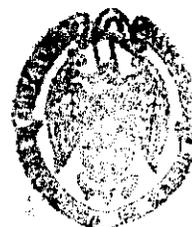


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**ANÁLISIS DE RADIONUCLEIDOS EMISORES DE RADIACIÓN
BETA PRESENTES EN RESIDUOS RADIATIVOS
PROCEDENTES DE CENTRALES NUCLEARES, MEDIANTE
CENTELLEO EN FASE LÍQUIDA**



ARCHIVO

Director: Armando Uriarte Hueda

Tutor: José Manuel Pingarrón Carrazón

MARINA RODRÍGUEZ ALCALÁ

Madrid, 1997

A mis padres

El presente trabajo ha sido realizado en el Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) en la Unidad de Análisis y Caracterización de Residuos Radiactivos adscrita al Instituto de Tecnología Nuclear (actualmente Departamento de Fisión Nuclear), y se ha llevado a cabo como parte del proyecto de investigación de la Unión Europea (Contrato CCE nº FI2W-0034/0109) dentro del Convenio de Asociación CIEMAT-ENRESA, por ello deseo expresar mi más sincero agradecimiento a dichas Instituciones.

Al Dr. Armando Uriarte por su dirección y ayuda en la realización de esta Memoria.

Al Dr. José Manuel Pingarrón por sus sugerencias en la elaboración del texto final.

A Paloma por su paciencia, amistad, orientaciones y fundamentalmente por su apoyo humano.

Al Dr. José Antonio Suárez por sus facilidades y apoyo científico en la realización de este trabajo.

Al Dr. José Luis Gascón por sus comentarios, acertados consejos y por su ayuda en el estudio de los métodos de análisis para la determinación del plutonio.

Al Dr. Agustín Grau Carles por su asesoramiento en la aplicación del método de interpolación-descomposición espectral a mezclas de radionucleidos.

Al Dr. Juan Blázquez y a D. Jesús Reyes por su inestimable ayuda y cooperación en el análisis y tratamiento estadístico de las correlaciones.

Asimismo agradezco la colaboración en la parte experimental de este trabajo a Miguel Sánchez, Juana Caballero, Agustín Cachinero y a todos aquellos que de alguna manera han colaborado en esta Memoria.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. OBJETO DEL TRABAJO	23
1.2. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL ANÁLISIS RADIOQUÍMICO	27
1.2.1. Disolución de la muestra problema	28
1.2.2. Adición de portadores y trazadores	28
1.2.3. Separación química del radionucleido a determinar	30
1.2.4. Medida de la actividad del radionucleido a determinar	30
1.3. CARACTERÍSTICAS DEL ANÁLISIS MEDIANTE CENTELLEO LIQUIDO	33
1.3.1. Desintegración radiactiva	33
1.3.2. Extinción	36
1.3.3. Calibración	37
1.3.4. Fundamento del doble marcaje	41
1.4. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	47
1.4.1. ^3H	48
1.4.2. ^{14}C	55
1.4.3. ^{63}Ni	65
1.4.4. ^{90}Sr	75
1.4.5. ^{99}Tc	93
1.4.6. ^{241}Pu	109
2. PARTE EXPERIMENTAL	121
2.1. REACTIVOS	123

2.1.1. Reactivos para la preparación de las muestras	123
2.1.2. Reactivos generales y patrones para la determinación de los radionucleidos	123
2.1.2.1. Determinación de ^3H	123
2.1.2.2. Determinación de ^{14}C	123
2.1.2.3. Determinación de ^{63}Ni	124
2.1.2.4. Determinación de $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$	124
2.1.2.5. Determinación de ^{99}Tc	124
2.1.2.6. Determinación de ^{241}Pu	125
2.2. INSTRUMENTACIÓN	127
2.3. MUESTRAS A ANALIZAR	129
2.4. PROCEDIMIENTOS	133
2.4.1. Preparación de muestras	133
2.4.1.1. Mineralización	133
2.4.1.1.1. Seguimiento del ^{99}Tc durante el proceso de preparación de muestras .	135
2.4.1.1.2. Control por espectrometría gamma	136
2.4.1.2. Separación de ^3H y ^{14}C mediante horno de combustión	138
2.4.2. Determinación de ^3H	139
2.4.2.1. Determinación del ^3H separado por destilación	139
2.4.2.2. Determinación del ^3H separado en horno de combustión	141
2.4.3. Determinación de ^{14}C	143
2.4.3.1. Determinación de ^{14}C recogido en hidróxido de bario	143
2.4.3.2. Determinación de ^{14}C separado en horno de combustión	143
2.4.4. Determinación de ^{63}Ni	145
2.4.4.1. Separación radioquímica	145
2.4.4.2. Determinación del rendimiento químico	147

2.4.4.2.1. Procedimiento espectrofotométrico	147
2.4.4.2.2. Calibración espectrofotométrica	148
2.4.4.3. Preparación de las muestras para la determinación de ^{63}Ni	148
2.4.4.4. Curva de calibrado para la determinación de ^{63}Ni	148
2.4.5. Determinación de ^{90}Sr	151
2.4.5.1. Separación mediante cromatografía de extracción	151
2.4.5.2. Preparación y medida de muestras para la determinación de ^{89}Sr y ^{90}Sr .	152
2.4.6. Determinación de ^{99}Tc	155
2.4.6.1. Separación radioquímica mediante extracción líquido-líquido	155
2.4.6.2. Preparación de las muestras para la determinación de ^{99}Tc	156
2.4.6.3. Curva de calibrado para la medida de $^3\text{H}/^{99}\text{Tc}$ (doble marcaje)	157
2.4.7. Determinación de ^{241}Pu	159
2.4.7.1. Separación radioquímica del plutonio	159
2.4.7.1.1. Separación mediante cromatografía de intercambio aniónico	159
2.4.7.1.2. Separación mediante cromatografía de extracción	162
2.4.7.2. Preparación de la fuente radiactiva para la determinación del rendimiento químico del proceso.	164
2.4.7.3. Preparación de las muestras para la determinación de ^{241}Pu	167
2.4.7.4. Curva de calibrado para la determinación de ^{241}Pu	167
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	169
3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	171
3.1.1. Mineralización de resinas y concentrados de evaporador	172
3.1.2. Seguimiento del ^{99}Tc durante el proceso de preparación de muestras	173
3.2. DETERMINACIÓN DE ^3H Y ^{14}C	175
3.2.1. Determinación de ^3H	177

3.2.1.1. Incidencia de la presencia de emisores beta-gamma usando como técnica de separación el horno de combustión.	181
3.2.1.2. Incidencia de la presencia de emisores beta-gamma usando como técnica de separación el proceso de destilación.	190
3.2.2. Determinación de ^{14}C	195
3.2.3. Comparación de los métodos empleados en el análisis de ^3H y ^{14}C	197
3.2.4. Comparación con los métodos existentes en la bibliografía	200
3.3. DETERMINACIÓN DE ^{63}Ni	203
3.3.1. Separación radioquímica	203
3.3.2. Determinación del rendimiento químico	205
3.3.2.1. Método espectrofotométrico	205
3.3.2.1.1. <i>Espectro de absorción</i>	205
3.3.2.1.2. <i>Curva de calibrado</i>	206
3.3.3. Preparación de las muestras para la determinación de ^{63}Ni	206
3.3.4. Medida de la actividad de ^{63}Ni	208
3.3.4.1. Ajuste de la región específica del ^{63}Ni	208
3.3.4.2. Curva de calibrado	209
3.3.5. Cálculo de la actividad de las muestras	210
3.3.6. Comparación del método de separación utilizado con los existentes en la bibliografía	212
3.4. DETERMINACIÓN DE ^{90}Sr	215
3.4.1. Separación mediante cromatografía de extracción	215
3.4.1.1. Portador de estroncio añadido a la alícuota inicial	217
3.4.1.2. Métodos para la determinación del rendimiento químico	218
3.4.1.3. Concentración del ácido nítrico utilizado en la extracción del ^{90}Sr y determinación del número de lavados a realizar	220
3.4.2. Cálculos para la determinación de la actividad	231

3.4.3. Comparación de los métodos de medida en dos etapas y descomposición espectral.	236
3.4.4. Comparación con los métodos existentes en la bibliografía	239
3.5. DETERMINACIÓN DE ⁹⁹Tc	241
3.5.1. Separación radioquímica mediante extracción líquido-líquido	241
3.5.1.1. Influencia de la relación de fases, disolución acuosa de ácido ascórbico/disolución orgánica de éter corona	242
3.5.1.2. Influencia del pH	242
3.5.1.3. Selectividad del proceso de separación	243
3.5.1.4. Determinación del rendimiento químico	245
3.5.2. Medida de la actividad del ⁹⁹ Tc	246
3.5.3. Comparación del método de separación con los existentes en la bibliografía.	249
3.6. DETERMINACIÓN DE ²⁴¹Pu	251
3.6.1. Separación radioquímica del plutonio	251
3.6.1.1. Separación mediante cromatografía de intercambio aniónico	252
3.6.1.2. Separación mediante cromatografía de extracción	255
3.6.1.2.1. <i>Recuperación del plutonio en el proceso de separación</i>	256
3.6.1.2.2. <i>Selectividad del proceso de separación</i>	258
3.6.2. Preparación de la fuente radiactiva para la determinación del rendimiento químico del proceso	260
3.6.3. Medida de la actividad del ²⁴¹ Pu	262
3.6.3.1. Ajuste de la región específica del ²⁴¹ Pu	262
3.6.3.2. Curva de calibrado	263
3.6.3.3. Elección del medio más adecuado para la preparación de las muestras .	264
3.6.3.4. Ajuste de la región para la medida alfa total del plutonio por centelleo líquido	265

3.6.3.5. Cálculo de la actividad específica del ^{241}Pu y métodos utilizados para la determinación del rendimiento químico en la separación del ^{241}Pu	266
3.6.4. Comparación de los métodos de cromatografía de intercambio aniónico y de cromatografía de extracción	270
3.6.5. Comparación del método de separación con los existentes en la bibliografía.	273
3.7. CORRELACIÓN ENTRE EMISORES DE RADIACIÓN BETA Y EMISORES DE RADIACIÓN GAMMA (^{60}Co y ^{137}Cs)	275
3.7.1. Selección de radionucleidos fáciles de medir	277
3.7.2. Método de evaluación de las correlaciones	278
3.7.3. Validez de las correlaciones	280
3.7.4. Correlaciones	281
3.7.5. Resultados de las correlaciones con ^{60}Co	282
3.7.5.1. $^{14}\text{C}/^{60}\text{Co}$	282
3.7.5.2. $^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$	284
3.7.5.3. $^{241}\text{Pu}/^{60}\text{Co}$	288
3.7.6. Resultados de las correlaciones con ^{137}Cs	291
3.7.6.1. $^3\text{H}/^{137}\text{Cs}$	291
3.7.6.2. $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$	294
3.7.6.3. $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$	298
4. CONCLUSIONES	301
5. BIBLIOGRAFÍA	311

1. INTRODUCCIÓN

Las aplicaciones de la energía nuclear, tales como producción de energía eléctrica, investigación y desarrollo, actividades industriales, agricultura y en medicina generan una amplia variedad de residuos radiactivos de diversos tipos.

Normalmente, se distingue entre residuos de **radiactividad alta** y de **radiactividad baja y media**:

- Los residuos de radiactividad alta son aquellos cuya actividad específica en radionucleidos de vida corta (emisores beta-gamma con período de semidesintegración menor de 30 años) es alta o que contienen radionucleidos de vida larga, período de semidesintegración de varios miles o millones de años, por encima de una determinada concentración.

- Los residuos de radiactividad baja y media, o residuos de vida corta, tienen actividades específicas moderadas y los radionucleidos contenidos tienen, en su mayor parte, isótopos radiactivos con períodos de semidesintegración menores o del orden de 30 años.

Cada país ha elegido unos criterios para establecer la clasificación de los residuos. Estos incluyen términos de impacto ambiental, manipulación de los residuos, etc. Existen muy pocos países que incluyan en su legislación nuclear una clasificación de este tipo de desechos. En **Japón** existe una clasificación semioficial elaborada por un grupo especial de la comisión de Energía Atómica. En los **Estados Unidos de América** el "Instituto de Normalización de los Estados Unidos de América" posee una clasificación en función de la concentración máxima permisible, estableciéndose tres valores límites de actividad específica. En **Italia** existe una guía técnica de la "ENEA" organismo oficial para la protección del medio ambiente en la que los residuos se clasifican en tres categorías diferentes en función de las propiedades y concentración de los isótopos. En **Canadá**, el gobierno federal usa cuatro categorías administrativas para los residuos de baja: residuos radiactivos históricos, residuos radiactivos de baja actividad, estériles de minería y fabricación de combustible y otro tipo de residuos no relacionados con la

energía nuclear. En **Francia** la clasificación, aprobada por el gobierno en 1984, contempla tres categorías: Categoría 1. Residuos tipo A. Son residuos que contienen principalmente isótopos radiactivos de período de semidesintegración menor de 30 años. La actividad específica media en el almacenamiento, al final del período de control institucional, para los emisores alfa no deberá pasar de 370 Bq/g y un máximo de 3700 Bq/g para cada bulto individual y existen limitaciones para otros isótopos radiactivos. Categoría 2. Residuos tipo B. Son los residuos que tienen cantidades significativas de período mayor de 30 años. Se excluyen los vidrios obtenidos con los residuos del primer ciclo de reelaboración. Categoría 3. Residuos tipo C. Son los vitrificados de los líquidos de reelaboración (primer ciclo de extracción).

A continuación en la **Tabla I** se describe la clasificación establecida por el OIEA (1970) que trata de presentar una propuesta internacional tomando como partida las prácticas en cada uno de los países miembros (1).

En **España**, al no existir ninguna clasificación oficial de los residuos radiactivos, se viene utilizando la del OIEA.

La clasificación contempla categorías con límites numéricos de actividad específica para los líquidos (5 categorías) y gases (3 categorías). Para los sólidos establece tres categorías basadas en su tasa de dosis y una cuarta para residuos alfa, en términos de actividad.

Tabla I
Clasificación de residuos radiactivos del O.I.E.A

TIPO	CATEGORÍA	NIVEL DE ACTIVIDAD* (A) O EXPOSICIÓN (D)	OBSERVACIONES
RESIDUOS ^a LÍQUIDOS	1	$A < 3.7 \times 10^{-2}$	Normalmente no se tratan
	2	$3.7 \times 10^{-2} < A < 3.7 \times 10^{-1}$	Sin blindaje
	3	$3.7 \times 10^{-1} < A < 3.7 \times 10^{-3}$	Blindaje posible
	4	$3.7 \times 10^{-3} < A < 3.7 \times 10^{-8}$	Blindaje necesario
	5	$3.7 \times 10^{-8} < A$	Refrigeración necesaria
RESIDUOS SÓLIDOS	1	$D < 2 \times 10^{-3}$	Emisores β - γ y actividad α insignificantes
	2	$2 \times 10^{-3} < D < 2 \times 10^{-2}$	
	3	$2 \times 10^{-2} < D$	
	4	Actividad α expresada en GBq/m ³	Dominan emisores α Emisores β - γ insignificantes Sin peligro de criticidad
RESIDUOS ^b GASEOSOS	1	$A < 3.7$	No se tratan
	2	$3.7 < A < 3.7 \times 10^4$	Tratados principalmente por filtración
	3	$3.7 \times 10^4 < A$	Normalmente tratados por filtración y por otros medios

* A = Actividad; ^a = Bq/mL, ^b = Bq/m³; D = dosis, Sv/h

En dicha clasificación se observa que los residuos líquidos que presentan un determinado nivel de radiactividad son tratados por evaporación o cambio iónico, generando otro tipo de residuos, resinas gastadas de intercambio iónico y concentrados de evaporador, cuyo análisis se lleva a cabo en este trabajo.

En esta Memoria se estudia dicho tipo especial de residuos que se producen en las centrales nucleares constituidas por reactores de agua ligera, en sus dos versiones, de agua a presión y en ebullición:

- Resinas gastadas de intercambio iónico tipo granular, procedentes de la purificación del agua del circuito primario de un reactor de agua a presión (PWR).

- Resinas gastadas de intercambio iónico tipo pulverulento, procedentes del sistema de limpieza del agua del circuito primario en un reactor de agua en ebullición (BWR).
- Concentrados producidos en la evaporación de residuos líquidos en centrales tipo PWR y BWR.

Para una mejor comprensión del trabajo se hará una breve descripción de las características principales de cada tipo de central y una revisión al origen y naturaleza de los residuos radiactivos producidos. El contenido radiactivo de éstos depende del tipo de reactor (PWR, BWR), de sus características específicas de diseño y de sus condiciones de operación.

CENTRALES DE AGUA A PRESIÓN (PWR)

(Pressurized Water Reactor)

Este tipo de centrales se denomina así porque el agua natural o ligera, que actúa como refrigerante y moderador del reactor nuclear, está a una presión superior a la de saturación con el fin de impedir su ebullición. La presión media del refrigerante es de 157 at. y su temperatura de 327°C a la potencia normal (2).

En este tipo de centrales hay tres circuitos bien diferenciados (**Figura 1**):

Circuito primario. El circuito primario es el del agua que se hace circular por el núcleo del reactor y por el interior del haz tubular de los generadores de vapor, cuyos elementos principales son:

- Vasija del reactor, en ella se encuentra el núcleo del reactor compuesto por pastillas de dióxido de uranio ligeramente enriquecido (2-3%) en ^{235}U , confinados en vainas de zircaloy (aleación de Zr), los cuales se agrupan en forma cuadrangular, formando los elementos combustibles.

- Generador de vapor, en él se distinguen dos partes, una de evaporación y otra de secado del vapor, la primera consiste en un cambiador de calor de tubos en U, por cuyo interior circula el agua del circuito primario, cediendo su calor a través de las paredes de los tubos al agua del circuito secundario convirtiéndola en vapor, el cual pasa a la parte superior donde es secado por los separadores y sale por la tobera de vapor para ser utilizado en la turbina.

Los generadores de vapor aseguran una separación física entre el agua del refrigerante del reactor del circuito primario y el ciclo del vapor secundario.

- Bombas del refrigerante del reactor que impulsan el agua que sale de la turbina-generator, a la vasija del reactor.
- Presionador, se utiliza para mantener la presión en el sistema de refrigeración del reactor. Consta fundamentalmente de un depósito ocupado en un 60% por agua y 40% de vapor. Inmersas en el agua se encuentran unas resistencias eléctricas, y en la parte superior, en la zona de vapor, se encuentra un rociador. Con estos elementos se mantiene la temperatura del agua en un nivel prefijado bien calentándola con las resistencias eléctricas, bien enfriándola con una ducha de agua, proveniente de la rama fría del sistema de refrigeración del reactor.

