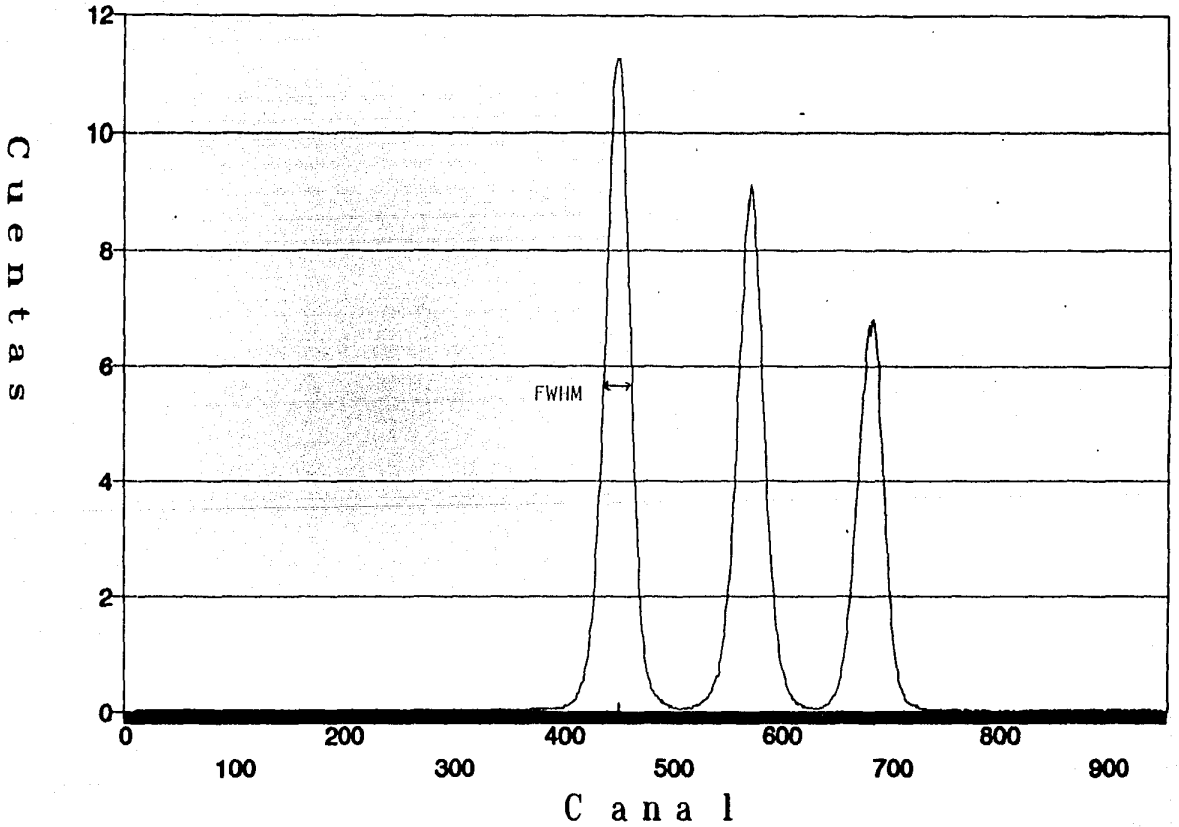
$$\Delta E = 2.7 \text{ keV/canal} \times 26 \text{ canales} = 70.2 \text{ keV}$$

La resolución está dada por:

$$R = \frac{\Delta E}{E} = \frac{70.2 \times 100}{5157} = 1.36 \%$$

Espectro de calibración

Espectrometría alfa



Trazadores

Espectros de cada fracción

Para probar el procedimiento propuesto se efectuó el análisis de una muestra conteniendo únicamente los trazadores de ^{232}U (purificado) y ^{239}Pu , obteniéndose los espectros correspondientes.

Espectro de la fracción de uranio

En base a la calibración por energía:

$$E = 0.00508 \text{ MeV/canal} + 3.783$$

se identificó el pico del trazador ^{232}U :

Canal	Energía (MeV)	Radionúclido
300	5.309	^{232}U

Esto dió una indicación de que el procedimiento de purificación del trazador de ^{232}U y la separación radioquímica es capaz de proporcionar un espectro sin interferencias del ^{232}Th y sus descendientes.

Espectro de la fracción de plutonio

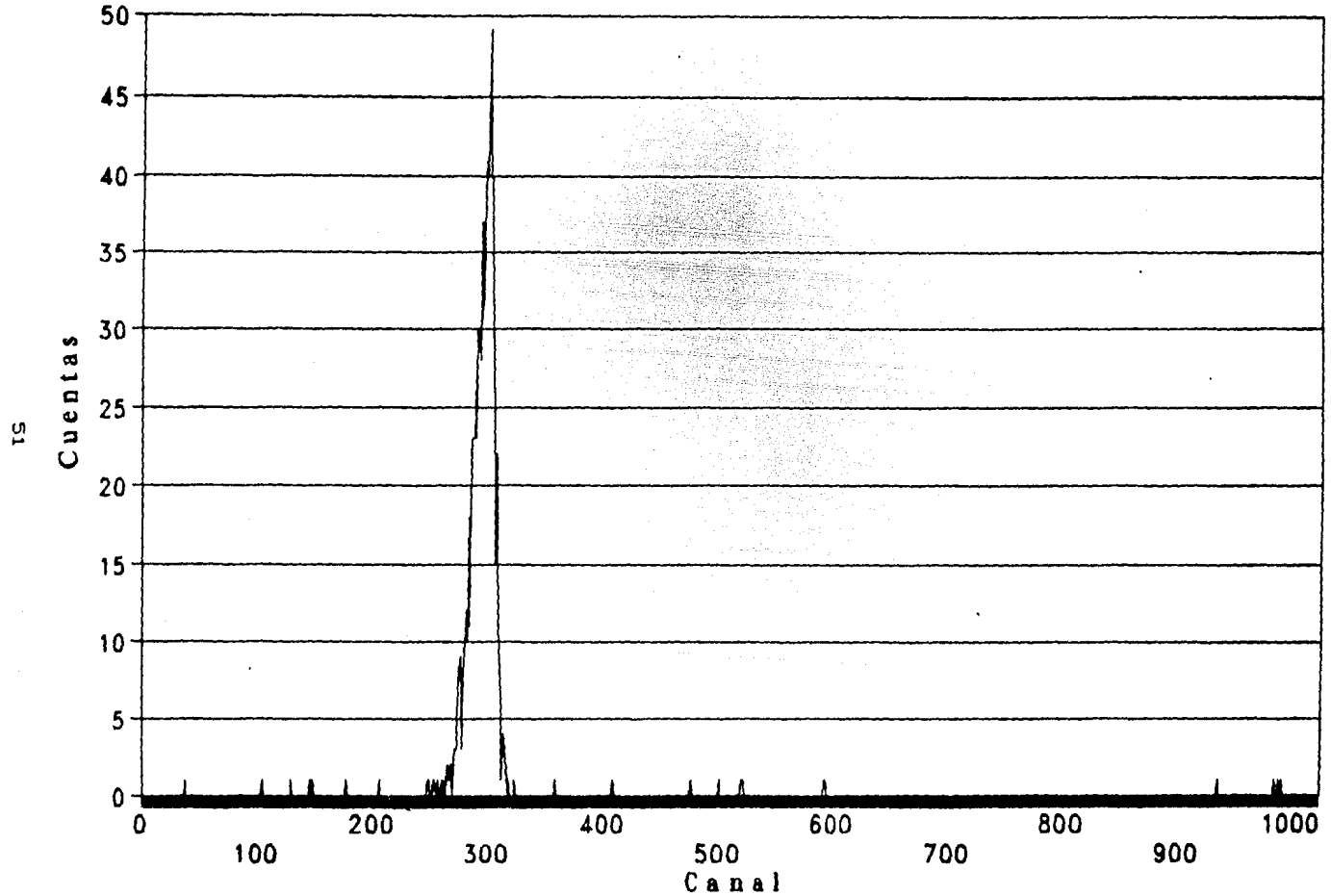
El espectro de la fracción de plutonio presentó tres picos, los cuales fueron identificados, de acuerdo con la calibración por energía correspondiente:

$$E = 0.0022 \text{ MeV/canal} + 3.852$$

como los siguientes radionúclidos:

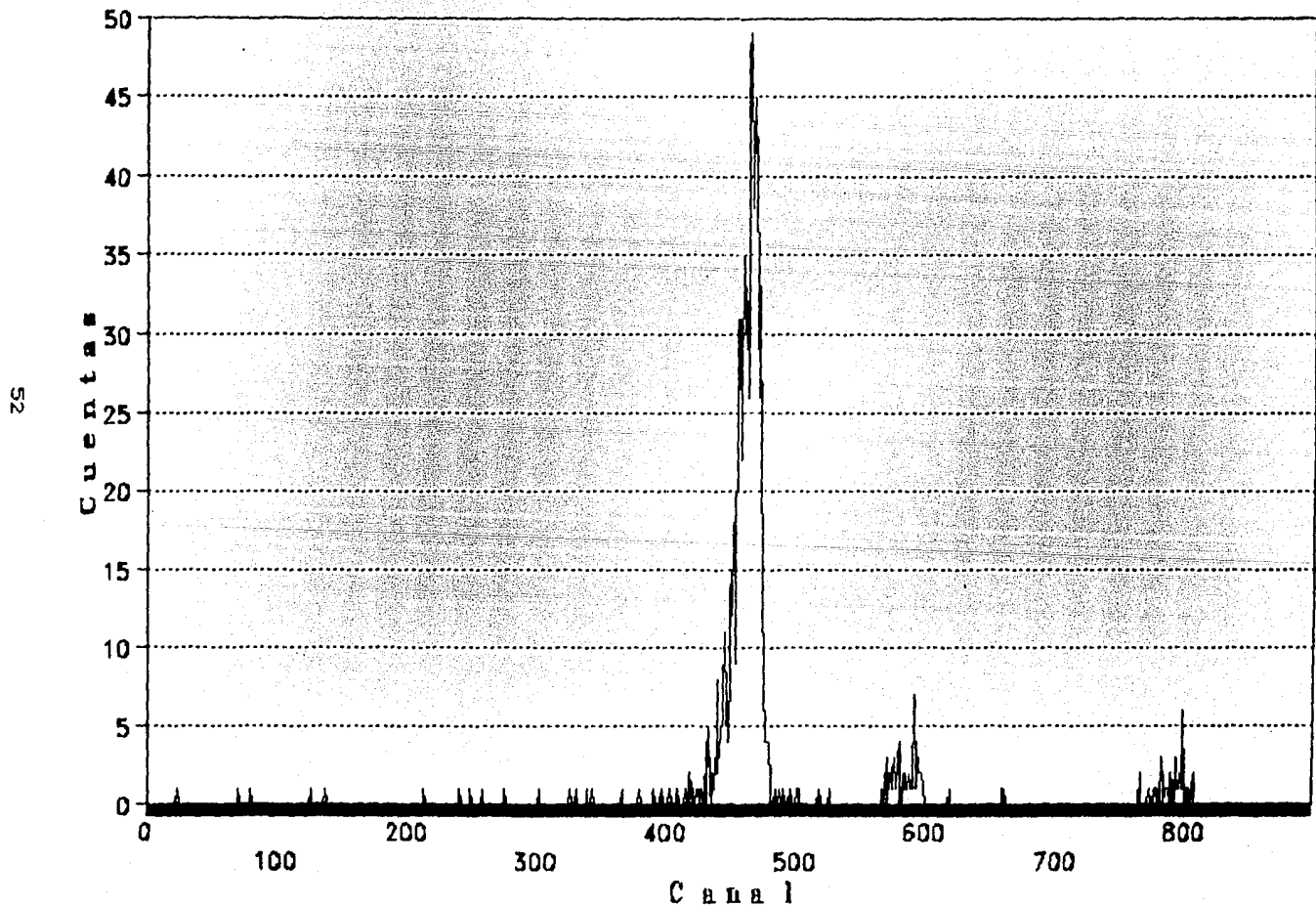
Canal	Energía (MeV)	Radionúclido
463	5.139	^{239}Pu
590	5.492	^{238}Pu
796	6.064	^{212}Bi

Fraccion de uranio (U - 232)



Fracción de plutonio

Espectrometría alfa



El ^{238}Pu se encuentra como impureza radionuclídica, producido posiblemente junto con el ^{239}Pu en el reactor. El otro radionuclido identificado, el ^{212}Bi , es un descendiente del ^{232}U y apareció en todos los espectros por lo que se cree que no se separa durante la purificación del trazador ni mediante el procedimiento radioquímico. Sin embargo, para propósitos de análisis del plutonio no interfiere porque su energía es más alta que los radionuclidos de interés.

Un aspecto a considerar es que de los dos trazadores posibles para el análisis de plutonio, el que presentaría menos problemas de interferencia es el ^{242}Pu .