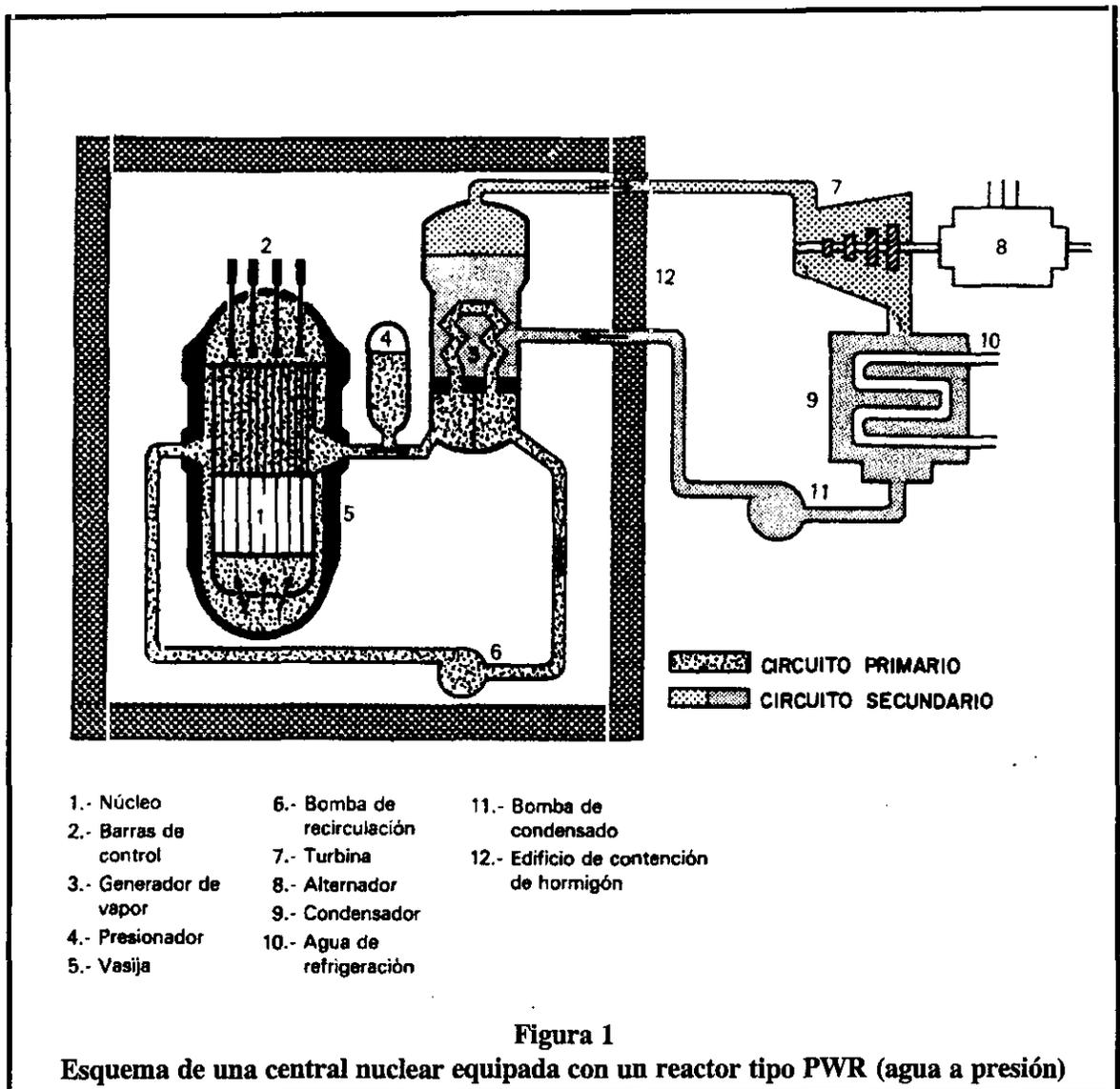
Todo el circuito primario va dentro del edificio de contención. Este edificio de pared cilíndrica va rematado de una cúpula semiesférica o semielíptica. La estructura de la obra puede ser de hormigón armado o pretensado e incluso de acero. Las paredes interiores van recubiertas de chapas de acero soldadas.

Circuito secundario. Es el del agua que se calienta y se vaporiza en el generador de vapor y pasa en forma de vapor por la turbina y se condensa en el condensador.

Este circuito comprende los elementos:

- Generador de vapor, en esta parte del secundario, está formado por una carcasa que actúa de barrera de presión alrededor del haz de tubos (primario) y de una parte superior donde se aloja el separador de humedad del vapor.
- Turbina-generador eléctrico, tiene una sección de alta presión y varias de baja presión. El vapor al salir de la turbina de alta presión tiene una cantidad de humedad que hay que quitar para mejorar el rendimiento de la turbina. Esto se consigue pasando el vapor por un recalentador de humedad. El vapor recalentado se transfiere a las turbinas de baja presión, cuyo número depende de la potencia eléctrica de la central.
- Condensador, es un cambiador de calor de grandes dimensiones donde se enfría el vapor una vez que ha pasado por la turbina.

Círculo terciario. Es el del agua de refrigeración del condensador y puede ser en circuito cerrado o abierto. Para enfriar el vapor en el condensador se requiere una gran cantidad de agua. Esta agua debe provenir del mar, lagos o ríos, devolviendo el agua a su origen prácticamente en su totalidad, pero algo más caliente. A este sistema de refrigeración se le denomina de “ciclo abierto”. En un sistema de “ciclo cerrado”, el agua pasa a una torre de refrigeración, donde se evapora en parte, se refrigera y vuelve a entrar en el ciclo, gastando una pequeña cantidad de agua.



Por otro lado, en una central nuclear PWR existen unos sistemas auxiliares entre los que destacan (3):

- **Sistema de control químico y de volumen.** Tiene por misión mantener el inventario del agua del circuito primario y la calidad química de la misma, para lo cual se utilizan desmineralizadores de lecho mixto que elimina las impurezas iónicas (productos de fisión o corrosión).

- **Sistema de evacuación del calor residual,** cuya misión en operación normal es evacuar el calor residual que se genera en el núcleo durante la parada del reactor y en

operaciones de cambio de combustible; en situación de emergencia suministra agua de refrigeración al núcleo.

- **Sistema de inyección de seguridad**, cuyas misiones son suministrar agua borada al refrigerante para limitar la temperatura de las vainas en el caso del accidente de pérdida de refrigerante, e introducir en la contención agua borada en forma de ducha como un sumidero de calor adicional.

- **Sistema de tratamiento de residuos radiactivos**, tiene como objetivo el evitar las fugas de productos radiactivos al medio. En este sistema se pueden distinguir los siguientes subsistemas:

Efluentes del primario: Proceden del rechazo de agua del primario que se produce en ciertas operaciones así como de drenajes, venteos y fugas del sistema. Estos líquidos se caracterizan por su elevado contenido de actividad y escasez de sólidos disueltos. Aquellos efluentes cuya concentración de oxígeno es muy baja se recogen en el tanque de drenajes del refrigerante del reactor. Aquellos drenajes cuyo contenido en oxígeno es mayor, se recogen en el tanque de retención de desechos y se envían al evaporador cuyos condensados sufren una desgasificación. Posteriormente pasan a través del desmineralizador del lecho mixto, a través de un filtro y se recogen en un tanque desde donde se devuelve el agua purificada al tanque de reposición de agua del reactor.

Drenajes de sumideros y suelos: Se caracterizan por su elevada concentración de sólidos disueltos y en suspensión, y su bajo contenido de actividad así como por la posible presencia de aceites y orgánicos. También pueden contener soluciones de regeneración neutralizadas. Estos líquidos se envían a un clarificador donde se precipita la materia en suspensión que contienen. Después se pasan por un filtro y se envían al desmineralizador de lecho mixto. Finalmente, se recogen en el tanque de vigilancia desde donde, normalmente se descargan controladamente. Existe la posibilidad de enviarlos al evaporador de desechos.

Efluentes del laboratorio activo: Se caracterizan por su escaso volumen, por su elevada concentración de actividad y por la presencia de sustancias químicas muy

diversas. Estos líquidos se recogen en un tanque y se envían directamente al sistema de solidificación de residuos.

Efluentes de lavandería y duchas: Caracterizados por su escasa actividad y por la presencia de detergentes, estos efluentes previo filtrado, se envían al tanque de vigilancia de desechos para su vertido controlado. En caso de que su concentración de actividad sea inaceptable para el vertido, se pueden enviar al evaporador de desechos.

CENTRALES DE AGUA A EBULLICIÓN (BWR)

(Boiling Water Reactor)

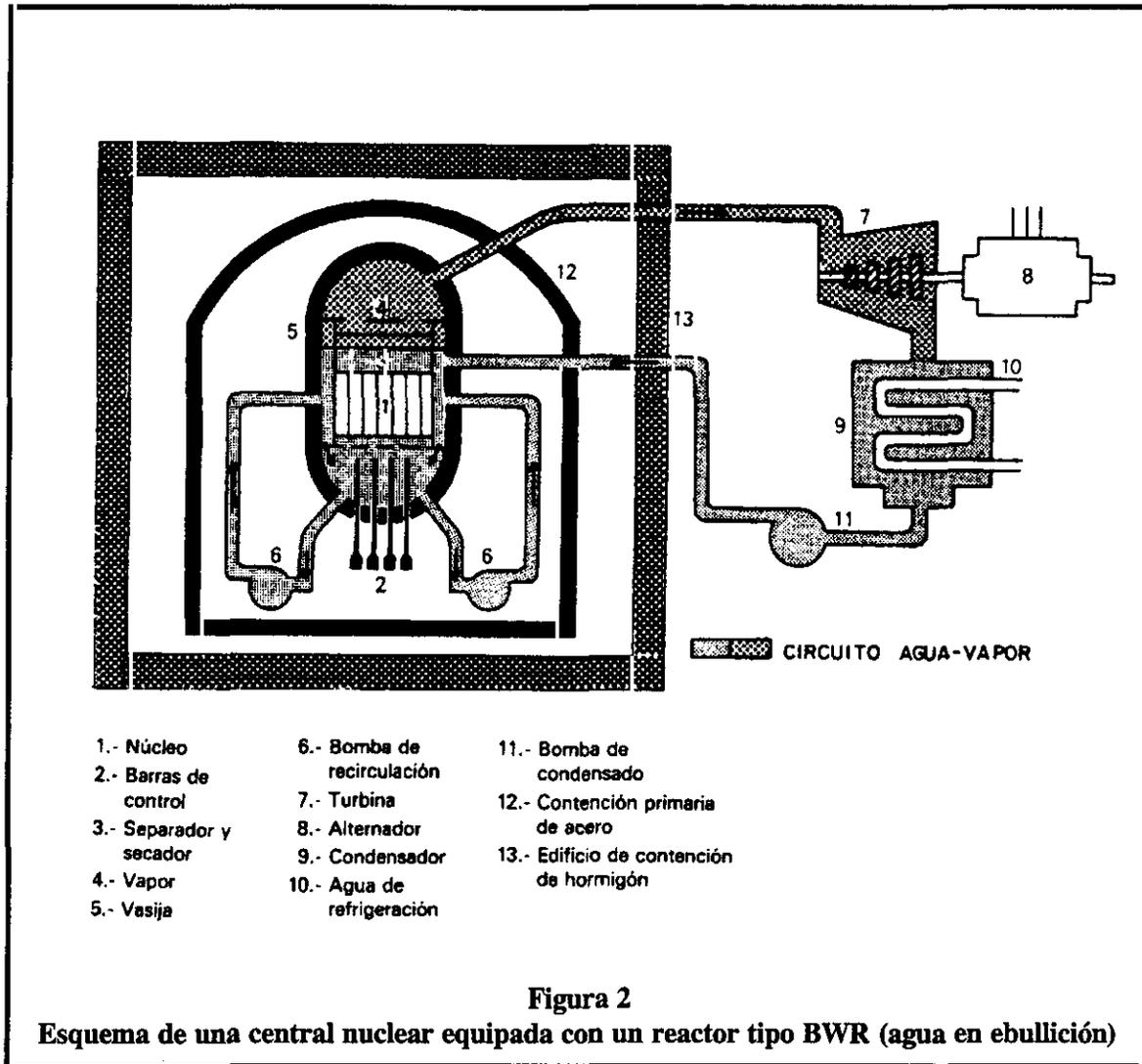
A estas centrales se las denomina así porque el agua natural o ligera actúa como refrigerante y moderador del reactor nuclear. El agua, mantenida a una presión de unas 70 at. entra en ebullición y este vapor va directamente a la turbina (2).

En estas centrales, a diferencia con las PWR, no tienen generador de vapor, que era la interfase entre el agua del primario y el vapor del secundario (Figura 2).

El combustible nuclear (UO_2) está encerrado dentro de la gran vasija llena de agua, donde se produce la ebullición de la misma. El vapor pasa por un sistema de separador de agua y secado, antes de ser enviado a la turbina. El vapor, una vez que ha pasado por los álabes de la turbina para mover el generador eléctrico, se condensa en el condensador y se envía directamente a la vasija. El agua de refrigeración se recircula para controlar el nivel de ebullición y en último término la potencia del reactor.

La característica principal de estos reactores, además de la ya expresada de la ebullición directa del refrigerante, es el sistema de contención, que consta de un edificio de hormigón que constituye el blindaje biológico y dentro de él, la contención

propriadamente dicha, que es una construcción de acero de forma cilíndrica coronada por una figura semicircular.



Entre los sistemas auxiliares de este tipo de centrales tenemos (3):

- **Sistema de purificación del agua del reactor.** La misión de este sistema es mantener un alto nivel de pureza en el agua del reactor, eliminando de ella los productos de corrosión y cualesquiera otras impurezas solubles o insolubles haciendo circular el agua por un filtro y un lecho mixto de resinas. El sistema proporciona además la posibilidad de mantener el inventario de agua en el sistema primario.

- **Sistema de evacuación del calor residual.** Su objetivo fundamental es extraer el calor de desintegración de los productos de fisión del núcleo durante la parada normal y cambio de combustible y restaurar y mantener el nivel de agua en el reactor.

- **Sistema de tratamiento de residuos radiactivos** cuyo objetivo es la eliminación de radiactividad en líquidos y gases para su descarga al medio o su posible reutilización en el ciclo. En este sistema cabe distinguir tres subsistemas:

Subsistema de equipos o de baja conductividad: Recoge el agua procedente de drenajes, rechazos, fugas controladas, etc. Asimismo, procesa el agua decantada procedente del lavado de los filtros-desmineralizadores de diversos sistemas de purificación de la planta. Estos líquidos se caracterizan por su escaso contenido en sólidos disueltos y su elevada concentración de actividad. El sistema dispone de un tanque de almacenamiento para estos efluentes desde donde se envían a un filtro y posteriormente se pasan a través de un desmineralizador de lecho mixto. Finalmente, se recogen en un tanque de retorno desde el que, normalmente, se devuelven al tanque de condensado para su reutilización en el ciclo.

Subsistema de suelos y regeneraciones o de alta conductividad: Procesa el agua de los sumideros de suelos que recogen fugas no controladas de la planta, así como soluciones utilizadas en la regeneración de diversos desmineralizadores de sistemas de purificación de la central. El agua de los sumideros se pasa por un decantador con el fin de eliminar materia en suspensión y aceites. Los efluentes de regeneraciones se neutralizan. Ambas corrientes se mezclan y se pasan a los evaporadores. El vapor producido se condensa y se recoge en el depósito de destilado. Por último, se hace pasar este destilado a través de una cadena de desmineralización formada por un lecho aniónico fuerte, otro catiónico fuerte y finalmente, un lecho mixto que descarga a un tanque desde el que, normalmente, se envía el líquido purificado al tanque de condensado para su reutilización. Cuando la calidad del líquido no es adecuada, o no se dispone de capacidad en el tanque de condensado, se descarga controladamente al exterior.

Subsistema de detergentes: Recibe las aguas de limpieza, lavandería y duchas de descontaminación. Estos efluentes se caracterizan por su bajo contenido de actividad. Las aguas de lavandería se envían al tanque de mezcla donde reciben otros efluentes y aditivos floculantes. Posteriormente estas aguas se pasan por un filtro centrífuga y el filtrado se recoge en el tanque de descarga desde el cual se envía al exterior a través del sistema de efluentes.

Como ha quedado de manifiesto, se puede indicar que los residuos radiactivos que se estudian en esta Memoria se generan dentro de las centrales nucleares tipo PWR principalmente en el sistema de control químico y de volumen y en el sistema de tratamiento de residuos radiactivos, y en las centrales nucleares BWR en el sistema de purificación del agua del reactor y en el sistema de tratamiento de residuos. A continuación se describen las principales características de los residuos objeto de estudio.

RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

El uso de agua como moderador y refrigerante en un reactor tiene grandes ventajas como: bajo coste, alto calor específico, alta conductividad térmica y baja viscosidad. Para que dicho moderador o refrigerante funcione correctamente, es necesario que el agua sea de elevada pureza, del orden de 1.0×10^6 ohm-cm de resistividad. Las impurezas en el refrigerante o moderador (4):

a) posiblemente pasarían a ser radiactivas al atravesar el núcleo del reactor. Esto aumentaría los niveles de radiactividad en el sistema reduciéndose la accesibilidad para el mantenimiento.

b) afectarían a los materiales con los que está en contacto incrementando la corrosión del sistema e,

c) incrementarían la descomposición radiolítica del agua.

Para lograr y mantener el grado de pureza requerida de la forma más económica posible, se han realizado diferentes estudios de desmineralización mediante resinas de intercambio. Esta desmineralización se aplica al refrigerante y moderador para eliminar los iones que absorben neutrones y los productos de descomposición y corrosión activados, mediante purificación continua de un porcentaje del volumen total del agua recirculante.

El uso de las resinas de intercambio iónico con filtración se aplica desde 1962 en los reactores de agua a presión o de agua en ebullición para la purificación del agua de refrigeración.

Por otro lado, el intercambio iónico se usa en unión con otros procesos como precipitación química, prefiltración, electrodiálisis o evaporación para eliminar la radiactividad en otros líquidos que se producen durante la descontaminación de equipos, reparaciones y mantenimiento de circuitos del reactor contaminado, instrumentos, habitaciones y material. Los residuos de este tipo que se someten al tratamiento de resinas de intercambio iónico tienen algunas limitaciones, destacando entre ellas:

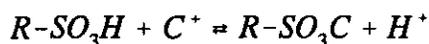
- La concentración de sólidos suspendidos en los residuos radiactivos debe ser menor de 4 ppm (5), ya que en caso contrario dichos sólidos interferirían con el proceso cubriendo la superficie intercambiadora y adsorbiendo radionucleidos. Los intercambiadores iónicos son demasiado valiosos para usarse como filtros intermedios. Una excepción serían los intercambiadores naturales de bajo coste, como las zeolitas o arcilla, que filtran e intercambian iones.
- Generalmente, la concentración de sólidos totales en el residuo debe ser menor de 2500 mg/L (6). De no ser así, la mayoría de los sólidos en la disolución se ionizarían y competirían con los radionucleidos en la ocupación de los lugares de intercambio. La cantidad de ciclos que puedan realizarse antes de que la resina se agote dependerá de la concentración de sólidos presentes en la disolución.

- La radiactividad asociada con coloides y elementos que no se presenten en forma de electrólitos debe ser muy baja. Los elementos que no se presenten como electrólitos no se ven afectados por el intercambiador mientras los coloides podrían cubrir el intercambiador y evitar por tanto la eliminación de la actividad de los elementos electrólitos. Esto implica que la actividad coloidal debe separarse previamente mediante el uso de adsorbentes o mediante electrodiálisis.

Como se ha descrito hasta este punto, en las centrales nucleares el método del intercambio iónico está muy extendido en los sistemas de refrigerantes del reactor, agua de piscinas del combustible y otro tipo de residuos líquidos. En estas aplicaciones se emplean normalmente resinas sintéticas comerciales a base de polímeros de estireno a los que se ha reticulado con divinilbenceno y a las que se ha sustituido un grupo funcional.

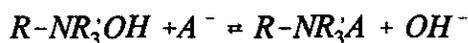
De entre todos los tipos de resinas, sólo tienen interés para el tratamiento de residuos las catiónicas fuertes, tipo $R-SO_3H$ y las aniónicas fuertes, tipo $R-N^+R'_3OH^-$, donde R representa la cadena orgánica de la resina y R' son radicales orgánicos. Tal como se ha indicado, normalmente se utilizan en forma protonada e hidroxilada respectivamente, por lo que los equilibrios de intercambio que se establecen son:

1.- Resina catiónica fuerte:



C⁺ es cualquier catión

2.- Resina aniónica fuerte:



A⁻ representa cualquier anión

Cuando la gran mayoría de los espacios de intercambio de una resina están ocupados por iones distintos de los que originalmente los ocupaban (H^+ o OH^-) se dice

que la resina está agotada. Dada la reversibilidad del proceso de intercambio iónico, una resina agotada que se mantiene en servicio puede liberar o "fugar" iones que previamente ha retenido.

Para el tratamiento de los residuos líquidos de la central normalmente se emplean **lechos mixtos** de ambas resinas con una relación 1:1 equivalente aniónica-catiónica. Durante la operación con lechos mixtos, los intercambiadores aniónicos y catiónicos están íntimamente mezclados para asegurar que la solución ácida formada después del contacto con el H^+ de la resina catiónica se neutraliza inmediatamente por los OH^- de la resina aniónica. El residuo resultante se mantiene con un pH neutro y por lo tanto no se requieren materiales especiales de construcción. Los factores de descontaminación se sitúan en torno a 100 y la calidad del agua efluente de una o dos etapas de desmineralización es muy elevada, consiguiéndose agua apta para su reutilización en la central.

Las resinas en polvo pueden ser usadas como filtros, incrementando la doble función de filtración e intercambio iónico el factor de descontaminación logrado.