Espectro de la fracción de torio

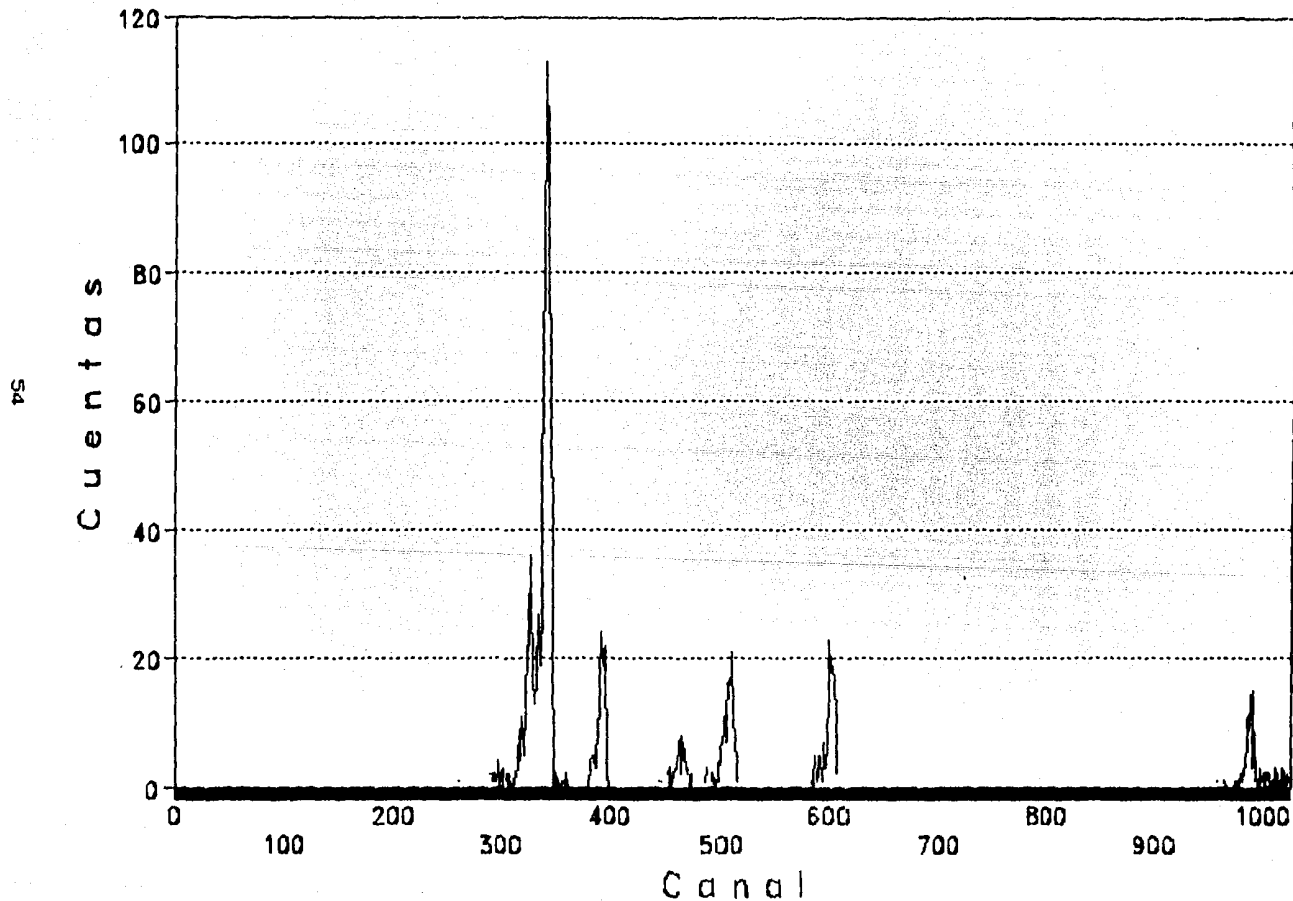
La obtención de la fracción de torio, se efectuó mediante el procedimiento radioquímico utilizando el trazador de ^{232}U sin purificar, es decir conteniendo al ^{228}Th en equilibrio y con sus descendientes. En el espectro resultante se observan los picos correspondientes, identificados de acuerdo con la calibración respectiva:

$$E = 0.0051 \text{ MeV/canal} + 3.66$$

Canal	Energía (MeV)	Radionuclido
340	5.418	^{228}Th
391	5.68	^{224}Ra
462	6.046	^{212}Bi
509	6.288	^{220}Rn
601	6.762	^{214}Po
988	8.755	^{212}Po

Fraccion de torio (Th-228)

Espectrometria alfa



De los datos anteriores se observa que no hubo una separación completa del torio y sus radionúclidos hijos, por lo que sería conveniente efectuar una segunda separación mediante extracción con TBP y Xileno.

Determinación de radionúclidos de uranio

Siendo el trazador de uranio el único que no dió interferencias, se llevó a cabo el análisis de una muestra conteniendo algunos radionúclidos de ese elemento. El espectro de la muestra de uranio presenta los picos resultantes.

La calibración por energía proporcionó la siguiente ecuación:

$$E = 0.0027 \text{ MeV/canal} + 3.86$$

Canal	Energía (MeV)	Radionúclido
119	4.196	²³⁸ U
182	4.370	²³⁵ U
327	4.771	²³⁴ U
524	5.315	²³² U
799	6.074	²¹² Bi

De nuevo, se presentó el pico que fue asignado al ²¹²Bi, el cual no presenta interferencia para la determinación cualitativa ni cuantitativa.

Para la evaluación cuantitativa, se calculó el rendimiento (R) del trazador:

$$R (\%) = \frac{c \times 100}{e \times t \times dps}$$

donde:

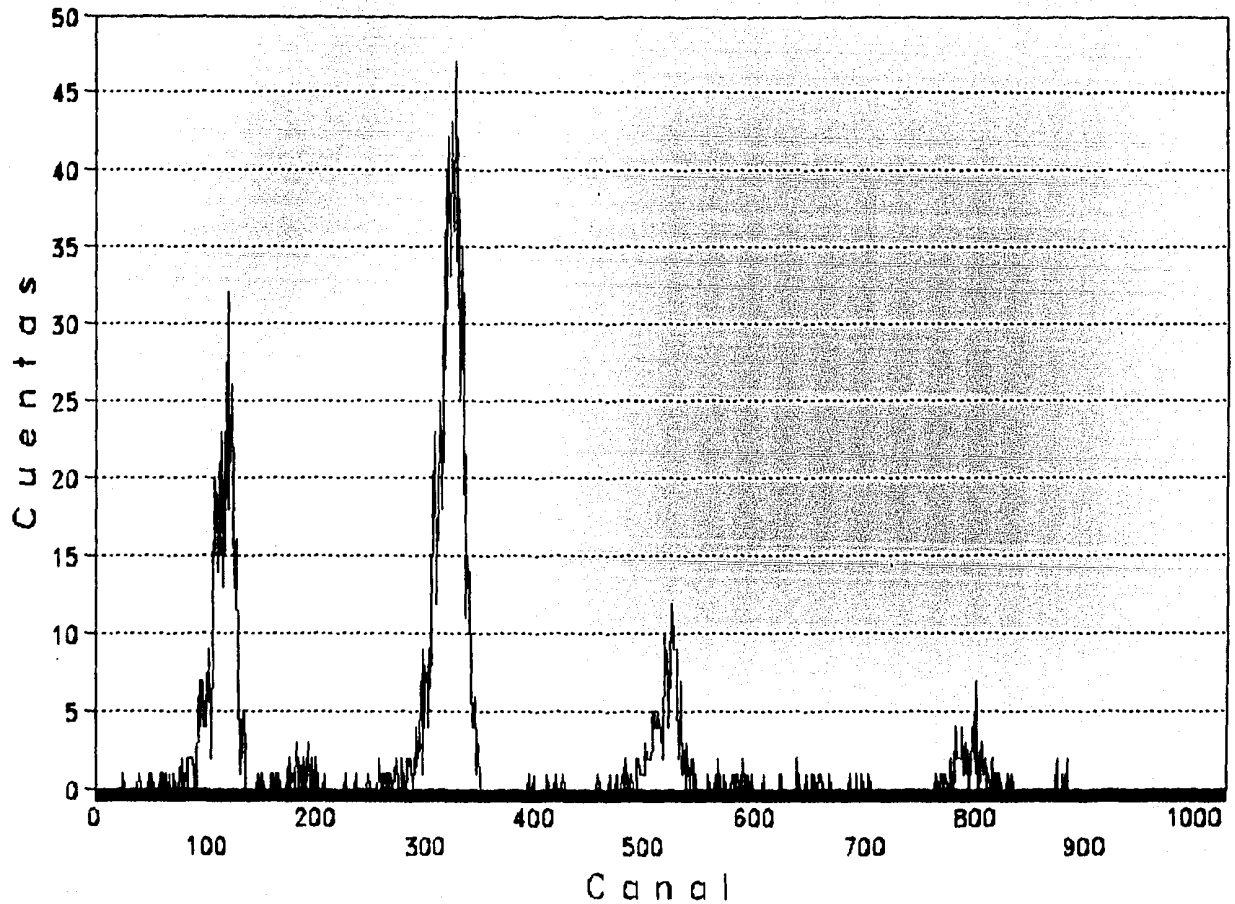
c = cuentas bajo el pico del ²³²U

t = tiempo de conteo (segundos)

Muestra de uranio

Espectrometria alfa

95



e = eficiencia del detector

dps = actividad en desintegraciones por segundo del trazador

El cálculo del rendimiento dió como resultado 54 %.

La concentración de actividad de los radionúclidos de uranio se determinó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{dpm} = \frac{\text{cuentas} \times 60 \times 100}{t \times e \times r}$$

donde

cuentas = cuentas totales bajo el pico del radionúclido

60 = factor de conversión de s^{-1} a min^{-1}

t = tiempo de conteo

e = eficiencia del detector

r = rendimiento radioquímico

Los resultados obtenidos son los siguientes:

^{238}U	^{235}U	^{234}U
10.60 dpm	0.46 dpm	21.24 dpm

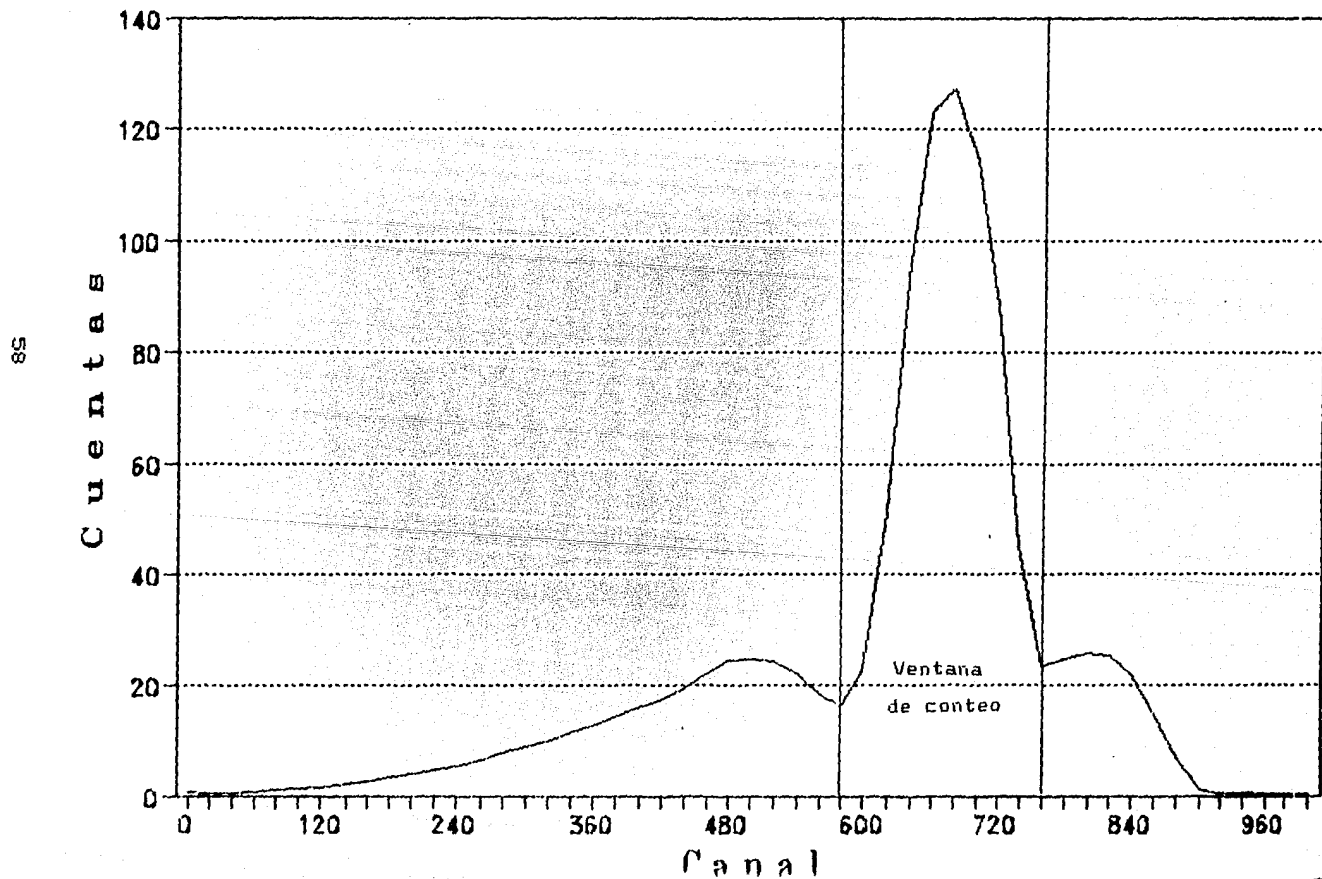
Centelleo liquido

En el espectro de uranio natural se seleccionó la ventana de conteo indicada y las muestras se contaron en esa región.

Al analizar muestras con una concentración conocida de uranio, se obtuvieron los siguientes resultados:

Valor obtenido (pCi/l)	Promedio	Valor conocido (pCi/l)
11		
12	11	13
13		

Espectro del uranio natural por centelleo liquido



2		
3	2.66	3
3		
8		
7	7.33	6
7		
41		
43	41.33	41
40		

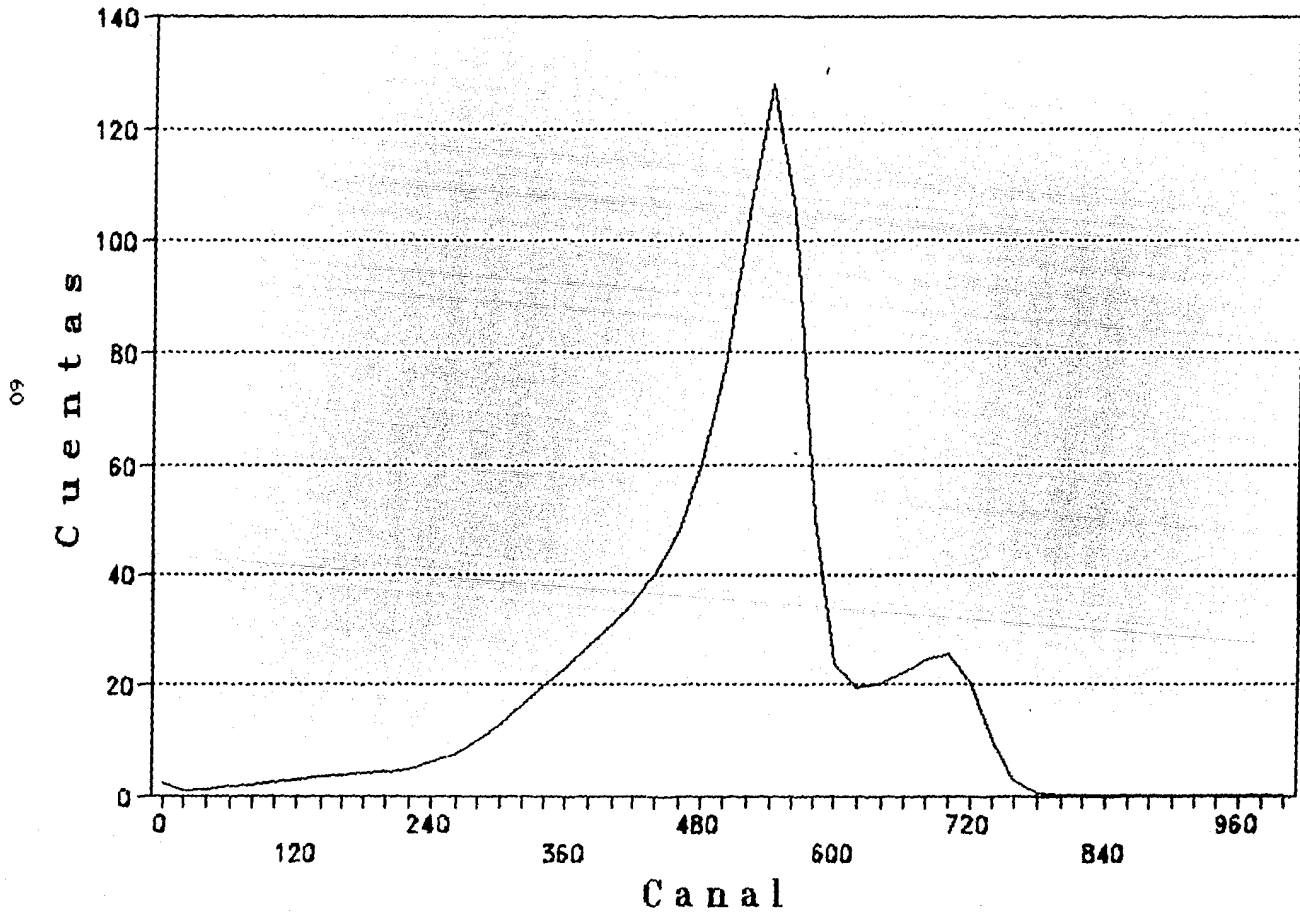
Estos resultados muestran que la técnica de centelleo líquido es lo suficientemente confiable para la determinación de radionúclidos, siempre que se trate de una determinación como elemento, o bien cuando no se requiere un análisis isotópico de la muestra.

Los resultados anteriores también indican que es posible determinar concentraciones de actividad del orden de pCi/l. Como ejemplo, 3 pCi/l equivalen a 9×10^{-6} g/l de uranio, resultado que difícilmente se puede obtener mediante otras técnicas más conocidas de análisis.

Se pueden efectuar análisis de los actínidos mediante esta técnica una vez que se han separado los elementos radioquímicamente. Para el conteo, es necesario obtener el espectro correspondiente y seleccionar una ventana de conteo. Los espectros siguientes corresponden a algunos radionúclidos que se pueden determinar.