Una vez agotadas las resinas se descargan arrastradas por agua y aire comprimido al sistema de residuos sólidos.

Es importante destacar que las resinas de intercambio iónico son un residuo radiactivo importante e "indirecto" ya que originalmente no son radiactivas, pero al "limpiar" los líquidos que por ellas pasan se convierten en residuo radiactivo, y que además pueden alcanzar valores muy significativos de actividad por unidad de volumen. Una resina intercambiadora de iones en un sistema de tratamiento de residuos está bien gestionada cuando se descarga lo más "agotada" posible de modo que la actividad por unidad de volumen sea la mayor posible; el precio a pagar por almacenar mucha actividad en poco volumen es que se origina un problema de manipulación y tratamiento

en una etapa posterior, como es la inmovilización y embidonado, pero se cumplirá el criterio de minimizar el volumen físico de residuo generado.

Las resinas que se han visto hasta ahora, una vez "agotadas" pasan a constituir lo que hemos denominado residuos sólidos, los cuales deben someterse a un proceso de caracterización, objeto de estudio en esta Memoria, que nos dará la información adecuada y precisa en cuanto a contenido de radionucleidos y actividad.

CONCENTRADOS DE EVAPORADOR

Los residuos líquidos que se producen durante la descontaminación de equipos, reparaciones y mantenimientos de circuitos del reactor y la descontaminación de habitaciones y material, deben someterse a diferentes tratamientos con objeto principalmente de convertir y/o concentrar la radiactividad en un mínimo volumen sólido. Para seleccionar el tratamiento más aconsejable y económico aplicable a dichos residuos líquidos, se deben realizar las siguientes consideraciones (3):

- Cantidad de líquido
- Posibilidad de reciclado de líquidos tratados
- Presencia de partículas
- Composición química de las disoluciones
- pH
- Nivel de actividad total y composición de radionucleidos
- Límites permitidos de descarga
- Criterios de fiabilidad y mantenimiento de la planta, exposición del personal y costes de operación
- Otros requerimientos (toxicidad no radiactiva, temperatura, etc).

Los principales métodos para el tratamiento de los líquidos que generan concentrados (lodos, residuos de evaporador, etc) son:

a) Evaporación

La evaporación es una operación en la que una disolución diluida se concentra mediante el paso a la fase vapor de parte del disolvente de la misma. Esta operación está muy ampliamente difundida en la industria en sus dos aspectos fundamentales: obtener una disolución concentrada a partir de una diluida y obtener disolvente prácticamente exento de sus solutos no volátiles mediante la posterior condensación de los vapores de éste. En el tratamiento de residuos se utilizan ambos aspectos; incluso en ciertos casos se aplica una etapa de desabsorción o desgasificación del vapor de agua inmediatamente después de su condensación para eliminar los gases radiactivos que contiene el residuo líquido.

Se debe tener cuidado para asegurar que el líquido a evaporar no contiene sustancias que puedan ser explosivas o térmicamente inestables. La evaporación se ajusta particularmente bien a residuos de pequeño volumen que requieren elevados factores de descontaminación entre el líquido condensado y el concentrado (se pueden esperar para residuos que no contienen radionucleidos volátiles factores comprendidos entre 10^3 y 10^4). Sin embargo, estos factores disminuyen por la presencia de materiales radiactivos volátiles tales como iodo, rutenio y tritio. Los factores de descontaminación pueden estar afectados asimismo por la formación de jabón, lo que se puede evitar con agentes antiespumantes y mediante control del pH.

La mayoría de los evaporadores industriales, y los empleados en el tratamiento de residuos, utilizan como aporte calorífico para la ebullición de la disolución a concentrar, vapor de agua saturado a baja presión (no es frecuente superar 0.5 MPa). Existen muchos tipos y diseños de evaporadores, pero en todos ellos se pueden distinguir las siguientes partes fundamentales:

- Elemento de calentamiento donde se produce la transferencia de calor entre el vapor de calefacción y la disolución.

- Cuerpo del evaporador que es la vasija que contiene la disolución y donde se produce la ebullición de la misma.
- Separador de arrastres, mecanismo que elimina las gotas de disolución que acompañan a la corriente de vapor.

Adicionalmente, el evaporador puede llevar una bomba de impulsión de la disolución a través del elemento de calefacción, un desgasificador, un condensador, eyectores, etc.

Las características que ofrece la evaporación son:

- Se alcanzan elevados grados de concentración, en consecuencia de actividad y por ello se requiere blindaje, operación a distancia, telemando y cubículos independientes.
- Principalmente tiene interés cuando se quieren alcanzar valores altos de descontaminación o se quieren recuperar productos caros (agua de calidad del primario o ácido bórico).
- El proceso es complejo (dos fases) y metalúrgicamente difícil, ya que altas concentraciones de sales junto con temperaturas y tensiones elevadas favorecen la corrosión de los materiales. La calidad de un sistema de evaporación es muy sensible a la adecuada selección de los materiales.
- Esta técnica se aplica para producir concentrados que van directamente al sistema de solidificación o a recuperar el ácido bórico en un reactor tipo PWR.
- En un reactor tipo BWR se utiliza fundamentalmente para recuperar el sulfato sódico.

b) Tratamiento químico

La elección de compuestos químicos para precipitar y depositar sustancias radiactivas de la disolución depende de la composición química de los propios residuos

y en particular de los radionucleidos presentes. Se requiere la adición de coagulantes para producir lodos con buenas propiedades de filtración. El tratamiento químico es un proceso satisfactorio en casos donde el contenido en sólidos totales es relativamente alto y donde no se requieren grandes factores de descontaminación (aproximadamente 10). Sin embargo, se pueden conseguir factores más elevados de descontaminación para un isótopo específico con coagulantes específicos. Mediante estos procesos químicos aunque los costes son generalmente bajos, la reducción de volumen es también baja en comparación con la conseguida por otros procesos.

Los concentrados (lodos, residuos de evaporador, etc.) que se producen pueden requerir, según los radionucleidos y actividad presente, tratamiento y acondicionamiento antes del almacenamiento. Por lo tanto, en el diseño del sistema de gestión de residuos, se deben considerar los métodos de tratamiento y los problemas asociados con el acondicionamiento de los concentrados resultantes.

Una vez que los diferentes tipos de residuos (resinas y concentrados) han sido recogidos, éstos, como se ha indicado anteriormente, deben someterse a un proceso de caracterización que nos dará la información adecuada y precisa en cuanto a contenido de radionucleidos y actividad. Este proceso es necesario ya que, en una instalación de almacenamiento de residuos radiactivos no se pueden almacenar más que aquellos residuos para los que ha sido diseñada y que, por tanto, cumplen con unos criterios de acondicionamiento y de aceptación que están condicionados a su vez por el modelo elegido.

Estos criterios de aceptación fijan las propiedades de las matrices y bultos, en función del tipo de residuo, del emplazamiento y de las barreras de ingeniería propuestas para su almacenamiento.

1.1. OBJETO DEL TRABAJO

El objeto de este trabajo es el análisis, mediante métodos destructivos, de una serie de radionucleidos emisores de radiación beta (^3H , ^{14}C , ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{99}Tc y ^{241}Pu) presentes en residuos típicos de centrales nucleares tipo PWR y BWR (resinas gastadas de intercambio iónico y concentrados de evaporador) y cuya determinación es necesaria para el cálculo del inventario en un almacenamiento de residuos de radiactividad media y baja, como consecuencia de su largo período de semidesintegración (Tabla II). El análisis específico de dichos radionucleidos se realiza mediante la técnica de centelleo en fase líquida.

Tabla II
Características radiactivas

Radionucleido	Período de semidesintegración ($T_{1/2}$) en años	Energía máxima (keV)
^3H	12.3	18.6
^{14}C	5730	156.5
^{63}Ni	100	65.9
^{90}Sr	28	546.0
^{99}Tc	2.1×10^5	293.6
^{241}Pu	14.4	20.8

Asimismo, se trata de obtener unas correlaciones entre los radionucleidos mencionados anteriormente y otros radionucleidos fáciles de medir mediante espectrometría gamma (^{60}Co y ^{137}Cs).

En el almacenamiento en superficie de residuos de radiactividad media y baja, donde se prevé que después de unos 300 años no se aplicará ningún tipo de control, es especialmente necesario asegurar que no hay áreas específicas con un riesgo mayor que el que permitan las normas. Esta situación inevitablemente lleva al establecimiento de límites en el contenido radiactivo de los radionucleidos contenidos en los bultos

individuales que se almacenan (actividad específica por unidad de masa o volumen del residuo acondicionado).

Con vistas al almacenamiento en superficie, y según los estudios realizados en España, el riesgo a largo plazo relacionado con la seguridad del emplazamiento viene determinado por la presencia de los siguientes radionucleidos ^3H , ^{14}C , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{94}Nb , ^{99}Tc , ^{129}I , ^{135}Cs , ^{137}Cs y elementos transuránicos (Np, Pu, Am y Cm).

Por tanto, una vez que se generan los residuos radiactivos es necesario conocer, en ellos, la actividad de una serie de radionucleidos emisores alfa, beta y gamma de manera que el residuo final acondicionado cumpla con los criterios de aceptación del repositorio donde serán almacenados. Es por lo que ha sido necesario desarrollar métodos radioquímicos y analíticos, tanto para la preparación de los diferentes tipos de residuos (resinas y concentrados) a analizar, así como para la determinación de la concentración radiactiva de aquellos radionucleidos que se consideran críticos por tener un elevado período de semidesintegración.

En Química Analítica se puede escoger actualmente entre un número, cada vez mayor, de métodos basados en principios físicos, químicos y bioquímicos. Para que un nuevo método analítico se adopte en el mundo de la ciencia aplicada y de la técnica, es necesario que sea, por lo menos, tan eficaz como los demás métodos de análisis existentes. Además, dicho método tendrá la más amplia aceptación si presenta ventajas excepcionales en cuanto a sensibilidad, rapidez, precisión, coste, pequeños efectos de matriz, preservación de la muestra, etc. respecto a otros. Con este objetivo general y como se ha indicado anteriormente, en esta Memoria se pretende desarrollar los métodos de separación radioquímica necesarios para la determinación de los emisores beta puros y en particular ^3H , ^{14}C , ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{99}Tc y ^{241}Pu en residuos de operación de centrales nucleares tales como resinas gastadas de intercambio iónico y concentrados de evaporador.

Las características analíticas sobre las que se ha prestado una especial atención son:

- Posibilidad de utilización de aparatos simples y de sencillas manipulaciones.
- Obtención de un adecuado rendimiento de separación que pueda ser determinado convenientemente.
- Obtención de una muestra final para la medida que esté suficientemente libre de interferencias.
- Posibilidad de analizar un considerable número de muestras simultáneamente.

Los métodos se comparan en los términos anteriormente mencionados con otros existentes y que se consideran en el apartado de antecedentes.

Por otro lado y, dado que los residuos que estamos mencionando son acondicionados en las centrales en bidones de 200 L, para realizar una buena gestión de dichos bultos es necesario conocer los niveles de actividad de cada uno de los radionucleidos presentes en los mismos, lo cual resulta un serio inconveniente ya que de momento no es posible realizar la medida de todos ellos mediante técnicas no destructivas.

Es por ello, por lo que se tratará de establecer unas funciones que correlacionen la actividad de radionucleidos que se puedan cuantificar fácilmente por métodos no destructivos (espectrometría gamma) con la actividad de aquellos radionucleidos objeto de estudio en esta Memoria y para los que es necesario realizar análisis destructivos para su determinación cuantitativa.

1.2. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL ANÁLISIS RADIOQUÍMICO

El análisis radioquímico puede definirse como: *“Determinación de la actividad y de la forma química en que se encuentra un radionucleido en una muestra”* (8).

La determinación sensible y precisa de la actividad de un radionucleido, en ausencia de otros radionucleidos interferentes, es un problema relativamente simple de resolver eligiendo una técnica de medida adecuada según el radionucleido objeto de análisis. Así la determinación de radionucleidos emisores gamma con energías superiores a 50 keV se puede realizar mediante espectrometría gamma directa. Sin embargo, las muestras de residuos radiactivos generados en Centrales Nucleares contienen una mezcla de radionucleidos (emisores gamma, beta y alfa), por lo que la determinación con precisión de las actividades de los radionucleidos de interés no es siempre posible por técnicas instrumentales directas, sobre todo si la concentración radiactiva del radionucleido a determinar es baja con relación a la concentración de otros radionucleidos presentes y especialmente en el caso de que el radionucleido de interés sea un emisor beta puro de baja energía, tema que nos ocupa en esta Memoria. En estas ocasiones es necesario recurrir al empleo de separaciones radioquímicas que permitan aislar completamente el radionucleido de interés y por tanto encontrarlo en forma radioquímicamente pura.

Existen numerosos métodos de separaciones radioquímicas de acuerdo con los radionucleidos a separar y el procedimiento empleado: precipitación, extracción con disolventes, intercambio iónico, etc.

La aplicación de un método radioquímico lleva consigo, generalmente, las siguientes etapas:

- **Disolución de la muestra problema.**
- **Adición de portadores y trazadores.**
- **Separación química del radionucleido a determinar.**
- **Medida de la actividad del radionucleido a determinar.**

1.2.1. Disolución de la muestra problema

Se consideran dos tipos de muestras: sólidas y líquidas con productos insolubles en suspensión. En esta primera etapa se incluyen los tratamientos necesarios para conseguir una completa disolución de ambas muestras.

1.2.2. Adición de portadores y trazadores

Primeramente se añade a las muestras una cantidad significativa del elemento estable del radionucleido a determinar, que recibe el nombre de **portador**. Esta adición se realiza debido a que la concentración másica de los radionucleidos en las disoluciones es tan insignificante que éstos pueden ser absorbidos por cualquier material sólido, las paredes del recipiente que los contiene, y será imposible realizar su separación química mediante precipitaciones selectivas.

Según su naturaleza los portadores pueden ser isotópicos y no isotópicos. En la mayoría de los casos se utilizan los portadores isotópicos, tanto para el radionucleido a determinar como para los radionucleidos a separar de éste. Sin embargo, hay algunos casos en que no es posible utilizar un portador isotópico (caso del radio), empleándose como portador un elemento con propiedades químicas similares al nucleido a determinar (7), ya que es imprescindible que el portador le acompañe cuantitativamente en todas las etapas de la separación.

Aunque en general el portador se emplea para el isótopo radiactivo cuya separación se va a realizar y cuya actividad se va a medir, en otras ocasiones se utilizan portadores de otros isótopos radiactivos para impedir que alguno de éstos acompañe, por

coprecipitación o adsorción, al producto que interesa separar, recibiendo el nombre de portadores de retención.

La adición de un portador del radionucleido a determinar presta una ventaja adicional a las separaciones radioquímicas de todo el proceso, ya que no necesitan ser totalmente cuantitativas. En efecto, si se añade una cantidad exactamente conocida de portador, una vez diluidos isotópicamente los átomos del radionucleido y del portador, la actividad específica del radionucleido permanecerá constante a lo largo de todo el proceso de separación respecto al portador, por lo que la fracción obtenida del portador al final del proceso es exactamente la fracción recuperada de la actividad del isótopo radiactivo. Conocida la concentración inicial del portador y su concentración final, después de realizar todo el proceso de separación, se puede obtener un factor denominado rendimiento químico. Basta por tanto la determinación del rendimiento químico de la separación del portador para poder realizar la corrección de la actividad del radionucleido como si se hubiese realizado una separación cuantitativa y corregir así las pérdidas ocasionadas.

En el caso de los **trazadores** se añade a las muestras un radionucleido que es un isótopo radiactivo del que se va a medir. Dicho trazador permite establecer la relación entre la radiactividad medida y la que está inicialmente presente en la muestra, es decir, al igual que la adición de portador, permite establecer el rendimiento químico del proceso, en este caso mediante la medida radiactiva del trazador. Pese a ello, es conveniente en ocasiones adicionar también portadores, debido a los motivos ya mencionados.

Algunos criterios en la elección del trazador adecuado son (9):

Simplicidad en la medida, teniendo un período de semidesintegración adecuado.

Las propiedades radioquímicas, químicas y físicas del trazador han de ser bien conocidas. En las operaciones químicas y físicas debe tener un comportamiento exactamente igual que los radionucleidos a determinar.

La radiación emitida por el trazador debe tener una energía diferente a la de los radionucleidos a determinar para que no se interfieran en el espectro.

El trazador no debe estar presente como componente de la muestra, ya que ésto llevaría a cometer graves errores en la determinación del rendimiento químico.

Todos estos requerimientos pocas veces se cumplen a la vez pero hay que tratar de utilizar aquel trazador que mejor reúna estas condiciones.

En algunos casos el trazador que se añade es el mismo que el radionucleido que se quiere determinar, en cuyo caso recibe el nombre de patrón interno, y el proceso de separación química se realiza con dos fracciones de la muestra, una sin patrón interno y otra a la que se le ha añadido dicho patrón. Esta opción solo se puede aplicar cuando el proceso de separación que se lleva a cabo origina rendimientos químicos prácticamente idénticos.

1.2.3. Separación química del radionucleido a determinar

Los métodos de separación utilizados en radioquímica son todos los empleados en la química analítica clásica, desde los más tradicionales, como precipitación, extracción, destilación, hasta los más modernos, como cromatografía de extracción, cromatografía de gases, etc.

1.2.4. Medida de la actividad del radionucleido a determinar

Según el tipo de emisión radiactiva, alfa, beta o gamma principalmente, del radionucleido a determinar, se utilizará un tipo de detector u otro. Los detectores se pueden clasificar en:

a) Detectores de gas

Cámaras de ionización.

Contadores proporcionales.

Contadores Geiger-Müller.

b) Detectores de estado sólido

Detectores de barrera de silicio.

Semiconductores intrínsecos.

Semiconductores de Ge(Li).

c) Detectores de centelleo

Centelleadores inorgánicos: INa(Tl), SZn(Ag).

Centelleadores orgánicos sólidos: plásticos.

Centelleadores orgánicos líquidos.

En esta Memoria y debido a que se van a analizar radionucleidos emisores beta, nos centraremos en el uso del detector de centelleo líquido del que a continuación analizaremos sus características principales.

1.3. CARACTERÍSTICAS DEL ANÁLISIS MEDIANTE CENTELLEO LÍQUIDO

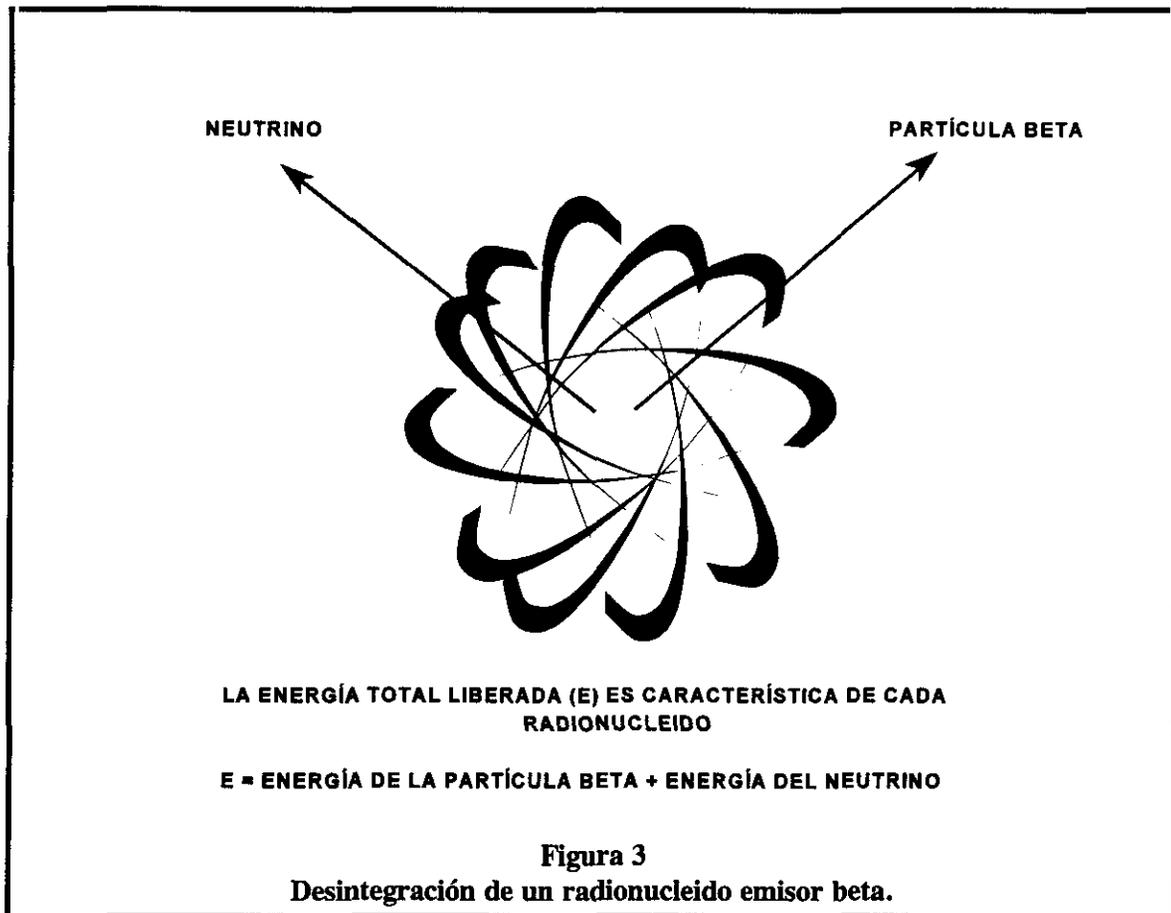
1.3.1. Desintegración radiactiva

La desintegración radiactiva es un proceso complejo que implica la transformación del núcleo y la emisión de partículas alfa, beta y/o gamma. Estas emisiones interaccionan con la materia perdiendo toda su energía en numerosas colisiones.