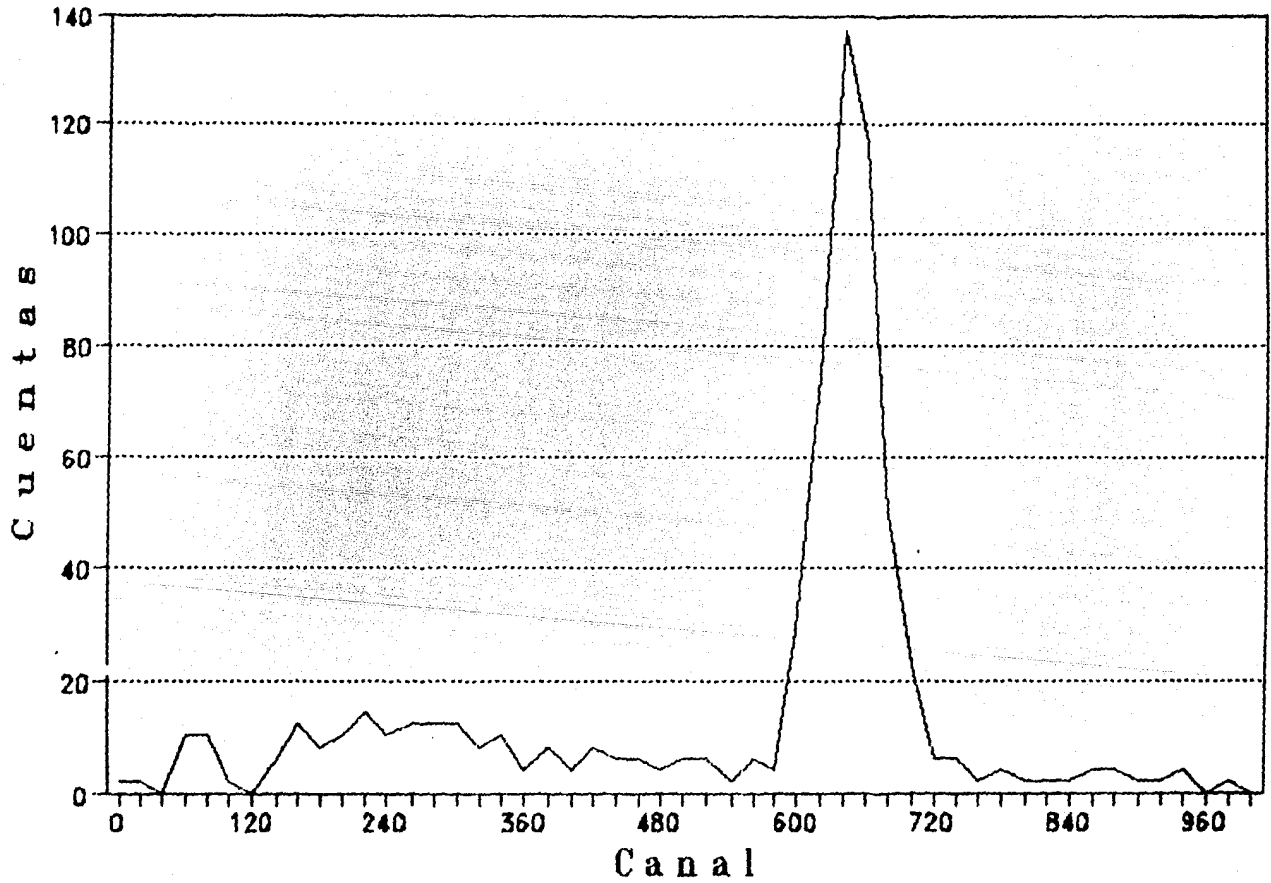
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Espectro del Pu-239 por centelleo liquido

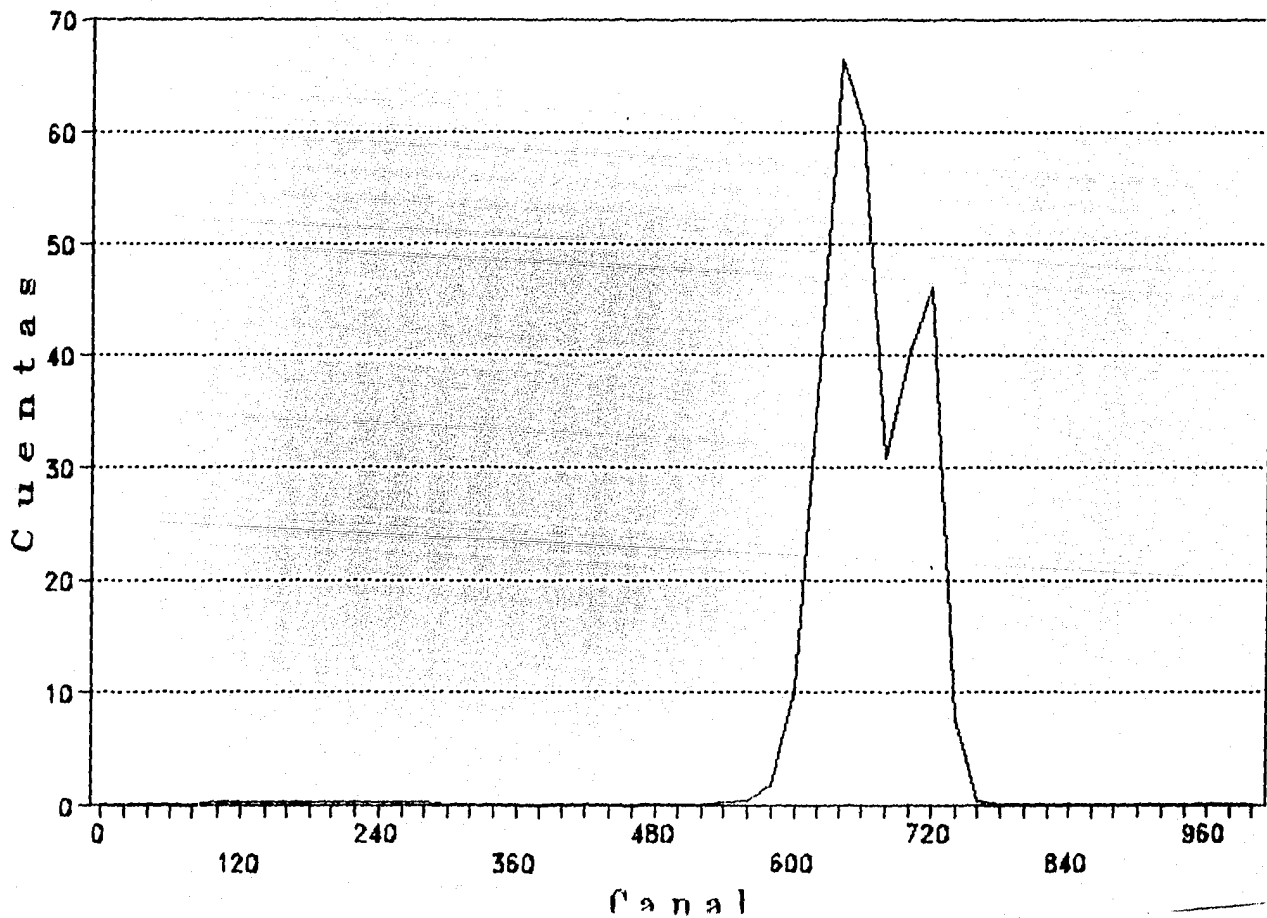


Espectro del Am-241 por centelleo liquido

19



Espectro del Th-228 por centelleo liquido



APENDICE I

TABLA DE ENERGIAS DE EMISORES ALFA (2)