Por lo que se refiere a la detección y medida de radionucleidos emisores gamma normalmente no plantea dificultades especiales (salvo a muy baja energía), debido al gran poder de penetración de esta radiación, pudiéndose incluso realizar la determinación mediante análisis directos, sin embargo, en el caso de radionucleidos emisores beta puros, en especial los emisores de baja energía, tales como el ^3H ($E_{\beta \text{ máx}} = 18.6 \text{ keV}$), ^{63}Ni ($E_{\beta \text{ máx}} = 65.9 \text{ keV}$), ^{14}C ($E_{\beta \text{ máx}} = 156.5 \text{ keV}$) o el ^{99}Tc ($E_{\beta \text{ máx}} = 293.6 \text{ keV}$), la medida de su actividad, una vez realizada la separación específica para cada radionucleido, ofrece dificultades considerables ya que, debido al corto alcance de tales partículas, la autoabsorción en la propia muestra y la absorción en el aire y ventana del detector, conducirían a un rendimiento prácticamente nulo.

La solución a este problema la ofrece el empleo de sustancias fluorescentes en fase líquida, en las que se disuelve la muestra radiactiva. De esta forma, las partículas beta que se producen en la muestra, encuentran a su alrededor un medio fluorescente que transforma la energía cinética de la partícula en radiación luminosa, con lo que dicha radiación emitida puede ser detectada por un fotomultiplicador, eliminándose el efecto de autoabsorción en la muestra, al estar ésta en íntimo contacto con la sustancia fluorescente, y el efecto de absorción en ventana al no existir ésta.

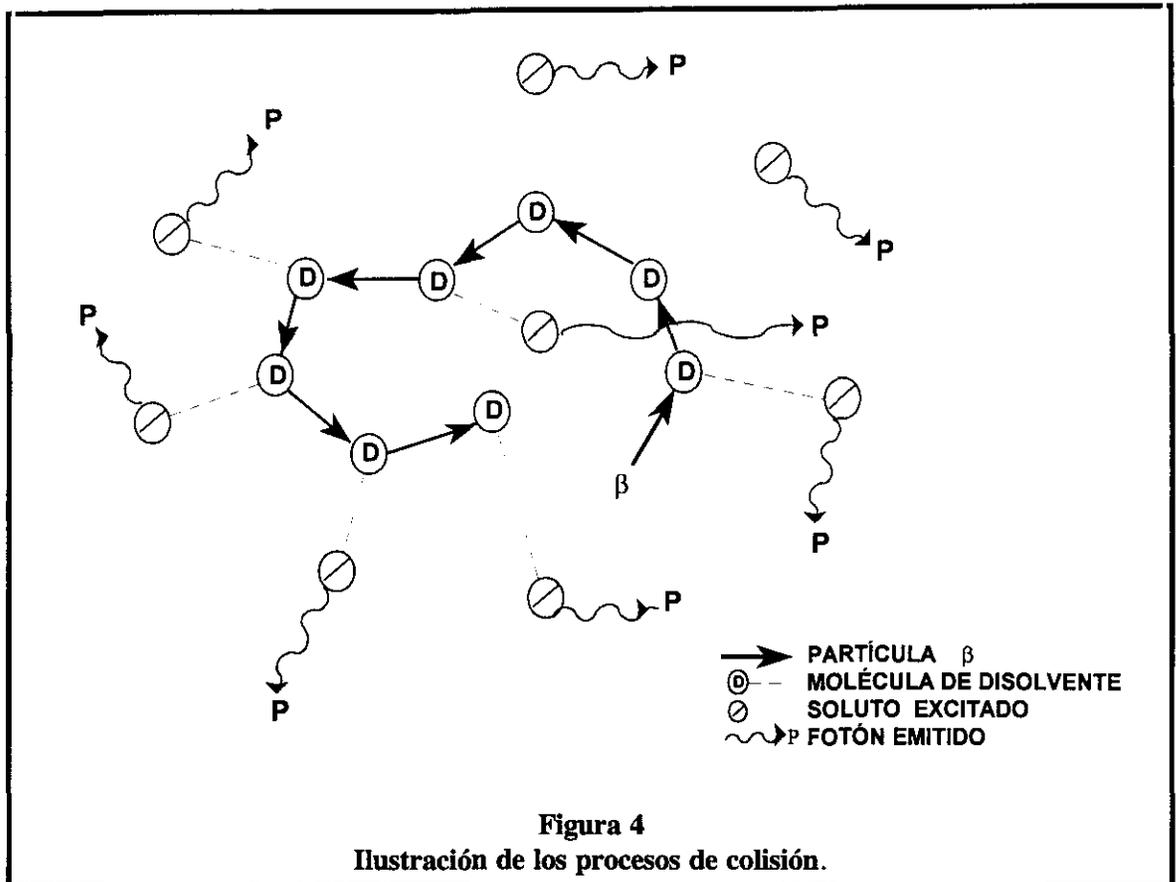
A continuación y para comprender el proceso de centelleo líquido se analiza el camino que sigue una desintegración beta (10) (Figura 3).



Se observa que se produce la emisión de dos partículas: un electrón o partícula beta procedente del núcleo y un neutrino. Estas partículas se emiten simultáneamente y su energía es característica de cada radionucleido. El neutrino es una partícula que no ioniza la materia y no puede ser detectada. La emisión de la partícula beta puede ser detectada en su proceso de interacción con la materia.

La energía del electrón es de tipo cinético, y como cualquier otra masa en movimiento, disipa su energía mediante colisiones en el medio donde se libera. La energía es absorbida por el medio de tres maneras diferentes: agitación térmica, ionización y excitación de los átomos.

La técnica de medida basada en el centelleo líquido aprovecha la excitación molecular para transformar la energía cinética asociada a las partículas beta en energía luminosa, por medio de una sustancia orgánica fluorescente (Figura 4).



La radiación luminosa emitida es detectada de la forma habitual por un tubo **fotomultiplicador** transformándose así la energía luminosa en impulsos eléctricos proporcionales a las desintegraciones radiactivas.

Los componentes de la mezcla centelleadora son:

- **Disolvente**, cuyo papel consiste en transformar la energía cinética de las emisiones beta en energía de excitación de sus moléculas. El más utilizado es el tolueno.
- **Soluto primario**, transforma la excitación del disolvente en radiación ultravioleta. El más utilizado es el 2,5-difenil oxazol (**PPO**), el cual tiene un buen

rendimiento de centelleo en concentraciones moderadas, una solubilidad buena en el disolvente, bajo coste y no reacciona con la mayoría de los productos que se miden por centelleo líquido.

- **Soluto secundario**, desplaza la longitud de onda de la radiación luminosa que emite el soluto primario a la zona del visible. El más utilizado es el 1,4-bis-[2-(4-metil-5-feniloxazolil)]-benceno (**dimetil-POPOP**).

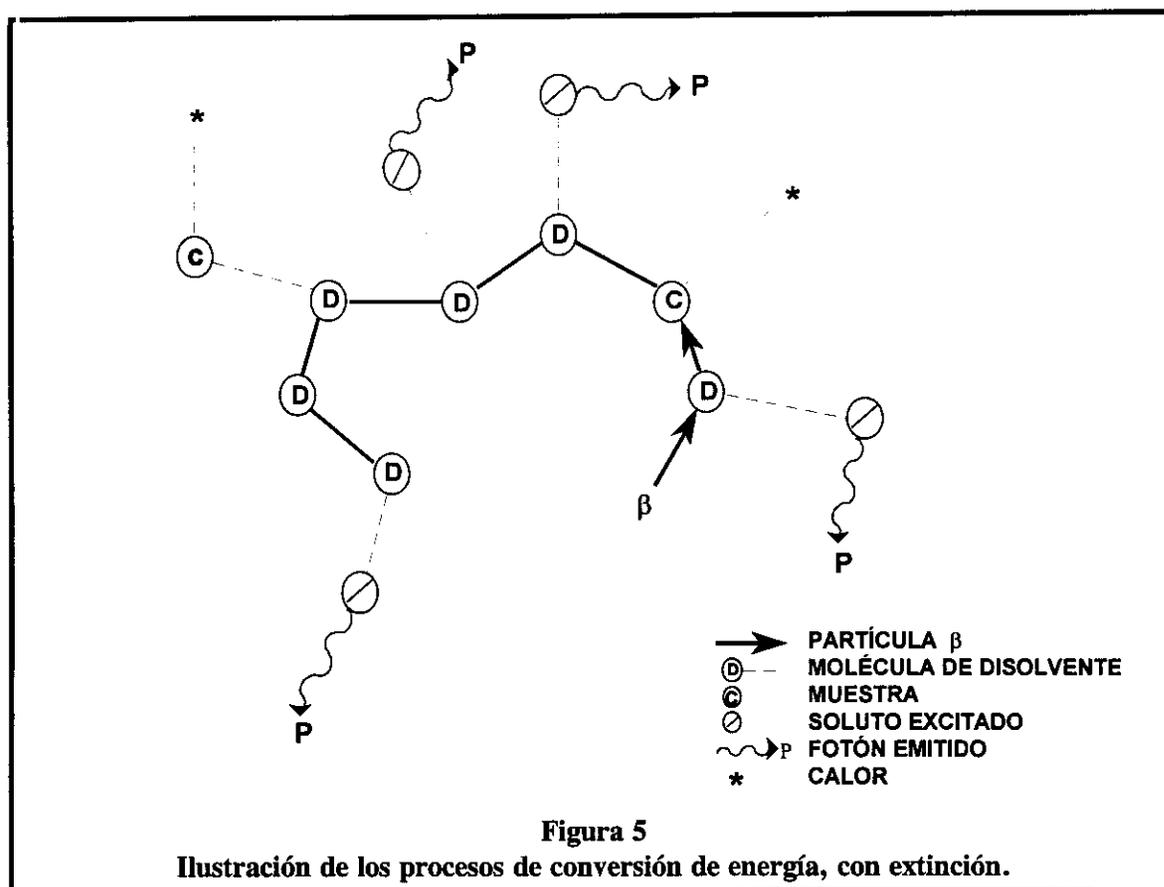
1.3.2. Extinción

El proceso mediante el cual la partícula beta se transforma en radiación luminosa puede ser alterado por la presencia de sustancias o cambios en la propia muestra los cuales producen una degradación en el tamaño y en la ubicación del espectro beta, es decir, se observa una pérdida de energía y área del espectro. Este fenómeno de **extinción** se origina por las siguientes causas:

- a) Variación física del medio centelleador (turbidez, presencia de precipitados finos, mala homogeneidad, etc).
- b) Impedimentos en la transmisión primaria de la energía (impurezas químicas).
- c) Absorción de la radiación luminosa que se produce en el soluto primario o secundario por parte de otros componentes de la muestra, que hace descender el número total de fotones producidos en la interacción de la emisión beta. Esta forma de extinción de la radiación luminosa emitida se refiere a una extinción óptica. La causa más común es debida al color de la muestra, por lo que se denomina extinción por color.

En la **Figura 5** se muestran esquemáticamente estos procesos para una muestra disuelta, cuya desintegración radiactiva producirá la emisión de una partícula beta que disipará su energía cinética por colisión.

En dicha Figura "c" representa las moléculas de la muestra, observándose una colisión beta con una molécula de disolvente (D) el cuál transfiere su energía a los solutos que se excitan (O) y originan un fotón, así como una colisión con una molécula de la muestra en la que la energía se disipa en forma de calor (*).



1.3.3. Calibración

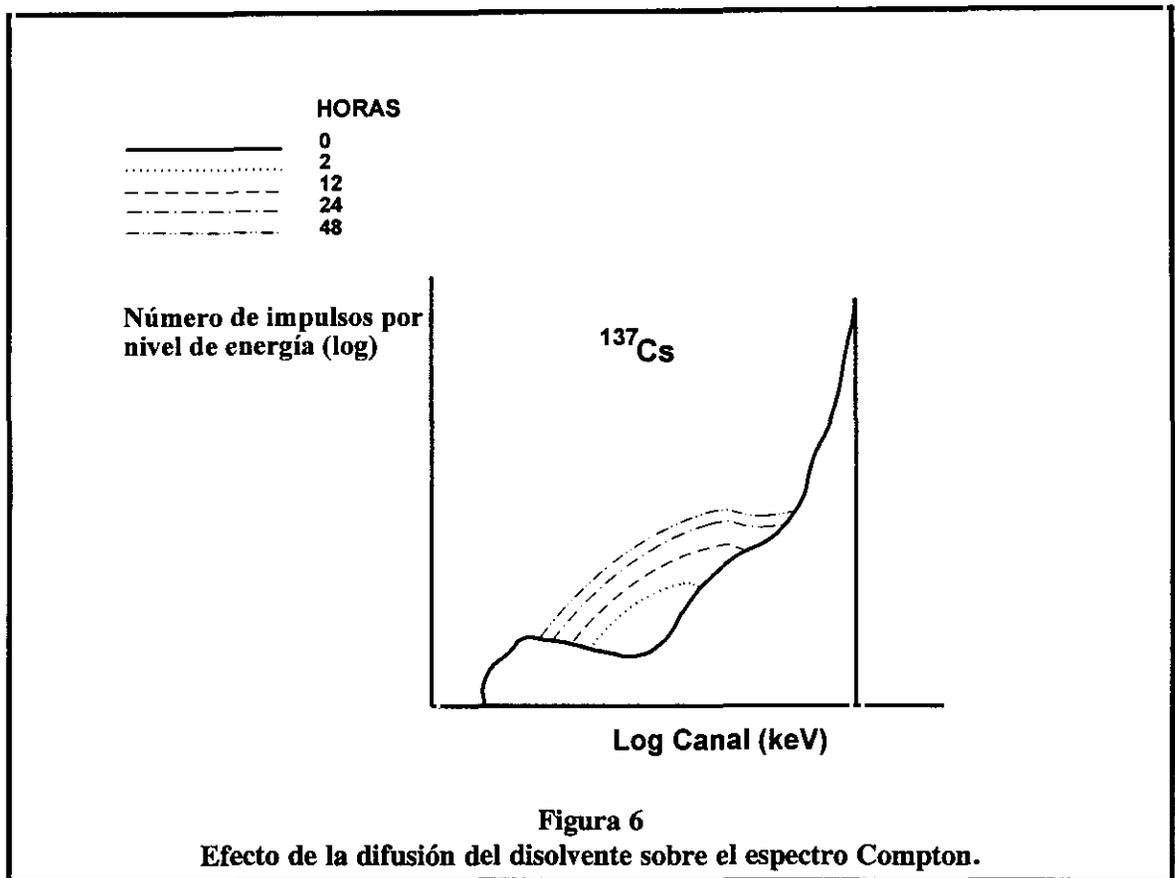
La presencia de impurezas en las muestras hace que normalmente tengan lugar procesos de extinción, lo que implica que se debe llevar a cabo un proceso de calibración previo que permita determinar la eficiencia de contaje del equipo.

Existen infinidad de métodos de calibración de los cuales el más utilizado es el denominado **patrón externo**. Este método se basa en que si se irradia con fotones gamma, procedentes de una fuente externa, a los solutos que contiene la mezcla

centelleadora se produce en ella el efecto Compton cuyo espectro es análogo a un espectro beta de alta energía. En este pseudoespectro beta se producen los mismos efectos que los causados por la interacción de la partícula beta en el seno de los luminiscentes añadidos.

La pérdida de rendimiento se correlaciona con un parámetro que se puede calcular a partir del espectro Compton de las siguientes maneras:

1. Relación entre las detecciones de dos zonas del espectro. Relaciona numéricamente los impulsos acumulados durante la irradiación en dos regiones, en las que se cuentan los sucesos existentes en cada una de ellas dividiéndose entre sí. Este método depende del efecto pared, efecto que distorsiona el espectro Compton originado por el patrón externo como consecuencia de que los disolventes orgánicos pueden penetrar en la pared de los viales de plástico, convirtiéndose ésta en un centelleador. Este efecto introduce un espectro parásito en la región de bajas energías del espectro Compton (**Figura 6**). Este espectro parásito no está afectado por la extinción, por lo que introduce errores importantes en el cálculo de la actividad. Este método también se ve afectado por el volumen que se encuentra en el vial ya que cuando éste disminuye por debajo de 10 mL, la forma del espectro cambia en la región de más baja energía.



2. Energía máxima del espectro Compton. Debido a la presencia de una “cola fluctuante” en el espectro Compton obtenido en escala lineal y con objeto de simplificar los cálculos, se considera como final de espectro el número de canal al que corresponde el 99% del total de cuentas del espectro de electrones Compton.

3. Inflexión del espectro en su zona de altas energías. La fuente de calibración externa que permite evaluar este parámetro más fácilmente es el ^{137}Cs . Toma como punto característico el punto de inflexión del borde Compton, es decir, el canal para el que el número de cuentas es la mitad del máximo del espectro.

4. Energía media del espectro o SIE. En este caso el isótopo más apropiado es el ^{226}Ra debido a su mayor distribución energética. La energía media del espectro se obtiene calculando el primer momento o centro de gravedad del espectro.

5. Energía ponderada del espectro Compton o tSIE. El isótopo empleado es el ^{133}Ba . En lugar de utilizar el espectro Compton generado en la muestra por el patrón externo, se usa un espectro transformado. Una técnica matemática se aplica a la distribución energética para corregir las distorsiones del espectro. Estas distorsiones son debidas al efecto pared, variaciones de volumen y extinción por color, es decir, se obtiene la energía media de las zonas del espectro que no están afectadas por factores anómalos.

Este último método es el utilizado para determinar la extinción de las muestras en este trabajo ya que presenta ciertas ventajas sobre los demás:

- Los resultados de la actividad son independientes del efecto pared.
- Los resultados de la actividad son independientes del volumen de mezcla (muestra + centelleador).
- tSIE sólo depende de la distribución espectral siendo independiente de las cuentas acumuladas.
- Al utilizar ^{133}Ba la energía es suficientemente baja para reducir o incluso eliminar las distorsiones espectrales causadas por la interacción de los rayos gamma con el material de la cámara de contaje.
- Por último, se puede usar una sola curva de calibrado para cada radionucleido sin tener en cuenta el tipo de mezcla centelleadora utilizada, los agentes de extinción, el tipo de muestra o volumen, el tipo de vial y el tamaño.

Conocido el rendimiento para cada muestra de calibración y su extinción se establece una relación entre ambos parámetros, obteniéndose una curva de calibración para la extinción.

1.3.4. Fundamento del doble marcaje

La medida de una muestra que contiene dos radionucleidos requiere consideraciones diferentes a las usadas para la medida de un radionucleido aislado. Los dos radionucleidos transforman su energía cinética en la energía luminosa que genera los impulsos eléctricos que mide el equipo. Todos los radionucleidos emisores beta puros producen un espectro continuo extendiéndose desde cero hasta el máximo de energía beta. Si se presentan dos radionucleidos en la misma muestra, se obtiene un espectro que se extiende desde cero hasta el máximo de energía del radionucleido más energético. Inevitablemente, la zona que va desde cero al máximo de energía del radionucleido menos energético registra impulsos de ambos radionucleidos. Estos no se pueden distinguir en ningún sistema de centelleo líquido.

La **Figura 7** muestra una composición de un espectro con dos radionucleidos.

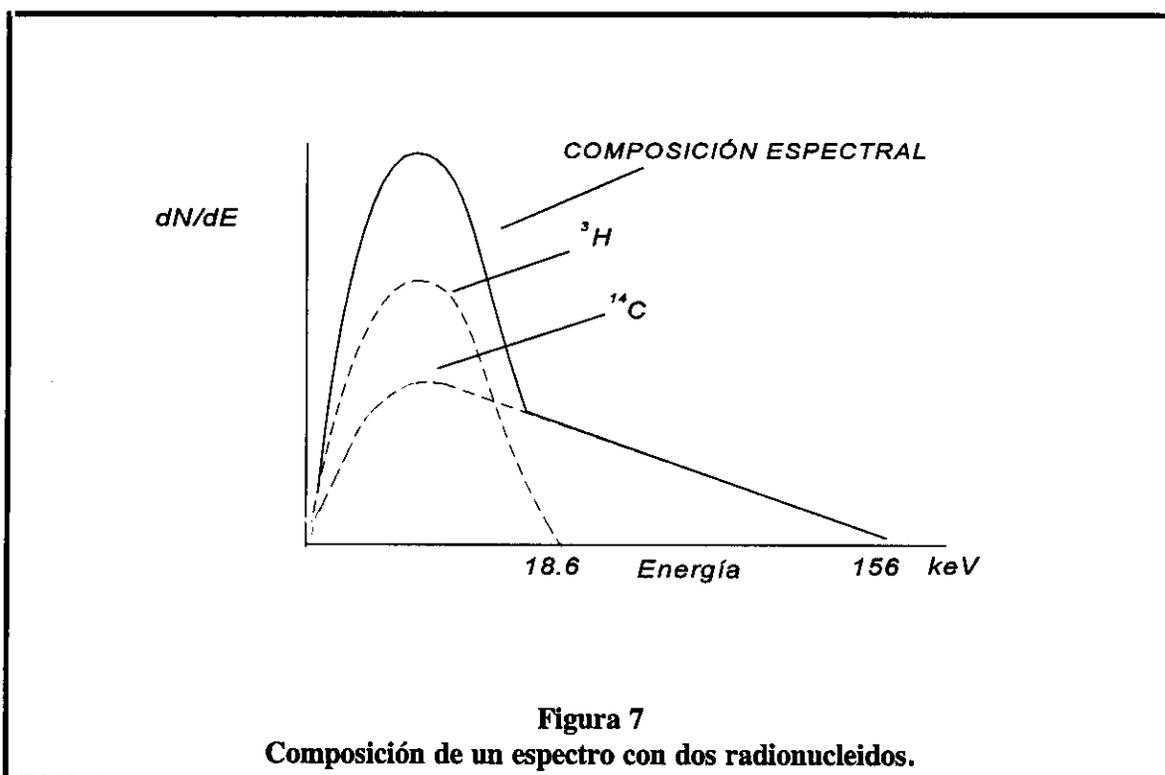
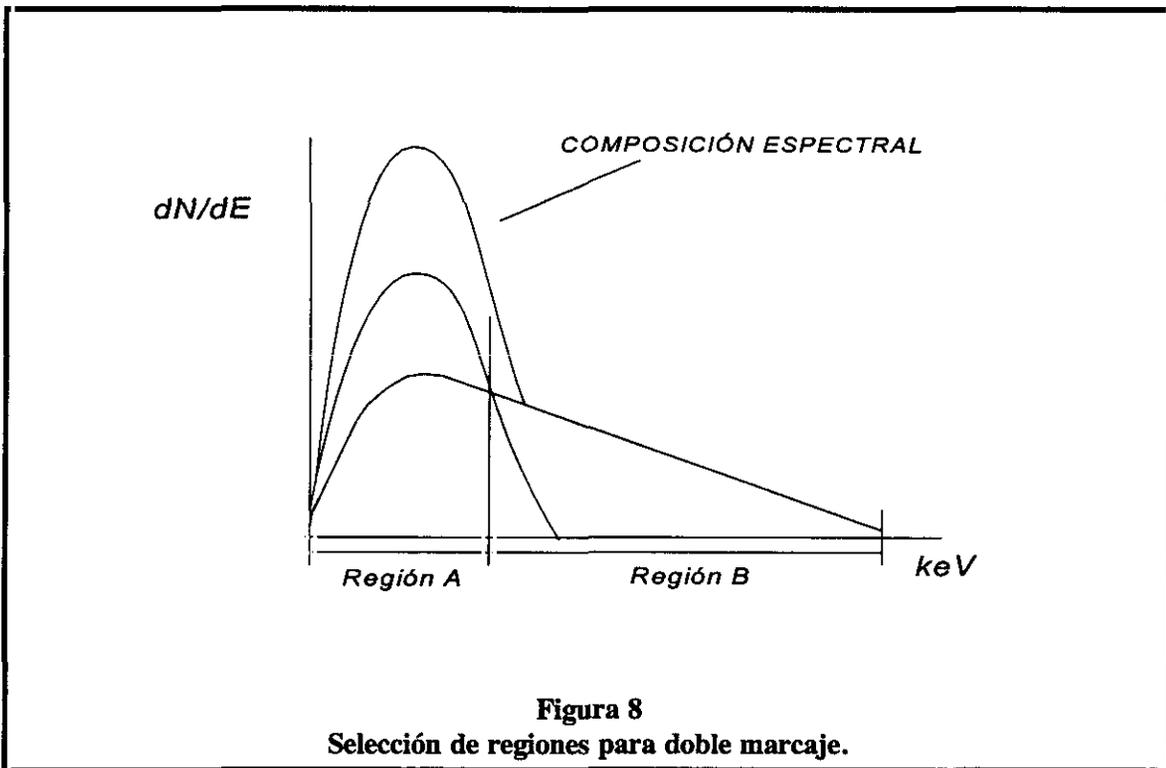


Figura 7

Composición de un espectro con dos radionucleidos.

Para separar los impulsos y estimar la contribución de cada radionucleido usando métodos convencionales para el análisis de la actividad, se requiere definir dos regiones de energía donde almacenar los datos que serán analizados por el multicanal. La **Figura 8** muestra las regiones seleccionadas para analizar la contribución de cada radionucleido.



Matemáticamente, la actividad en **dpm** puede calcularse a partir de la siguiente expresión, según la contribución de las cuentas de cada radionucleido a cada región:

$$A = \text{cpm netas en región A} = \text{cpm del } ^3\text{H} + \text{cpm del } ^{14}\text{C}$$

$$B = \text{cpm netas en región B} = \text{cpm del } ^3\text{H} + \text{cpm del } ^{14}\text{C}$$

como la eficiencia de contaje del equipo (E) es:

$$E = \frac{\text{cpm}}{\text{dpm}} \rightarrow \text{cpm} = E * \text{dpm}$$

sustituyendo en A:

$$A = (E_{LA} * D_L) + (E_{HA} * D_H)$$

donde:

LA se refiere al radionucleido menos energético (³H) en la región A

HA se refiere al radionucleido más energético (¹⁴C) en la región A

D_L son las dpm del ³H

D_H son las dpm del ¹⁴C

y sustituyendo en B:

$$B = (E_{LB} * D_L) + (E_{HB} * D_H)$$

donde:

LB se refiere al radionucleido menos energético (³H) en la región B

HB se refiere al radionucleido más energético (¹⁴C) en la región B

por lo tanto:

$$D_L = \frac{A * E_{HB} - B * E_{HA}}{E_{LA} * E_{HB} - E_{LB} * E_{HA}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

y

$$D_H = \frac{B * E_{LA} - A * E_{LB}}{E_{LA} * E_{HB} - E_{LB} * E_{HA}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Es posible simplificar estas expresiones cuando se selecciona como límite inferior de la región B un valor que excluye los impulsos debidos al radionucleido de más baja energía. En este caso E_{LB} = 0 por lo tanto, la Ecuación 1 se reduce a:

$$D_L = \frac{A * E_{HB} - B * E_{HA}}{E_{LA} * E_{HB}}$$

y la ecuación 2 a:

$$D_H = \frac{B}{E_{HB}}$$

Como se ha indicado en el caso más general, la determinación de la actividad del radionucleido de más baja energía se calcula después de restar en la región A las cuentas del radionucleido de más alta energía del de más baja energía. Si el número de cuentas del radionucleido más energético en la región de más baja energía es grande comparada con el radionucleido menos energético, la sustracción puede producir un número muy pequeño. La precisión del resultado disminuye ya que pequeñas variaciones en el valor restado puede producir grandes errores. Por lo tanto, es una ventaja mantener la eficiencia de contaje del radionucleido de más alta energía en la región A tan bajo como sea posible. Esto puede obtenerse bajando el nivel superior de la región A.

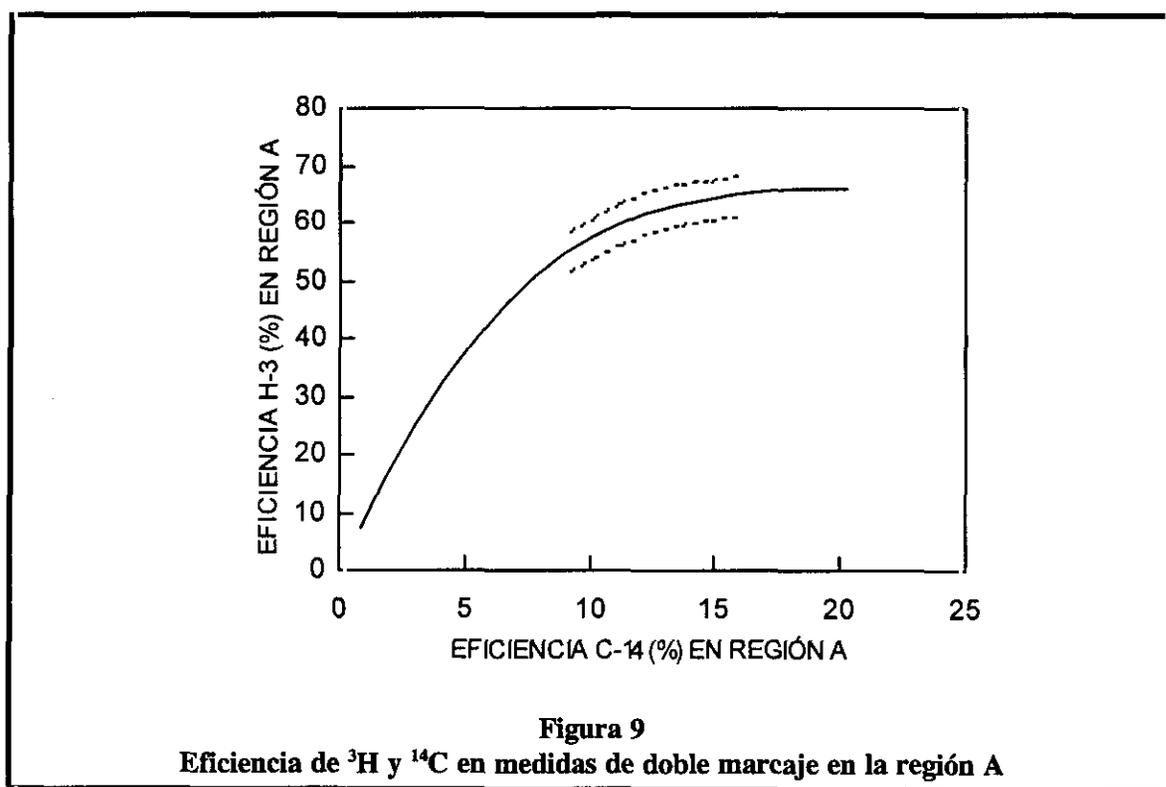
Inevitablemente esto produce una disminución en la eficiencia de contaje del radionucleido con menor energía en la región A, por lo tanto, es necesario alcanzar un compromiso entre la separación del radionucleido y la eficiencia de contaje.

El compromiso está influido por la relación de cuentas de los dos radionucleidos. El usuario debe determinar las regiones límites de acuerdo con el tipo de muestra a analizar. En este punto se debe indicar que si los radionucleidos beta de la mezcla tienen energías máximas similares, el solapamiento entre ambos componentes hace que sea imposible la aplicación de este método. Este no es el caso del ^3H y ^{14}C (la energía del ^{14}C es 8 veces superior a la del ^3H), del ^3H y ^{99}Tc (la energía del ^{99}Tc es 16 veces superior a la del ^3H), ni del ^3H y ^{137}Cs (la energía del ^{137}Cs es 64 veces superior a la del

^3H) que son los radionucleidos que se van a determinar mediante este método en esta Memoria.

Como guía para seleccionar el límite superior de la región A, se sugiere el siguiente procedimiento para la medida de ^3H y ^{14}C :

Se introduce en el equipo de contaje un patrón de ^3H sin extinción y se determinan las cuentas del patrón con la región A entre 0 y 19 keV, grabándose este valor. Se cambia el límite superior a 18 keV y se graba, se repite este procedimiento con el límite superior en 17, 16, 15 keV hasta 4 keV. Se calcula la eficiencia de contaje del patrón de ^3H en cada región seleccionada. Se saca el patrón de ^3H y se introduce el patrón de ^{14}C sin extinción. Se repite el procedimiento usando las regiones anteriores para medir ^{14}C y calcular ^{14}C . Se dibuja una gráfica de resultados representando en ordenadas la eficiencia del ^3H y en abscisas la eficiencia del ^{14}C (Figura 9).



Se observa en la gráfica que cuanto más bajo es el límite superior de la región A la contribución del ^{14}C en dicha región se reduce significativamente, mientras que la eficiencia del ^3H disminuye poco. En la zona que está por debajo de la zona punteada la pérdida de eficiencia del ^{14}C produce una pérdida elevada en la eficiencia del ^3H . Se sugiere tomar como región óptima la zona punteada de la **Figura 9**.

1.4. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Para facilitar la visión en conjunto de los métodos analíticos existentes para la determinación de los diferentes radionucleidos objeto de estudio en esta Memoria, se ha esquematizado su presentación en forma de tablas, siguiendo un orden cronológico, tomando como base el radionucleido a determinar, e incluyendo sus características analíticas más importantes, tales como el tipo y tamaño de muestra, tipo de detector, límite de detección, procedimiento analítico y rendimiento químico.

A través del estudio de las diferentes tablas se observa que, aunque existen muchos procedimientos fiables para la medida de los diferentes radionucleidos en muestras ambientales, apenas existen procedimientos para muestras que presenten la gran diversidad de radionucleidos existentes en residuos de radiactividad baja y media procedentes de centrales nucleares, lo que implicaría posibles interferencias a tener en cuenta en los diferentes métodos existentes. Por otro lado se debe indicar en este punto que a la hora de realizar la comparación de los métodos desarrollados en esta Memoria con los existentes en la bibliografía solo nos fijaremos en los límites de detección cuando existan métodos para determinar el radionucleido objeto de estudio en un tipo de muestras similar al indicado en este estudio, ya que deben tenerse en cuenta las dificultades encontradas para alcanzar límites de detección bajos como consecuencia de dos razones muy importantes:

1. La problemática de los procedimientos radioquímicos para algunos radionucleidos que se encuentran en concentraciones muy bajas, lo que implica que factores de descontaminación que son excelentes en condiciones normales, no sean suficientes cuando la proporción contaminantes/radionucleido analizado es elevada. Esto incrementa la dificultad de obtener productos finales totalmente exentos de contaminación radiactiva ajena al radionucleido que se pretende medir, lo que aumenta el fondo radiactivo de la medida a partir del cual se calcula el límite inferior de detección.

2. El empleo de alícuotas pequeñas como consecuencia de la elevada concentración radiactiva de las muestras destinadas al análisis, que no se compensa con la sensibilidad de los sistemas de detección.

1.4.1. ^3H

El tritio, único isótopo radiactivo del hidrógeno, de número másico 3 ($^1_1\text{H}^3$), se desintegra a $^2_2\text{He}^3$ emitiendo partículas beta con energía máxima de 18.6 keV y período de semidesintegración 12.34 años.

El ^3H es un radionucleido producido de forma natural como resultado de las interacciones de los rayos cósmicos en la atmósfera. Las pruebas con armas atómicas llevadas a cabo en la atmósfera, particularmente durante la década de los sesenta, incrementaron la presencia de este radionucleido en el medio ambiente.

Por otra parte, la producción de energía mediante fisión nuclear genera ^3H , principalmente, por fisión ternaria y por activación de elementos ligeros como el boro, usado como veneno neutrónico para controlar la reactividad del núcleo en los reactores de agua a presión y el litio, usado en el control del pH para evitar corrosiones. La mayoría del ^3H producido como producto de fisión se retiene dentro del combustible nuclear y sólo una pequeña fracción pasa al refrigerante o es liberado como corriente de residuos líquidos o gaseosos (11).

El ^3H al ser un emisor beta puro requiere una separación radioquímica. Como se observa en la **Tabla III** los métodos de separación empleados son destilaciones y combustiones, siendo los métodos de contaje utilizados los que usan espectrómetros de centelleo en fase líquida.

Por otro lado, en la bibliografía consultada (12-15,58), y que no se incluye en la tabla, se describen diversos métodos de preparación de muestras de ^3H una vez aislado

el radionucleido en la muestra objeto de análisis. En dichos trabajos se fijan, según el tipo y naturaleza de la muestra, los parámetros para obtener las mejores condiciones de contaje con espectrómetros de centelleo en fase líquida. Estos parámetros son: regiones, tipo de vial, tipo de mezcla centelleadora, volumen de muestra y volumen de mezcla centelleadora que se introduce en el vial y determinación del parámetro para calcular el grado de impureza que presenta la muestra objeto de análisis.

En esta Memoria se presentan dos estudios experimentales para la determinación del ^3H en los residuos procedentes de centrales nucleares, principalmente resinas gastadas de intercambio iónico y concentrados de evaporador, basados por un lado en la destilación de la disolución obtenida al mineralizar las muestras objeto de análisis y en el empleo de un horno de combustión que origina agua tritiada la cual es recogida para su análisis por centelleo.

En esta Memoria se comparan los métodos de separación estudiados entre sí y con los existentes en la bibliografía.