Radionuclido	Vida media	Energia (MeV)
¹⁴⁴ Nd	2.1 x 10 ¹⁵ a	1.83
¹⁴⁶ Sm	1.02 x 10 ⁸ a	2.55
¹⁴⁷ Sm	1.06 x 10 ¹¹ a	2.233
¹⁴⁸ Gd	97.5 a	3.183
¹⁵⁰ Gd	1.78 x 10 ⁶ a	2.73
¹⁵² Gd	1.78 x 10 ⁶ a	2.14
¹⁵⁴ Dy	1.08 x 10 ¹⁴ a	2.872
¹⁷⁴ Hf	1 x 10 ⁷ a	2.5
¹⁸⁶ Os	2 x 10 ¹⁵ a	2.75
¹⁹⁰ Pt	6.9 x 10 ¹¹ a	3.18
^{210m} Bi	3.05 x 10 ⁶ a	4.946(55%), 4909(39.5%), 4.582(1.4%), 4.568(3.9%)
²¹¹ Bi	2.15 m	6.623(84%), 6.279(16%)
²¹² Bi	60.6 m	6.09(27.2%), 6.05(69.9%), 5.769(1.7%)
²⁰⁴ Po	8.83 d	5.224
²⁰⁸ Po	2.898 a	5.116
²⁰⁹ Po	102 a	4.882
²¹⁰ Po	138.4 d	5.305
²¹² Po	0.296 μs	8.784
²¹³ Po	4.28 μs	8.375
²¹⁴ Po	163.7 μs	7.687
²¹⁵ Po	1.778 ms	7.386
²¹⁶ Po	0.145 s	6.779
²¹⁸ Po	3.05 m	6.003
²¹¹ At	7.215 h	5.886
²¹⁷ At	32.3 ms	7.067
²¹⁹ Rn	3.96 s	6.819(81%), 6.553(11.6%), 6.425(7.6%)
²²⁰ Rn	55.61 s	6.288
²²² Rn	3.824 d	5.490
²²¹ Fr	4.81 m	6.341(83.5%), 6.243(1.3%), 6.126(15.1%)
²²³ Ra	11.44 d	5.749(9.1%), 5.717(53.7%), 5.608(26.1%)
²²⁴ Ra	3.67 d	5.686(94.9%), 5.4489(5.1%)
²²⁶ Ra	1600 a	4.785(94.5%), 4.602(5.6%)
²²⁵ Ac	10.01 d	5.83(50.7%), 5.794(24.3%)
²²⁷ Th	18.72 d	6.038(24.5%), 5.978(23.4%), 5.767(20.3%), 5.713(4.9%), 5.709(8.2%), otras
²²⁸ Th	1.913 a	5.423(72.7%), 5.341(26.7%)
²²⁹ Th	7340 a	5.051(5.2%), 4.968(6.4%), 4.901(10.8%), 4.845(56.2%), 4.815(8.4%), otras
²³⁰ Th	9.03 x 10 ⁴ a	4.688(76.3%), 4.621(23.4%)
²³² Th	1.41 x 10 ¹⁰ a	4.011(77%), 3.957(23%)
²³¹ Pa	3.28 x 10 ⁴ a	5.058(11%), 5.029(20%), 5.013(25.4%), 4.951(22.8%), 4.737(8.4%), otras
²³⁰ U	20.8 d	5.889(67.6%), 5.818(31.9%), otras
²³² U	71.79 a	5.32(68.6%), 5.264(31.2%),
²³³ U	1.59 x 10 ⁵ a	4.824(84.4%), 4.763(13.2%), otras
²³⁴ U	2.45 x 10 ⁵ a	4.777(72%), 4.724(28%)