TABLA III. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ³H EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Residuos radiactivos	—	Contador centelleo líquido	—	El ³ H en forma de agua tritiada (HTO) se separa y purifica de los productos de fisión y activación mediante destilación. Para proporcionar un ambiente oxidante se utiliza un permanganato alcalino. De esta forma los halógenos y otros elementos permanecen en la disolución. El ³ H se recoge en el destilado y se prepara para el conteo en un contador de centelleo en fase líquida.	—	16
Materia vegetal	25 g seco	Contador centelleo líquido	7.4x10 ⁻¹ Bq/L	Se introduce la muestra seca a 60°C en un horno de combustión en atmósfera de oxígeno (Hermann-Moritz). El gas de la combustión pasa a través de un catalizador de oxidación. Tanto el flujo de oxígeno como la calidad del catalizador son esenciales para la buena marcha del ensayo. La muestra se prepara para el conteo por centelleo líquido tomando 10 g de agua y 10 mL de Instagel.	99.5	17
Leche, agua superficial, agua de bebida, agua de lluvia, tierra	—	Centelleo líquido de ultra bajo fondo "Quantulus"	—	Se realiza una destilación de la muestra después de un tiempo de espera para que el ¹³¹ I y ¹³² I presentes en la muestra decaigan de forma que no interfieran en el proceso.	—	18
Sintética	—	Contador centelleo líquido "Aloka"	—	Se realizan las medidas analíticas directamente en la muestra sin tratamiento previo. Las muestras deben contener ³ H(HTO) y ¹⁴ C o ³ H(HTO) y ³² P. Para el cálculo de la actividad se utiliza la técnica denominada "Automatic Efficiency Tracing". Esta técnica consiste en dividir tanto el espectro de un patrón como el de la muestra a medir en varias regiones de medida, determinando las eficiencias de conteo del patrón y la relación de cuentas de la muestra que se va a medir con respecto a cada una de las regiones, de esta forma se obtiene una ecuación de regresión que relaciona las cuentas con la eficiencia de conteo. Con la ecuación de regresión obtenida se determina la radiactividad de la muestra que va a ser medida.	—	19

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA III. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ³H EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Grafito irradiado	1-4 g	Centelleo líquido (Eficiencia= 15-45%)	40 Bq/g (t=900 s)	Se ataca la muestra con HNO ₃ , HClO ₄ y H ₂ SO ₄ , realizándose esta operación a reflujo. El ³ H (HTO) y ⁶³ Ni permanecen en el matraz. Una vez atacada la muestra, una alícuota de la disolución que permanece en el matraz se destila, del destilado se toma una alícuota de 1 mL a la que se añade Instagel o Lumagel y se determina el tritio por centelleo líquido.	90	20
Frotis	—	Contador de centelleo líquido	0.17 Bq/cm ²	En un matraz de combustión con flujo de oxígeno se quema un disco de papel que retiene en su superficie ³ H(HTO), ¹⁴ C, ³² P, ³⁵ S, ⁵¹ Cr y ¹²⁵ I en su superficie. Los productos de combustión, excepto ¹⁴ CO ₂ , se recogen en el matraz que contiene agua oxigenada y un exceso de NaHSO ₃ . El ³ H(HTO), ³² P y ³⁵ S se determinan mediante centelleo en fase líquida. El ³² P se determina mediante contaje Cerenkov. El tritio y ³⁵ S en sus respectivas ventanas de contaje corregidas las cuentas por las eficiencias de los restantes radionucleidos, mediante un sistema de dos ecuaciones.	99.4	21
Agua natural	500 mL	Contador de centelleo líquido	—	Debido a la baja concentración de tritio en el agua natural éste debe ser concentrado, para ello se utiliza el método de concentración electrolítica. Este método consiste en la descomposición electrolítica del agua de modo que en el residuo que permanece en la célula se incrementa el contenido en tritio. Antes de introducir la muestra en la célula electrolítica se realizan diversas destilaciones, con el fin de eliminar materia orgánica, aminas, alcoholes, etc., para evitar posibles envenenamientos y destrucción de los electrodos de la célula electrolítica.	—	22

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

1.4.2. ^{14}C

El ^{14}C se desintegra a ^{14}N por emisión de partículas beta con energía máxima de 156.5 keV y una energía media de 49.4 keV. El ^{14}C es un radionucleido producido de forma natural, en la parte alta de la atmósfera, por la acción de la radiación cósmica sobre el nitrógeno atmosférico, $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})^{14}\text{C}$.

Las pruebas con armas atómicas llevadas a cabo en la atmósfera, particularmente durante la década de los sesenta, incrementaron esta actividad como consecuencia de un aumento en la producción, concentración y dispersión de este radionucleido en dicho medio. Por otra parte, la producción de energía mediante fisión nuclear genera ^{14}C , principalmente, por activación neutrónica del $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})$, $^{13}\text{C}(\text{n},\gamma)$ y $^{17}\text{O}(\text{n},\alpha)$, estando presentes estos radionucleidos en el agua de refrigeración de los reactores de agua ligera, en el combustible nuclear y en los materiales estructurales. Las abundancias de estos isótopos en los materiales activados para ^{14}N , ^{13}C y ^{17}O son respectivamente 99.6, 1.11 y 0.039% (23).

En los residuos de radiactividad baja de una central, la mayor producción de ^{14}C se origina por activación neutrónica de N y O en el agua de refrigeración. El ^{14}C que se produce en el combustible permanece dentro de los elementos combustibles y se puede despreciar como fuente de residuos de baja actividad, a menos por supuesto que hubiera fugas en dichos elementos. El nitrógeno se presenta en el reactor como una impureza del combustible, como gas disuelto en el agua de refrigeración y en los reactivos usados para el control del pH en el moderador (especialmente en las centrales PWR). La cantidad de ^{14}C procedente de esta fuente depende de la concentración de ^{14}N en el agua de refrigeración. La activación de ^{13}C es una fuente insignificante de ^{14}C en los reactores de agua ligera, pero puede ser de gran importancia en reactores moderados por grafito. El ^{17}O está presente en el agua usada como refrigerante/moderador y en el combustible de dióxido de uranio, siendo por lo tanto una fuente importante en la producción de ^{14}C (24).

Kunz describe (25) que la emisión de ^{14}C en las centrales tipo BWR es, en un 95%, en forma de CO_2 mientras que en las centrales tipo PWR es, principalmente, en forma de metano y otros hidrocarburos. Por otro lado se indica que no hay reducción significativa en la concentración de ^{14}C presente en el agua de refrigeración del reactor antes y después de que ésta pase a través de filtros y resinas de cambio iónico. Por lo tanto, debido a la baja relación de producción, a las formas químicas en las que se presenta el ^{14}C y a la fracción de ^{14}C que se libera en forma de descargas líquidas y gaseosas, cabe esperar que las cantidades de ^{14}C presentes en los residuos de baja radiactividad requieran técnicas muy sensibles de medida.

Debido a que el ^{14}C es un emisor beta puro, no puede medirse mediante métodos directos. Es necesario realizar una separación radioquímica que aisle el ^{14}C del resto de emisores β - γ que puedan estar presentes en la muestra.

En la **Tabla IV** se indican los diferentes métodos encontrados en la bibliografía consultada destacando entre ellos la incorporación de $^{14}\text{CO}_2$ a un centelleador líquido, la síntesis de benceno y posterior medida por centelleo en fase líquida y los procesos de combustión de la muestra para producir CO_2 y utilizarse como tal, o convertido en CH_4 , como gas de llenado en un contador proporcional.

En esta Memoria se presentan dos estudios experimentales para la determinación de ^{14}C en las muestras procedentes de centrales nucleares, principalmente resinas gastadas de intercambio iónico y concentrados de evaporador, basados por un lado en la precipitación del CO_2 , formado en el proceso de mineralización de las muestras objeto de análisis, como carbonato de bario y en el empleo de un horno de combustión que origina $^{14}\text{CO}_2$ el cual es incorporado a una disolución centelleadora que contiene una amida como atrapador.

En este Memoria se comparan los métodos de separación entre sí y con los existentes en la bibliografía.

TABLA IV. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ¹⁴C EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Sedimento seco	10 g	Centelleo líquido Packard 3375 (Eficiencia = 41%)	—	La muestra de sedimento se acidifica con H ₃ PO ₄ . El ¹⁴ CO ₂ producido como resultado de la descomposición de carbonatos, se absorbe en una disolución de hidróxido de bario saturado para precipitar BaCO ₃ . El precipitado se lava y se seca en un horno a 105°C durante 3 horas. El precipitado de BaCO ₃ pulverizado, se pesa y se dispersa en 8 mL de agua libres de ³ H(HTO). Se añaden 15 mL de Instagel, el vial se enfría a 5°C y se realiza el conteo de la muestra.	100	26
Aire	200 cm ³ /min de aire	Contador centelleo líquido (Eficiencia = 96.6%)	—	Se pasa un flujo de aire de 200 cm ³ /min a través de una columna rellena con LiOH como absorbente de CO ₂ . El CO ₂ absorbido se libera en un sistema cerrado mediante la adición de HCl, posteriormente se reabsorbe en una disolución de NaOH. La disolución se calienta y se le añade BaCl ₂ para precipitar BaCO ₃ . El precipitado se filtra, se pesa y se controla para medir la actividad gamma residual. Si existe actividad gamma, el BaCO ₃ se disuelve en ácido y el CO ₂ resultante se absorbe en NaOH y se vuelve a precipitar.	97.7	27
Efluentes gaseosos liberados en las centrales PWR y BWR	660 cm ³ (2 semanas de muestreo)	Contador proporcional de flujo gaseoso	—	El efluente gaseoso, que se mantiene a un flujo de 100 cm ³ /min, pasa a través de un horno a 600°C que contiene pastillas de Pd en alúmina y Pt en alúmina. Todas las especies (CH ₄ , C ₂ H ₆ y CO) se oxidan a CO ₂ pasando éste a través de un absorbente sólido, Drierite, para eliminar el vapor de agua. A continuación pasa a través de un cartucho que contiene 25 g de absorbente, Ascarite, donde queda atrapado el CO ₂ como Na ₂ CO ₃ . Posteriormente el CO ₂ se libera del Ascarite con ácido. Se burbujea He a través de la mezcla y el CO ₂ pasa a través de N ₂ líquido quedando atrapado. Una alícuota del volumen de CO ₂ recogido se purifica cromatográficamente contándose posteriormente en un contador proporcional de flujo gaseoso.	—	25

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA IV. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ¹⁴C EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Residuos radiactivos	—	Contador centelleo líquido	—	El ¹⁴ C se separa y purifica de los productos de fisión y activación mediante destilación. Para proporcionar un ambiente oxidante se utiliza un permanganato alcalino. Esta técnica, que se utiliza tanto en muestras líquidas como sólidas, convierte el 97% del carbono presente en dióxido de carbono. El ¹⁴ CO ₂ se absorbe en una mezcla centelleadora, analizándose su contenido mediante centelleo líquido.	97	16
Concentrados de evaporador, resinas de intercambio iónico y filtros	0.1-2 g	Contador centelleo líquido	7x10 ⁻¹ Bq/g (t=100 min)	Las muestras se oxidan a 600-700°C en un horno, de esta forma se volatiliza cualquier carbono presente a la forma CO ₂ . Una vez realizada la combustión se añaden unas gotas de HCl al residuo que permanece para liberar el ¹⁴ C que pueda existir como carbonato. El carbono volatilizado se pasa a través de un tubo cerámico empaquetado con un catalizador CuO ₂ para asegurar la conversión del ¹⁴ C a ¹⁴ CO ₂ . El gas pasaría a través de dos burbujeadores rellenos con Oxyfluor-CO ₂ . La solución burbujeadora, específica para CO ₂ , se analiza directamente en un contador de centelleo líquido.	93	24
Alcohol	8 mL	Centelleo líquido "Quantulus" (LKB)	—	Se destila la muestra, analizándose la mezcla de 10 mL de muestra destilada con 12 mL de la mezcla centelleadora Quicksint 400.	—	15

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA IV. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ¹⁴C EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Sintética	—	Centelleo líquido Aloka	—	Se realizan las medidas analíticas directamente en la muestra sin tratamiento previo. Las muestras deben contener ³ H y ¹⁴ C o ³ H y ³² P. Para el cálculo de la actividad se utiliza la técnica denominada "Automatic Efficiency Tracing". Esta técnica consiste en dividir tanto el espectro de un patrón como el de la muestra a medir en varias regiones de medida, determinando las eficiencias de conteo del patrón y la relación de cuentas de la muestra que se va a medir con respecto a cada una de las regiones, de esta forma se obtiene una ecuación de regresión que relaciona las cuentas con la eficiencia de conteo. Con la ecuación de regresión obtenida se determina la radiactividad de la muestra que va a ser medida.	—	19
Agua procedente de la lixiviación del grafito	200 mL	Absorción en aluminio	—	La alícuota de 200 mL se coloca en un matraz de destilación con cantidades conocidas de carbonato como portador. Se añade ácido nítrico a la disolución, el matraz se calienta y la disolución se purga con nitrógeno. El gas procedente del matraz de destilación pasa a través de un matraz de condensación y luego atraviesa una serie de frascos atrapadores que contienen Ba(OH) ₂ donde el CO ₂ se convierte en carbonato de bario. El precipitado formado en los frascos atrapadores se centrifuga y se transfiere a un disco de conteo, posteriormente se seca, se pesa y se analiza el ¹⁴ C.	—	28
Grafito irradiado	1-4 g	Centelleo líquido (Eficiencia = 74-94%)	200 Bq/g (t = 900 s)	Se ataca la muestra con HNO ₃ , HClO ₄ y H ₂ SO ₄ , realizándose esta operación a reflujo. El ¹⁴ C y ³⁶ Cl se recogen en frascos lavadores que contienen KOH. Para el análisis del ¹⁴ C se mezcla el contenido de los tres frascos lavadores, se toma una alícuota de esta disolución en un tubo de centrifugación, se añade BaCl ₂ 1M para precipitar todo el carbonato, se centrifuga y se elimina el sobrenadante. Se añade EDTA amoniacal (0.1M, pH=8.5) para obtener una disolución completa del precipitado. Finalmente se toma 1 mL de la disolución y 15 mL de Instagel o Lumagel, determinándose el ¹⁴ C por centelleo líquido.	90	20

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA IV. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ¹⁴C EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Frotis	—	Contador centelleo líquido	0.01 Bq/cm ²	En un matraz de combustión con flujo de oxígeno se quema un disco de papel que retiene ³ H, ¹⁴ C, ³² P, ³⁵ S, ⁵¹ Cr y ¹²⁵ I en su superficie. Los productos de combustión, excepto ¹⁴ CO ₂ , se recogen en el matraz que contiene agua oxigenada y un exceso de NaHSO ₃ . El ¹⁴ CO ₂ que permanece en la fase gaseosa se introduce en otro matraz absorbiéndose en una disolución de base orgánica (absorbente de CO ₂). El ¹⁴ C se determina mediante un contador de centelleo líquido.	92.4	21
Gas volcánico	—	Acelerador de masas (AMS)	—	Las muestras de CO ₂ se convierten en carbón amorfo por reducción con magnesio a alta temperatura. El carbón amorfo se filtra, las muestras se mezclan con polvo de plata y se introducen en el acelerador.	—	29
Ambientales	2.4 g BaCO ₃ /m ³ de aire muestreado	Centelleo líquido Betamatic Kontron (Eficiencia = 74%)	1x10 ⁻² Bq/m ³ (t= 600 min)	Se muestrea el CO ₂ ambiental mediante su retención en una disolución alcalina. El CO ₂ retenido en forma de Na ₂ CO ₃ se transforma en BaCO ₃ . Al BaCO ₃ producido se le añade HCl para producir CO ₂ , gas que es absorbido por un agente absorbente "Carbosorb". Una vez concluido el proceso de absorción en el vial, se añade a éste 10 mL de Instagel y se analiza en un espectrómetro de centelleo en fase líquida.	77	30
Agua natural	50-200 L	Contador centelleo líquido	—	Inicialmente se extrae el carbono disuelto en el agua mediante precipitación directa con BaCO ₃ o mediante acidificación del agua con HCl o H ₂ SO ₄ y recogida del CO ₂ producido en NH ₃ o NaOH-BaCl ₂ . Finalmente para la detección del ¹⁴ C se utiliza la síntesis del benceno al mostrar éste excelentes propiedades centelleadoras. La síntesis del benceno consiste en: formación del carburo de litio (Li ₂ C ₂) a partir del CO ₂ purificado, síntesis del acetileno a partir de la hidrólisis del carburo de litio y síntesis del benceno a partir de la polimerización del acetileno mediante una serie de catalizadores.	—	22

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

1.4.3. ^{63}Ni

El acero inoxidable tiene en su composición un determinado porcentaje de níquel, siendo este material muy importante en la construcción de las centrales nucleares. Los isótopos estables del níquel presentes en el acero inoxidable, se activan neutrónicamente y se transportan a diferentes partes del reactor. Por tanto, en los residuos procedentes de las centrales nucleares encontraremos diferentes isótopos del níquel junto con otros productos de activación tales como ^{60}Co , ^{54}Mn , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{65}Zn , etc. Los isótopos del níquel radiactivo producidos por activación neutrónica se muestran en la **Tabla V**.

Tabla V
Isótopos de níquel radiactivo

Isótopo	Abundancia Natural (%)	(n, γ) barn	Producto Activación	$T_{1/2}$	Desintegración
^{58}Ni	68.3	4.64	^{59}Ni	7.5×10^4 a	E.C
^{60}Ni	26.1	2.82	^{61}Ni	Estable	-
^{61}Ni	1.13	2.51	^{62}Ni	Estable	-
^{62}Ni	3.59	14.25	^{63}Ni	100 a	β^-
^{64}Ni	0.91	1.19	^{65}Ni	2.5 h	β^-, γ

Si consideramos el período de semidesintegración, se observa que sólo son importantes el ^{59}Ni y ^{63}Ni .

Como se observa en la **Tabla VI**, los estudios realizados sobre ^{63}Ni son escasos, a pesar de considerarse un radioisótopo de interés radiológico, debido a su elevado período de semidesintegración. Es un emisor beta puro de baja energía ($E_{\text{max}}^{\beta} = 65.9$ keV) que por tanto requiere una separación radioquímica.

Los métodos de contaje empleados, una vez separado el níquel, son: contadores proporcionales y espectrómetros de centelleo en fase líquida.

En esta Memoria se presenta para la determinación de ^{63}Ni en las muestras procedentes de centrales nucleares, resinas gastadas de intercambio iónico y concentrados de evaporador, un método de extracción líquido-líquido, siendo el rendimiento químico determinado espectrofotométricamente. Asimismo, se compara dicho método con los existentes en la bibliografía.

TABLA VI. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ⁶³Ni EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Ambiental	—	Contador centelleo líquido (Beckman, LS-5800) (Eficiencia = 50%)	0.06 Bq/g (t=1000 min)	La disolución que contiene el níquel a analizar se lleva a sequedad, disolviéndose el residuo resultante con HNO ₃ 0.67M. La disolución se hace alcalina con amoníaco concentrado en un baño de hielo. Al complejo níquel-amina formado se le añade la mezcla centelleadora, calentándose la disolución resultante a 40°C. Después de una hora a temperatura ambiente, la muestra está preparada para ser analizada por centelleo en fase líquida.	—	31
Sedimento marino y algas	18 g seco	Contador de centelleo líquido bajo fondo acoplado a multicanal analizador de impulsos (Eficiencia = 30-40%)	—	Las muestras se secan inicialmente a 100°C quemándose posteriormente la materia orgánica a 450°C. Se añade portador de Ni oxidándose posteriormente la muestra con HCl, HNO ₃ y HClO ₄ . El residuo originado se disuelve con H ₂ F ₂ . El níquel se separa por precipitación con 1,2-ciclo-heptanodionadioxima en una disolución ligeramente ácida. El precipitado se filtra y se disuelve con HNO ₃ 8N, posteriormente y para destruir cualquier materia orgánica se realiza una oxidación con HNO ₃ y HClO ₄ . La muestra se ajusta a pH=2 con HCl 9N aislándose el Ni del U, Pu, Fe y Po en una columna aniónica AG-1. En la disolución de lavado (HCl 9N) el Ni se precipita con NaOH como Ni(OH) ₂ . El precipitado se disuelve y el Ni se reprecipita con dioxima. El precipitado se pesa para determinar el rendimiento químico antes de su disolución con HNO ₃ 8N. La materia orgánica se elimina y se prepara una disolución HCl 1.5N. Finalmente, el Ni se separa del ²¹⁰ Pb haciendo pasar la disolución por una columna AG-1x8. La fracción de Ni se precipita como Ni(OH) ₂ y se centrifuga en un vial de 22 mL de capacidad. El precipitado se lava con agua ligeramente alcalina y se centrifuga. El Ni(OH) ₂ final se disuelve con 1 mL de HCl 0.1 N y 15 mL de Aquasol.	80-90	32

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA VI. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ⁶³Ni EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Residuos radiactivos	—	Centelleo líquido	—	Las muestras sólidas tales como resinas o lodos se disuelven en una mezcla de ácidos fuertes. Para el análisis se toma una alícuota de los sólidos disueltos o de las muestras líquidas. El níquel se separa de los radionucleidos contaminantes mediante precipitación del Fe(OH) ₃ con NH ₃ . El níquel permanece en disolución como un complejo amoniacal. Para una mayor descontaminación el Ni se precipita con dimetilglioxima (Ni-DMG). El complejo se disuelve y la materia orgánica se destruye con HNO ₃ :HClO ₄ 1:1 y calentando a sequedad. Las sales formadas se disuelven y se diluyen a 10 mL. El rendimiento químico se determina por absorción atómica, determinándose la actividad del ⁶³ Ni mediante centelleo en fase líquida.	—	16
Sedimento	10 g seco	Contador proporcional bajo fondo (Eficiencia = 3.5%)	2 mBq/g (t=10000 min)	Se añade portador de níquel para determinar el rendimiento químico. A la muestra se le añade HCl y HF, llevándose a sequedad durante una noche. El residuo se trata con HCl 6M para eliminar el exceso de HF, evaporándose a sequedad. Se redisuelve con HCl 6M y ácido bórico para asegurar la disolución del precipitado de fluoruro. A la disolución resultante, se le añaden portadores de Cr, Co, Mn, Pb, Zn, Zr, Y y Ag, ácido cítrico 1.7M, acetato de amonio 2.6M y sulfito sódico 0.8M. Se ajusta a pH=3. Se añade tiocianato amónico y se ajusta a pH=4. Se precipita el níquel con heptoxima. Este precipitado se disuelve en HNO ₃ 8M y HClO ₄ para eliminar la materia orgánica. Se realiza una segunda precipitación con NaOH y se disuelve en HCl 6M, extrayéndose con una solución al 10% de Alamina-336 en xileno. A la fase acuosa que contiene el níquel, se le añade portador de hierro y NaOH. El precipitado se disuelve con NH ₃ , quedando el níquel en disolución, éste se filtra y electrodeposita.	70-80	33

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA VI. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ⁶³Ni EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Alga	20 g seco	a: Flujo gaseoso de bajo fondo (Eficiencia = 35%) b: Detector de silicona implantado (Eficiencia = 5%)	a: 1 mBq b: 8 mBq (t=3000 min)	La muestra se quema a 550°C junto con el portador de níquel para determinar el rendimiento químico. La muestra se trata con agua regia y se añaden portadores de Mn, Cu y Co junto con una solución de citrato sódico 10%. Los hidróxidos se precipitan con NH ₃ (pH > 9), dejando el níquel en el sobrenadante. Después de centrifugar, se añade DMG formándose el complejo Ni-DMG que es extraído en cloroformo. La fase orgánica se lava con NH ₃ 1% y el níquel se reextrae con HCl 1.5M. La fase acuosa se evapora y se disuelve en HCl 9M, la disolución pasa a través de una resina de intercambio aniónico. Los efluentes y lavados se recogen y evaporan casi a sequedad con HNO ₃ conc. Se añade H ₂ SO ₄ conc. y se calienta hasta la desaparición de humos. Se añade (NH ₄) ₂ SO ₄ y se ajusta a pH > 9. Se toma una alícuota para medir níquel por absorción atómica. Se realiza la electrodeposición durante 2 h a 0.2 A mientras se añaden gotas de NH ₃ cada 30 min. Después de la electrólisis se mide una fracción por absorción atómica.	72	34
Grafito irradiado	100 mL	Centelleo líquido (Eficiencia = 47-91%)	10 Bq/g (t=900 s)	Se ataca la muestra con HNO ₃ , HClO ₄ y H ₂ SO ₄ , realizándose esta operación a reflujo. El ⁶³ Ni permanecen en el matraz. Para determinar el ⁶³ Ni y debido a la presencia de numerosos radioisótopos en este tipo de muestras (⁶⁰ Co, ⁶⁵ Zn, ¹³⁴⁺¹³⁷ Cs, etc) se necesita realizar una separación radioquímica. Se toma una alícuota del matraz de reacción, y se añade portador de níquel. La disolución se ajusta a pH=4, se añade citrato amónico y se ajusta a pH=10. A continuación se añade dimetilglioxima en medio NH ₃ , se añade cloroformo y se decanta. El cloroformo se evapora y se redissuelve el complejo Ni-DMG en HNO ₃ . Se toma una alícuota de la disolución para medir el níquel por absorción atómica y calcular el rendimiento químico. Se toma otra alícuota a la que se añade Instagel o Lumagel y se determina el ⁶³ Ni por centelleo líquido.	90	20

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA VI. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ⁶³Ni EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Liquen	200 g seco	Geiger-Müller de flujo gaseoso (Eficiencia = 40%)	1 mBq (t=3000 min)	Una vez quemadas las muestras, éstas son tratadas con agua regia. Los hidróxidos se precipitan con NH ₃ (pH > 9) quedándose el níquel en la fase acuosa. Se forma el complejo de níquel con la dimetilglioxima, extrayéndose posteriormente el níquel con el cloroformo y reextrayéndose con HCl. La disolución se pasa a través de una columna de intercambio iónico AG 1X8. Finalmente, el níquel se electrodeposita en discos de cobre en medio sulfato amónico y a pH > 9. El rendimiento químico se determina por absorción atómica antes y después de la electrodeposición.	57	35
Sintética	—	Centelleo líquido	—	Se usa la teoría del valor más probable, planteándose un sistema de seis ecuaciones con seis incógnitas, para determinar diferentes emisores de radiación beta (³ H, ¹⁴ C, ³⁶ Cl, ⁴⁵ Ca, ³² P y ⁶³ Ni) presentes en las muestras. No se necesita separación radioquímica.	—	36
Agua	50 mL	Centelleo líquido	2.96x10 ⁻¹ Bq/mL	El níquel se separa de potenciales contaminantes tales como cobalto, manganeso, hierro, cobre y otros radionucleidos interferentes mediante cromatografía de extracción a partir de una disolución a pH=8 en medio HCl/citrato amónico. Esta disolución se pasa a través de una columna de níquel de Industrias Eichrom. El níquel se eluye selectivamente con HNO ₃ 3M y se prepara para la determinación de ⁶³ Ni mediante la técnica de centelleo líquido.	—	37

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

1.4.4. ^{90}Sr

El ^{90}Sr es uno de los constituyentes más importantes de los residuos de radiactividad media y baja procedentes de las centrales nucleares. Por consiguiente, es necesario realizar un inventario preciso de este radionucleido para el almacenamiento de este tipo de residuos.

El ^{90}Sr tiene un período de semidesintegración de 28.1 años, siendo un emisor puro de partículas beta con una energía máxima de 546 keV. Su mecanismo primario de producción es por fisión con neutrones térmicos del ^{235}U y ^{239}Pu presentes en los reactores nucleares. Su rendimiento de fisión a partir del ^{235}U es 5.9%. El ^{90}Sr se desintegra como ^{90}Y el cuál decae en un 99.98% por emisión de partículas beta con una energía máxima de 2283 keV. El período de semidesintegración del ^{90}Y es 64 h, estando en equilibrio con el ^{90}Sr , y siendo esto una significativa y útil característica para la medida de las muestras que contengan ^{90}Sr .

El ^{89}Sr , que puede interferir en el análisis del ^{90}Sr , tiene un período de semidesintegración de 50.5 días, siendo asimismo un emisor puro de partículas beta con una energía máxima de 1460 keV. Su rendimiento de fisión es 4.8%.

La bibliografía sobre métodos radioquímicos para la determinación del estroncio radiactivo, como puede verse en la **Tabla VII** es muy abundante, con procesos químicos variados de precipitación, extracción líquido-líquido e intercambio iónico, siendo realizada la detección de las emisiones beta con un contador proporcional de bajo fondo o mediante centelleo en fase líquida (normal y emisión Cerenkov).

Con el fin de disponer de un método de análisis rápido y preciso, en los últimos años se han realizado considerables esfuerzos por adaptar los métodos selectivos de extracción líquido-líquido en la producción de nuevos materiales cromatográficos. En los estudios bibliográficos realizados en este campo y que se mencionan en la **Tabla VII**,

se pone de manifiesto el uso de poliéteres macrocíclicos (éteres corona) soportados en un material inerte polimérico. En esta Memoria se presenta un estudio experimental para la determinación del ^{90}Sr en las muestras procedentes de centrales nucleares, principalmente resinas gastadas de intercambio iónico y concentrados de evaporador, basado en la separación cromatográfica selectiva del estroncio usando concretamente 4,4'(5')-bis(t-butylciclohexano)-18-corona-6, abreviadamente DtBuCH18C6, disuelto en 1-octanol y soportado en un éster acrílico polimérico (80-160 μm). La resina resultante recibe el nombre comercial de Sr-Spec (de Strontium Specific) de Eichrom Industries.

En esta Memoria se compara el método de separación estudiado con los existentes en la bibliografía. Asimismo se determina la actividad del $^{89/90}\text{Sr}$, una vez aislado, mediante centelleo líquido aplicando y comparando dos métodos de cálculo: Primero, un sistema de ecuaciones basado en dos contajes de la muestra y segundo el método de interpolación-descomposición espectral desarrollado en el CIEMAT (38-40) y en el que se deben fijar una serie de parámetros.

TABLA VII. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ^{90}Sr EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Leche	5-10 g de cenizas (1.5 L de leche)	Geiger flujo gaseoso y bajo fondo	—	Se separan los iones alcalino-térreos de otros metales mediante el uso de ácido oxálico, se realiza una extracción líquido-líquido con el éter corona dicitohexil 18-corona-6 en cloroformo de manera que se separa prácticamente todo el Ca. El Ba se separa por precipitación con cromato, precipitándose el estroncio como carbonato. El precipitado se disuelve, separándose el ^{90}Y del ^{90}Sr por coprecipitación con hidróxido de hierro (III). Se realiza el conteo del ^{90}Y .	75	41
Biológicas	—	Centelleo líquido (Eficiencia ^{90}Y = 43%)	7×10^{-2} Bq	Las muestras se disuelven o queman, sometiéndose posteriormente a la separación radioquímica. Se analiza el ^{90}Y mediante la radiación Cerenkov (es necesario esperar entre uno y tres días para que aumente el ytrio si la actividad es $> 10^3 \mu\text{Ci}$ y más de cinco días si es $< 10^4 \mu\text{Ci}$). El método no se puede aplicar si está presente el ^{89}Sr .	—	42
Agua de río	1 L	Centelleo líquido	—	El estroncio se extrae de las muestras de agua a pH = 10.5 con 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA)/Oxido trioctilfosfina (TOPO) en ciclohexano y en presencia de la sal disódica del ácido 3,5-pirocatecol sulfónico (Tiron) como agente enmascarante para los emisores beta interferentes. El radioestroncio se mide por centelleo líquido después de reextraerlo en HNO_3 1M.	—	43
Residuos simulados de media actividad	8 mL	—	—	Se separa el estroncio usando éteres corona. Se hace un estudio con distintos éteres, obteniéndose los mejores resultados con dicitohexano-18-corona-6 en 1,1,2,2-tetracloroetano.	—	44
Resinas y lodos	—	Contador proporcional	4×10^{-2} Bq/mL	Las resinas y lodos se disuelven con una mezcla de ácidos fuertes. En la alícuota tomada para el análisis el Sr se precipita como carbonato y se analiza, después de una espera de 15 días éste se disuelve y se separa el Y. La actividad del ^{90}Sr se deriva del conteo del ^{90}Y . El ^{89}Sr se calcula sustrayendo el ^{90}Sr y la contribución del ^{90}Y al conteo obtenido en el SrCO_3 .	—	16
Tierra	200 g	Contador proporcional alfa/beta bajo fondo	—	Una vez acondicionada la muestra se añade HCl, Sr como portador, ácido cítrico y NH_3 (pH=3.5), fijándose el Sr en una columna de intercambio iónico. El Sr se eluye con citrato amónico 0.2M a pH=10. En el eluido se realizan distintas etapas de precipitación obteniéndose SrCO_3 donde se mide la actividad del $^{89/90}\text{Sr}$. Después de 5 días el precipitado se disuelve con HNO_3 , se añade portador de Y y la disolución se somete a una extracción líquido-líquido con dibutilfosfato, reextrayéndose el Y con HNO_3 6M y precipitándose con ácido oxálico.	^{90}Sr : 35-46 ^{90}Y : 71-76	45

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA VII. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ^{90}Sr EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	$^1\text{L.D.}$	Procedimiento analítico	^2Rq (%)	Rf.
Agua de mar	30-100 L	Contador beta	—	La muestra es ajustada a $\text{pH}=1.3$. El Y^{3+} se extrae con ácido di(2-etilhexil)fosfórico 0.45 M en n-heptano. La fase orgánica se lava con HCl 1N. El Y^{3+} se elimina de la fase orgánica con HCl 9N. Se añade Aliquat 336 en tolueno y se extrae la fase acuosa donde se precipita $\text{Y}(\text{OH})_3$ por adición de NH_3 . Si en el precipitado hay Th^{4+} , éste hay que eliminarlo mediante un intercambiador catiónico o por coprecipitación con fosfato de circonio. Una vez eliminado, el ytrio se precipita como oxalato, se descompone a óxido y se analiza en un contador beta.	—	46
Residuos radiactivos de bajo nivel, resinas, concentrados, filtros, líquidos	10 g	Centelleo líquido (Cerenkov) (Eficiencia $^{90}\text{Y} = 34\%$)	5×10^{-2} Bq/g (t=20 min)	Si la muestra necesita pretratamiento, después de añadir portador de estroncio y de ytrio y ^{85}Sr como trazador para el cálculo del rendimiento químico, se añade HCl 9N y HClO_4 llevándose la disolución a sequedad. El residuo se disuelve con agua destilada. Después del pretratamiento y con la muestra en medio HNO_3 conc., el ytrio se extrae con tri-n-butilfosfato (TBP) equilibrado con igual volumen de HNO_3 14M. El ytrio se reextrae de la fase orgánica con agua y se pasa al vial que se utiliza en el análisis de centelleo líquido usando HNO_3 5M.	60	47
Leche (l), Lechuga (lc) y tierra (t)	l: 1L lc: 300 g t: 300 g	Centelleo líquido (Eficiencia $^{90}\text{Y}=4.36\%$)	—	Una vez añadido a las muestras el portador de estroncio, éstas se calcinan durante 10 h, tratándose posteriormente con HNO_3 25%. El estroncio se precipita como carbonato, disolviéndose con HNO_3 conc. La disolución se lleva a sequedad, disolviéndose en 2 mL de agua destilada más 18 de Instagel.	l:80 lc:60 t:45	48
Leche	10 L	Contador proporcional flujo gaseoso de bajo fondo (Tesla)	—	La muestra se preconcentra con un intercambiador catiónico fuertemente ácido. El intercambiador se lava con agua destilada y etanol al 30%, transfiriéndose posteriormente a una columna. El ^{137}Cs y ^{90}Sr se eluyen con 3 L de HCl 8M. El Sr se purifica precipitando hidróxido de ytrio y cromato de bario. La fracción purificada se almacena con portador de Y para alcanzar el equilibrio y después de 14 días, el Y se separa del Sr y el Ca como oxalato de ytrio, siendo su actividad medida en un contador proporcional alfa/beta.	92.5	49
Ambientales	—	—	5 Bq/L o 5 Bq/kg	Se basa en la preconcentración del estroncio por precipitación como SrCO_3 junto con otros metales alcalinos. El estroncio se separa de otros constituyentes en un cromatógrafo iónico que utiliza resina sulfónica.	80	50

$^1\text{L.D.}$ = Límite de detección

^2Rq = Rendimiento químico

TABLA VII. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ^{90}Sr EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Leche (l) y Agua potable (a)	500 mL	Contador Geiger Müller de bajo fondo (Eficiencia $^{90}\text{Sr} = 28\%$)	0.01 Bq/L	La técnica implica un tratamiento de la leche con una resina de intercambio catiónico (DOWEX 50W x 8) seguido por una extracción con el éter corona dicitohexil-18-corona-6 (DC18C6) y posterior precipitación del carbonato de estroncio. En el caso del agua, el estroncio se extrae directamente con el éter corona.	1:74 a:91	51
Soluciones simuladas del reprocesamiento del combustible nuclear	De 1 μL a 500 mL	Centelleo líquido	—	El método se basa en la separación del Sr^{2+} por cromatografía iónica. Se aplica un sistema de supresión ácida para reducir la fuerza iónica. Este sistema consiste en una membrana Dionex.	100	52
Tierra	50 g	Contador beta	3.2×10^{-4} Bq/g	Para la determinación del ^{90}Sr en tierra se llevan a cabo cinco etapas: lixiviación en medio clorhídrico, precipitación de oxalatos, separación por cromatografía de extracción utilizando HDEHP-Kel-F como fase fija, precipitación del ytrio con ácido oxálico y contaje beta.	75	53
Hierba	5 g de cenizas	Centelleo líquido (Cerenkov) (Eficiencia $^{90}\text{Y} = 25\%$)	—	Se basa en la extracción del ytrio con TBP desde una disolución de las cenizas en ácido nítrico. El ytrio se precipita como oxalato. Se utilizan dos métodos de contaje: 1° Centelleo líquido y separación gráfica de las actividades del ^{90}Y e ^{91}Y . 2° Selección de la ventana apropiada en la determinación directa del ^{90}Y mediante la radiación Cerenkov.	—	54
Aire	—	Detector de centelleo líquido ALOKA de bajo fondo	—	Se purifica el carbonato de estroncio por precipitación e intercambio iónico. El rendimiento químico se determina gravimétricamente, siendo el precipitado disuelto con HCl 2M y mezclado con el centelleador Aquasol-2. Se utiliza doble marcaje para la determinación de $^{89/90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.	50/85	55

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA VII. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ^{90}Sr EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	$^1\text{L.D.}$	Procedimiento analítico	^2Rq (%)	Rf.
Agua de mar y huesos	—	Contador beta de bajo nivel	—	El siguiente procedimiento está estudiado para muestras con alto contenido en calcio. La muestra debe estar en forma de carbonato u óxido, éstos son mezclados con HNO_3 (65-70%) en la proporción 1:7 p/v. Los nitratos de estroncio son insolubles mientras el calcio permanece en solución. Se combinan dos reprecipitaciones con un lavado en acetona, lo que produce una sal muy pura de estroncio con la que se determina el rendimiento químico gravimétricamente.	86	56
—	—	Contador Geiger Müller	—	Se describe un método cromatográfico para separar ^{90}Y del ^{90}Sr usando papeles impregnados con éteres corona ionizables: ácido (I) oxiacético sym-dibenzo-16-corona-5 y su análogo el ácido (II) esteárico 2-(sym-dibenzo-16-corona-5-oxi).	—	57
—	—	Centelleo líquido	—	Se presenta una optimización de las condiciones de contaje para la medida de soluciones acuosas de radioestroncio usando Instagel II. Se optimiza ventana, relación de masa de muestra a masa de centelleador y el volumen de la mezcla de contaje.	—	58
Hierba	500 g	Contador proporcional de flujo gaseoso de bajo nivel (Eficiencia $^{90}\text{Y} = 60\%$) (Eficiencia $^{89}\text{Sr} = 6\%$)	10 mBq ($t = 100$ min)	La muestra se quema en la mufla a $550\text{ }^\circ\text{C}$, las cenizas resultantes se disuelven con HCl conc., la disolución se lleva a 1 L y se añade ^{242}Pu y ^{243}Am para determinar el rendimiento químico, así como portadores de Ba, Sr, Pb. Los oxalatos de Ca, Sr, Ba, Ra, Pb, Pu, Am y Cm se precipitan con acetato amónico y ácido oxálico. Se ajusta el pH con NH_3 ($\text{pH} = 4$). El precipitado se separa por filtración y se quema en la mufla. Los carbonatos resultantes se disuelven en HCl conc. añadiéndose posteriormente ácido cítrico. La disolución se ajusta a $\text{pH} = 3$ con NaOH pasándose (300 mL) a través de una columna de intercambio iónico. El estroncio se retiene en la columna. Se eluye el Sr, Ca, Ba, Pb y Ra con NaCl 4N, se precipita Sr, Ca, Ba, Pb, Ra ($\text{pH} > 8$) como carbonatos, el precipitado se disuelve con HNO_3 50%, el estroncio se separa del calcio con HNO_3 fumante, el bario se separa del estroncio mediante precipitación con cromatos y finalmente se separa el ytrio por precipitación con $\text{Fe}(\text{OH})_3$. El precipitado se analiza en un contador proporcional. Para medir ^{89}Sr se cubre la plancheta con un absorbente de aluminio, de esta manera no se cuenta el ^{90}Sr . Una vez Sr-Y están en equilibrio el precipitado se disuelve en HCl y el estroncio se separa del ytrio por precipitación con NH_3 . El precipitado se transforma en oxalatos y se analiza el ^{90}Sr vía ^{90}Y .	60-80	59