²³⁵ U	7.04 × 10 ⁸ a	4.598(4.6%), 4.557(3.7%), 4.397(57%) 4.367(18%), 4.217(5.7%), otras
²³⁸ U	2.34 × 10 ⁷ a	4.494(74%), 4.445(26%)
²³⁹ U	4.47 × 10 ⁶ a	4.196(77%), 4.149(23%)
²³⁷ Np	2.14 × 10 ⁶ a	4.817(1.5%), 4.788(51%), 4.77(19%)
²³⁸ Pu	2.852 a	5.768(67%), 5.72(31%),
²³⁹ Pu	87.71 a	5.499(71.1%), 5.457(28.7%)
²⁴⁰ Pu	2.41 × 10 ⁴ a	5.155(73.3%), 5.143(15.1%), 5.105(11.5%)
²⁴⁰ Pu	6570 a	5.168(75.5%), 5.123(24.4%)
²⁴² Pu	3.76 × 10 ³ a	4.901(74%), 4.857(26%)
²⁴⁴ Pu	8.05 × 10 ⁷ a	4.589(80.7%), 4.546(19.5%)
²⁴⁴ Am	432 a	5.486(86%), 5.443(12.7%), 5.389(1.3%)
²⁴³ Am	7370 a	5.275(87.9%), 5.234(10.6%), 5.181(1.1%)
²⁴⁰ Cm	26.8 d	6.291(71.1%), 6.248(28.9%)
²⁴² Cm	162.8 d	6.113(74%), 6.07(26%)
²⁴³ Cm	28.5 a	6.055(1.5%), 6.056(4.7%), 5.992(5.6%) 5.785(73.5%), 5.741(10.6%), otras
²⁴⁴ Cm	18.1 a	5.805(76.7%), 5.783(23.3%)
²⁴⁵ Cm	8537 a	5.36(93.2%), 5.304(5%), otras
²⁴⁶ Cm	4713 a	5.386(79%), 5.343(21%)
²⁴⁷ Cm	1.56 × 10 ⁷ a	5.266913.9%), 5.211(5.8%), 4.988(2%), 4.869(71%), 4.819(4.7%), otras
²⁴⁸ Cm	3.4 × 10 ⁹ a	5.078(82%), 5.034(18%)
²⁴⁷ Bk	1380 a	5.704(5.6%), 5.71(17%), 5.688(13%) 5.531(45%), 5.501(7.1%), otras
²⁴⁶ Cf	35.8 h	6.758(77.9%), 6.719(21.9%)
²⁴⁸ Cf	333.5 d	6.26(82%), otras
²⁴⁹ Cf	350.6 a	6.194(2.2%), 6.14(1.1%), 5.946(4%) 5.903(2.8%), 5.812(84.4%), otras
²⁵⁰ Cf	13.09 a	6.031(84.7%), 5.989(15%)
²⁵¹ Cf	900 a	6.074(2.7%), 6.014(11.7%), 5.852(27%) 5.814(4.2%), 5.677(35%), otras
²⁵² Cf	2.646 a	6.118(84%), 6.076(15.8%)
²⁵² Es	471.7 d	6.632(80.2%), 6.562(13.6%), 6.483(2.2%), otras
²⁵³ Es	20.47 d	6.633(90.6%), 6.592(7.3%), otras
²⁵⁴ Es	275.7 d	6.429(93.2%), 6.416(1.9%), 6.359(2.4%), otras
²⁵⁵ Es	38.3 d	6.3(87.7%), 6.26(9.8%), 6.212(2.5%)
²⁵² Fm	25.39 h	7.04
²⁵³ Fm	3 d	7.024(6.7%), 6.943(42.7%), 6.901(9.8%) 6.847(8.5%), 6.674(23.3%), otras
²⁵⁵ Fm	20.07 h	7.022(93.4%), 6.693(5%), otras
²⁵⁷ Fm	100.5 d	6.695(3.5%), 6.52(93.4%), 6.441(2%)

BIBLIOGRAFIA

- 1) The Chemistry of the Actinides
Pergamon Texts in Inorganic Chemistry
Volume 10
Pergamon Press
Oxford (1980)
- 2) Measurement of radionuclides in food and the environment
Technical Report Series No.29
IAEA, (Vienna) 1989.
- 3) 1983 EML Procedures Manual
H. L. Volchok and G. de Planque ed.
U. S. Department of Energy
New York USA (1983)
- 4) Nuclear Radiation Detection
William J. Price
McGraw-Hill Book Company
USA (1964).
- 5) Radiation Detection and Measurement
Glenn F. Knoll
John Wiley & Sons
New York (1979).
- 6) EG & G Ortec
Condensed product and Application Information
Oak Ridge, Tenn. (1980).
- 7) Radiological Health Handbook
U. S. Department of Health, Education and Welfare
Rockville, Ma.
USA (1970)
- 8) K. M. Glover. Alpha-particle spectrometry and its applications. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 35 4 (1984) p 239-250.
- 9) C. W. Sill and D. G. Olson. Sources and prevention of recoil contamination of solid state alpha detectors. Analytical Chemistry 42 13 (1970) pag. 1596-1607.
- 10) E. Holm. Review of alpha particle spectrometric measurements of actinides. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 33 (4) 1984. pag. 285-90.
- 11) Applications of liquid scintillation counting
Donald H. Horrocks
Academic Press
New York (1974)

- 12) Solvents and solutes for liquid scintillation counting
J. B. Birks
Koch-Light Laboratories Ltd.
Colnbrook, Bucks., England (1972)
- 13) J. B. Birks
The Theory and Practice of Scintillation Counting
Pergamon Press
Oxford (1964)
- 14) Liquid Scintillation Counting Techniques for the higher actinides.
J. W. McDowell
Organic Scintillators
Academic Press
New York (1971)
- 15) E. Holm and R. Fukai. Method for multielement alpha-spectrometry of actinides and its application to environmental radioactivity studies. *Talanta* 28 pag 659-664 (1977).
- 16) C. W. Sill. Some problems in measuring plutonium in the environment. *Health Physics* 29 pag 619-626 (1975).
- 17) E. Lally and G. Phillips. The development and application of alpha particle spectrometry for low-level-radioactivity measurements in biological and environmental materials. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 35(4) pag. 291-299 (1984).
- 18) C. W. Sill. Purification of radioactive tracers for use in high sensitivity alpha spectrometry. *Anal. Chem.* 46 (11) pag. 1426-1431 (1974).
- 19) C. W. Sill. Separation and radiochemical determination of uranium and the transuranium elements using barium sulfate. *Health Physics* 17 (1969) pag. 89-107
- 20) E. Holm and R. Fukai. Method for multielement alpha-spectrometry of actinides and its application to environmental radioactivity studies. *Talanta* 24 (1977) pag 659-664.
- 21) Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry
Thorium
Supplement Volume A 5
Springer-Verlag Berlin (1990).
Federal Republic of Germany
- 22) T. Kimura. Simultaneous determination of neptunium, plutonium, americium and curium using coprecipitation with bismuth phosphate. *J. Rad. Nucl. Chem.* 139 2 (1990) pag 294-305.

- 23) T. Kimura. Sequential separation of neptunium, plutonium, americium and curium using coprecipitation with bismuth phosphate. J. Rad. Nucl. Chem. 139 2 (1990) pag 307-314
- 24) Radiochemical procedures for the determination of plutonium, americium and curium in environmental samples in use at IAEA Laboratories at Seibersdorf. Course on Determination of Radionuclides in Food and Environmental Samples. Karlsruhe, FRG (1990).
- 25) N. A. Talvitie. Radiochemical determination of plutonium in environmental and biological samples by ion exchange. Analytical Chemistry 43 13 (1972) pag 1827-1830.
- 26) E. Holm and R. Fukai. Determination of americium and curium by using ion-exchange in nitric acid-methanol medium for environmental analysis. Talanta 23 (1976) pag 853-855.
- 27) H. L. Krieger and E. L. Whittaker
Prescribed Procedures for Measurement of Radioactivity in Drinking Water
U. S. Environmental Protection Agency
Cincinnati, Ohio, (1980) USA
- 28) N. A. Talvitie. Electrodeposition of actinides for alpha spectrometric determination. Analytical Chemistry 44 2 (1972) pag 280-284.
- 29) I. K. Kressin. Electrodeposition of plutonium and americium for high resolution alpha spectrometry. Analytical Chemistry 49 6 (1977) pag 842-845.