$^1\text{L.D.} =$ Límite de detección

$^2\text{Rq} =$ Rendimiento químico

TABLA VII. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ⁹⁰Sr EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Tierra (t), Huesos (h) y Algas (a)	t: 50 g h: 16 g a: 22 g	Contador de flujo (Eficiencia ⁹⁰ Y = 60%)	30 mBq (t=100 min)	Una vez las muestras son transformadas en cenizas y éstas disueltas en medio ácido, el método está basado en las diferentes solubilidades de los oxalatos de calcio y estroncio en presencia de gran cantidad de calcio.	t:57 h:95 a:72	60
Agua y leche	1 L	Contador de flujo gaseoso (Eficiencia ⁹⁰ Y=45% ⁹⁰ Sr=30%)	6 Bq/L (t = 5 h)	Las muestras se filtran y evaporan a sequedad, la leche previamente se trata con 20 mL HNO ₃ conc. Los residuos se redisuelven con HNO ₃ llevándose de nuevo a sequedad, posteriormente se redisuelve en HCl 6M, ajustándose el pH a 4 y tomándose 20 µL para cromatografía de capa fina en silica gel o celulosa pretratada con oxalato de calcio para separar el ⁹⁰ Sr del ⁹⁰ Y, como eluyente se utiliza NH ₃ conc/KNO ₃ 1M (1:3 v/v). Especialmente aconsejable cuando el contaminante mayoritario es ¹³⁷ Cs.	97	61
Tierra (t), Leche (l) y Huesos (h)	5-20 g de ceniza	Centelleo líquido (Eficiencia ⁹⁰ Y=98%)	8 mBq	⁹⁰ Y se extrae selectivamente de una solución de ácido nítrico con ácido di(2-etilhexil)fosfórico (HDEHP) 5% en tolueno. El ⁹⁰ Y se mide directamente en la fase orgánica usando un espectómetro de centelleo líquido de ultra bajo nivel.	t:85 l:76 h:65	62
Hierba y Tierra	2-5 g de ceniza	Centelleo líquido (Cerenkov) (Eficiencia ⁹⁰ Y=25%)	—	Las muestras se someten a combustión a 600 °C. 2-5 g del residuo (cenizas) se someten a un proceso de digestión con HNO ₃ 65%. Se le añaden portadores de Y, Cs, Ba, La, Fe y Sr. La mezcla se filtra y el filtrado se extrae con TBP 100% equilibrado con 3 veces su volumen de HNO ₃ 65%. A la fase orgánica se le añade etanol 96% más una solución de amoníaco al 25%, de esta forma precipita el hidróxido de Fe e Y. El hidróxido se disuelve en HNO ₃ 6 M y el Y se separa del Fe por precipitaciones de oxalato de ytrio. Este se disuelve en 5 mL de HCl 6M se diluye a 15 mL con agua. Se mide la radiación Cerenkov producida por el ⁹⁰ Y.	90	63
Leche	100 mL	Centelleo líquido	—	Se pasa la muestra a través de una resina quelatante, desde ésta se eluye el estroncio con HNO ₃ diluido, se separa el estroncio del calcio por extracción del eluido en una disolución clorofórmica de dicitlohexil-18-corona-6 (DC18C6). El estroncio se transfiere a la fase acuosa en medio acético/acetato y se elimina el bario por extracción en una disolución de diclorometano de 21-corona-7.	90	64

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA VII. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ^{90}Sr EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Leche, Agua, Tierra	—	1° Centelleo líquido (Cerenkov) 2° Acelerador Masas 3° ICP-MS	1° 0.1-1.0 Bq 2° 5-500 Bq 3° 1.0×10^6 Bq	Dependiendo del origen de la muestra y del método de detección escogido se eligen métodos de precipitación, intercambio iónico o extracción: 1° Método radioanalítico (RAM): Una vez separado el estroncio, se separa el ^{90}Y usando el éter corona 18C6 en cloroformo. Se mide el ^{90}Y por Cerenkov. 2° Acelerador de masas (AMS): Se precipita SrF_2 añadiendo HF 40% una vez realizada la separación radioquímica. Se produce SrF^{3-} y se transfiere mediante inyección magnética y deflector electrostático en el acelerador. Después de la aceleración, los iones pasan a través de un deflector magnético al que le sigue el sistema de detección. 3° ICP-MS: La separación de masas se logra por un espectrómetro termoiónico-cuadrupolo.	—	65
Agua, leche y tierra	—	Centelleo líquido (Cerenkov) (Eficiencia = $^{90}\text{Y} = 70\%$)	—	Separación por precipitación de carbonatos, posteriormente el ^{90}Y se elimina de la muestra una vez añadido el portador de ytrio y ajustando el pH a 8 con hidróxido sódico. La muestra se acidifica con HCl y el volumen se reduce a 18 mL por evaporación. La solución se analiza en viales de plástico utilizando un detector de centelleo líquido.	—	66
Sintética	5 mL	Centelleo líquido (Eficiencia = 95-100%)	—	No se requiere separación radioquímica ya que las muestras preparadas solo contienen ^{89}Sr y $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Se aplica un método de deconvolución a los espectros de dichos radionucleidos obtenidos por centelleo líquido.	—	67
Leche contaminada artificialmente	0.5 L	Centelleo ASPN (Eficiencia $^{90}\text{Y} = 39\%$)	0.04 Bq/L	El procedimiento combina el uso de dos intercambiadores inorgánicos. El primero consiste en dióxido de estaño parcialmente reducido (PRTD) y el segundo en cromato de cobre normal (CUCR). Con PRTD se separa ^{90}Sr de los productos de fisión. También se desorbe Ba y Ra. Ajustando a pH = 5.5 la disolución se pasa a través de CUCR donde quedará retenido el Ba y Ra. Se espera 15 días y se precipita $\text{Y}(\text{OH})_3$ con amoníaco. Se disuelve $\text{Y}(\text{OH})_3$ en HCl y se reprecipita con amoníaco. Se realiza la medida del Y en el contador de centelleo.	70	68

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA VII. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ⁹⁰Sr EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Agua, tierra, aire, leche, maíz	50 g muestra calcinada	Sistema automático de contaje alfa/beta NRR 610 (Tesla)	—	Se seca la muestra a 102°C y se calcina a 500-600°C durante 2 horas. Se añade dos veces HNO ₃ 7.5M y se mantiene media hora hirviendo, la disolución se acidifica hasta 1.5-2.0 M. La muestra en estas condiciones se pasa a través de una columna que contiene una matriz altamente porosa de un copolímero de estireno y divinilbenceno (TVEX) como soporte, y una disolución de DCH18C6 en tetracloroetano como fase estacionaria. La columna se lava con HNO ₃ 1.5-2.0M y el estroncio se eluye con agua caliente (60-70°C). El eluido se pasa a pH 8-9 con carbonato sódico y el precipitado obtenido se analiza en un contador beta (Tesla)	95-98	69
Tierra, agua y orina	—	Centelleo líquido	—	La muestra se acondiciona de forma que se obtenga una disolución en medio nítrico 1-3M. Una vez acondicionada, la disolución se pasa a través de una columna que contiene un soporte polimérico impregnado en di-t-butilciclohexano-18-corona-6 en octanol. El estroncio se eluye en medio HNO ₃ diluido analizándose finalmente por centelleo líquido.	—	70
Agua de lluvia	—	Centelleo líquido	0.15 Bq (t = 6 h)	Basado en la extracción con éteres corona. Una vez el Sr se encuentra aislado, el precipitado obtenido SrCO ₃ se disuelve en HCl 1 N, se evapora a sequedad y se calienta a 350 °C durante 15 min. para eliminar el ácido pícrico usado en la separación radioquímica. Al residuo se le añade la disolución centelleadora. Se comparan tres métodos de medida cuando la relación ⁸⁹ Sr/ ⁹⁰ Sr es alta, como se espera en situaciones de emergencia nuclear: 1° Contaje por centelleo líquido con dos ventanas. 2° Combinación de radiación Cerenkov y centelleo líquido sin ventana. 3° Radiación Cerenkov y centelleo líquido con dos ventanas, la más alta se ajusta solo al ⁹⁰ Y	—	71

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA VII. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ⁹⁰Sr EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Tierra	2 g	Centelleo líquido	—	Se extrae el Sr de la tierra con HCl 6M y acetato amónico 1M (para que el ¹³⁷ Cs no se readsorba en la tierra). El residuo sólido se somete a fusión alcalina, extrayéndose la mezcla fusionada con HNO ₃ : 1º La solución se lleva a sequedad, el residuo se quema a 400 °C y las cenizas se disuelven en HCl 1M. Se añade Y y Sr como portador. Y se extrae con 5% HDEHP en tolueno, se reextrae con HNO ₃ 3M y se determina por Cerenkov. 2º Sr se aísla del HNO ₃ 4M por cromatografía en una columna Sr-Spec, siendo eluido con agua. Se determina, Sr-Y en equilibrio, por centelleo líquido.	25	72
Vertidos de residuos de centrales nucleares	1 L	Phoswich	7x10 ⁻¹ Bq/L	Se diseña un sistema de contaje beta usando un detector Phoswich compuesto de CaF ₂ (Eu)-NaI(Tl), un espectrómetro gamma de bajo fondo y un circuito electrónico discriminador de la forma del pulso. No se necesita separación radioquímica. El sistema opera en anticoincidencia para evitar la interferencia de los rayos gamma. El espectro gamma se analiza con un programa denominado microSAMPO, este análisis sirve para corregir posteriormente las interferencias encontradas.	—	73
Alimentos	10-60 g cenizas	1º Contador proporcional 2º Cerenkov 3º Centelleo líquido	1º 6 mBq (Eficiencia = 33%) 2º 12 mBq (Eficiencia = 40%) 3º 8 mBq (Eficiencia = 95%)	Las muestras se queman en un horno y las cenizas se disuelven en ácidos fuertes. Una vez preparada la disolución es necesario realizar una separación radioquímica específica para el estroncio. El contaje se realiza utilizando: contador proporcional, Cerenkov y centelleo líquido. Para el contaje mediante el contador proporcional, la medida se realiza empleando una pastilla compuesta de carbonato cálcico. La pastilla se disuelve en HNO ₃ y la muestra se analiza por Cerenkov. La disolución se evapora ligeramente y se transfiere a un vial, se añaden 18 mL de centelleador y se analiza por centelleo líquido.	—	74

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

En esta Memoria y una vez fijado el método de disolución de las muestras de residuos radiactivos para evitar pérdidas de tecnecio por volatilización se lleva a cabo la separación del ^{99}Tc de otros radionucleidos interferentes usando la técnica de extracción líquido-líquido mediante el uso de éteres de corona como extractante, en concreto se utiliza el éter dibenzo 18-corona-8. La extracción se realiza una vez reducido el Tc(VII) a Tc(IV) con ácido ascórbico.

El tecnecio una vez aislado del resto de radionucleidos se determina mediante centelleo en fase líquida empleando la técnica de doble marcaje.

Finalmente se compara el método empleado con los existentes en la bibliografía.

TABLA VIII. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ⁹⁹Tc EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
—	—	Espectrómetro de masas	0.1-0.2 pg	Se basa en el aislamiento del ⁹⁹ Tc y ⁹⁷ Tc, añadido como trazador, en una resina de intercambio iónico. Dicha resina se carga en un filamento de renio con forma de V para realizar su análisis por espectrometría de masas con emisión térmica.	—	75
Ambientales	2 L	Espectrómetro de masas	1 pg (6x10 ⁻⁴ Bq)	Las muestras sólidas, a las que se ha añadido ⁹⁷ Tc como trazador, se queman durante 24 h a 500°C, a continuación se realiza una fusión con peróxido de sodio y se extrae el tecnecio con ciclohexanona, siendo reextraído posteriormente. La fase acuosa es tratada como las muestras líquidas. Dichas muestras se oxidan con H ₂ O ₂ 30% y se acidifican a pH = 5. La disolución pasa a través de una columna de intercambio iónico siendo el tecnecio eluido con 25 mL de HNO ₃ 4M en un matraz conteniendo 0.5 mL de NH ₃ 0.1M. El volumen se reduce evaporando a vacío. El residuo se pasa a un tubo centrifuga con NaOH 10M, H ₂ O ₂ 30% y TPA-OH 10%. La fase acuosa se extrae con 4 metil-2-pentanona, se reextrae con agua, evaporándose el extracto acuoso a 0.2 mL. La disolución reextraída se pasa a través de una resina de intercambio aniónico, siendo la resina analizada en el espectrómetro de masas.	32-73	76
Sintética	4 mL	Centelleo líquido	—	Se añaden 30 mg de Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O a 4 mL de una disolución de Tc(IV), se añade NH ₃ conc. hasta que se completa la precipitación de Fe(OH) ₃ . El Tc(VII) se extrae con cloruro de tetrafenilarsonio (TPA) 1.0 x 10 ⁻³ M en cloroformo.	95	77
Vegetación	10 g	Centelleo sólido (Eficiencia = 40%)	4x10 ⁻³ Bq (t=3000 min)	Se añade ^{95m} Tc como trazador. Las muestras se tratan previamente, siendo el tecnecio separado de los otros radionucleidos por precipitación con carbonato cálcico, siendo purificado mediante cromatografía de intercambio aniónico y electrodepositado. El rendimiento químico se determina mediante el análisis del ^{95m} Tc con un detector de espectrometría gamma de Ge(Li).	68	78

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA VIII. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ⁹⁹Tc EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Residuos radiactivos de baja actividad	—	Contador proporcional flujo gaseoso y bajo fondo	—	Es necesario separar ⁹⁹ Tc de los productos de activación, fisión y corrosión. Para ello, las muestras se tratan con carbonato sódico para precipitar actínidos, estroncio, cromatos y metales de transición. El tecnecio permanece en disolución. Después de filtrar la disolución, ésta se concentra en una resina de intercambio aniónico para separarlo de otros radionucleidos presentes en disoluciones débilmente ácidas. El ⁹⁹ Tc se eluye con HNO ₃ 5M. El eluido se evapora y se analiza en el contador proporcional. El rendimiento químico se determina mediante el análisis del ^{99m} Tc con un detector de espectrometría gamma.	80	79
Filtros, turba y agua de lluvia	50 L agua	Contador proporcional flujo (Eficiencia = 37%)	—	Se basa en el pretratamiento de la muestra, oxidación del tecnecio, extracción con TBP equilibrado con H ₂ SO ₄ 4.5 M, reextracción con NaOH 2M y electrólisis de la disolución. El rendimiento químico se determina mediante el análisis del ^{99m} Tc añadido como trazador con un detector de espectrometría gamma.	60	80
Agua de mar, río y lluvia	50-150 L	Contador flujo gaseoso G-M (Eficiencia = 39-41%)	—	Se basa en la reducción del tecnecio al estado de oxidación +4 con disulfito potásico en un medio ligeramente ácido, seguido por precipitación de hidróxido de hierro. Después de la oxidación al estado de oxidación +7, la fracción del tecnecio se purifica con precipitaciones de hidróxido de hierro y carbonato cálcico. Tc(+7) se extrae con TBP en H ₂ SO ₄ 3M, se reextrae en NaOH 2M o amoníaco y la electrólisis se realiza en medio NaOH 2M o H ₂ SO ₄ /NH ₃ a pH = 5-6. El rendimiento químico se determina mediante el análisis del ^{99m} Tc. La pureza del ⁹⁹ Tc se controla mediante espectrometría alfa, beta (detectores de superficie) y gamma (Ge(HP)).	20-60	81

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA VIII. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ⁹⁹Tc EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Residuos sólidos y líquidos procedentes de CC.NN: Resinas y concentrados evaporador	10 g	Contador proporcional flujo gaseoso y bajo fondo	6x10 ⁻³ Bq/g (t=100 min)	Las muestras sólidas se disuelven bajo condiciones de reflujo en HNO ₃ 7.5M. Se añaden estroncio y cobalto como portadores. Las muestras se tratan con NaOH y Na ₂ CO ₃ para precipitar los actínidos, cesio, estroncio y los metales de transición, dejando el ⁹⁹ Tc en disolución. El líquido filtrado se acidifica añadiendo HNO ₃ 7.5M. La disolución se calienta para eliminar el CO ₂ producido por la acidificación del carbonato y se diluye hasta hacerla 0.1M en HNO ₃ . La disolución de ⁹⁹ Tc se concentra en una resina 1x4. La resina se lava con HNO ₃ 0.1 M y el tecnecio se eluye con HNO ₃ 5M. Se incrementa el pH hasta 10-11 con NH ₃ seguido por la adición de cloruro de tetrafenilarsonio 0.5 M. La mezcla se extrae con cloroformo y se reextrae con NH ₃ 0.1 M. La fase acuosa se evapora a sequedad en una plancheta y se analiza en el contador proporcional.	47	82
Agua subterránea	1-4 L	Centelleo líquido (Eficiencia = 90.7%)	8x10 ⁻³ Bq/mL	La muestra se acidifica y se oxida mediante la adición de HCl conc. y H ₂ O ₂ 30%. Se añade ^{99m} Tc como trazador para determinar el rendimiento químico. La disolución se agita durante 1 h. Se añade 0.5 g de resina aniónica AG 1x8 y se agita durante 4 h, manteniéndose en reposo durante 1 h. El sobrenadante se decanta y la resina se pasa a una columna de vidrio. La resina se lava primero con HCl 0.1 M y luego con agua destilada para eliminar contaminantes. La resina se convierte a la forma perclorato pasando a través de la columna NaClO ₄ 1M. El Tc se reduce y se eluye de la columna pasando NaClO ₄ 1M- Na ₂ SO ₃ 0.02M (pH=12). El eluido se recoge en un vial, se añaden 15 mL de mezcla centelleadora y se analiza por centelleo líquido.	93	83
Biológicas, tierra, sedimento y agua	15-100 g seco, 1-200 L agua	Contador Geiger-Müller flujo gaseoso (Eficiencia = 41%)	1.1-1.3 mBq (t=1400 min)	Se ha desarrollado un método para la determinación del ⁹⁹ Tc basado en la descomposición de la muestra y seguido por la purificación de los elementos interferentes mediante la precipitación de óxidos e hidróxidos. El tecnecio se extrae con TBP, reextrayéndose con NaOH 2M. La disolución obtenida es electrodepositada en discos de acero inoxidable. ^{99m} Tc se usa para determinar el rendimiento químico.	80-90	84

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA VIII. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ⁹⁹Tc EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Patrones y generador ⁹⁹ Mo/ ^{99m} Tc	—	Germanio-Litio (Eficiencia = 4%)	2 Bq (t=3000 s)	Se basa en la irradiación neutrónica de la muestra, ⁹⁹ Tc (n,n') ^{99m} Tc. Una vez irradiada, ésta se disuelve en HCl 1M. La disolución pasa a través de una columna de intercambio aniónico. Se le añade NaCl 1M como portador y la columna se lava pasando HCl 1M y HNO ₃ 0.1M sucesivamente, de esta manera se elimina completamente ²⁴ Na. El tecnecio se eluye con HNO ₃ conc., siendo el eluido analizado por espectrometría gamma.	100	85
Agua de mar	50 L	Contador beta de bajo fondo	—	Se basa en un procedimiento de extracción en la cual los estados de oxidación de tecnecio y rutenio se controlan con H ₂ O ₂ y NaClO. El tecnecio y el rutenio que son oxidados a TcO ₄ ⁻ y RuO ₄ ⁻ por NaClO se separan mediante extracción con Cl ₄ C a pH = 4. El RuO ₄ ⁻ se reduce y el tecnecio se mantiene en TcO ₄ ⁻ con H ₂ O ₂ . El tecnecio, rutenio y otros nucleidos se separan por extracción con ciclohexanona y 5% TIOA/xileno.	55	86
Disoluciones de combustible nuclear	—	Detector Germanio intrínseco	0.3 µg	El tecnecio se separa de los productos de fisión y otros elementos mediante precipitación del hidróxido férrico seguido por filtración y carga del filtrado en una resina de intercambio aniónico. El tecnecio permanece en la resina como ión pertechnetato. La resina se expone a un flujo neutrónico en un reactor nuclear, activando el ⁹⁹ Tc a ¹⁰⁰ Tc, el cual decae con la emisión de rayos gamma de energía 539 keV, con una vida media de 15.8 segundos.	—	87
Agua (w), Tierra (t) y algas (a)	w: 300 L t: 200 g a: 2 kg	Geiger-Müller de flujo gaseoso (Eficiencia=4 5%)	w: 4.9x10 ⁻⁵ Bq/L t: 7.4x10 ⁻² Bq/kg seco a: 7.4x10 ⁻³ Bq/kg húmedo	Consiste en la precipitación con sulfuro de cobre, extracción con metiletilcetona (MEK), intercambio iónico y electrodeposición en disco de cobre. El rendimiento químico se calcula con el portador de renio añadido, mediante ICP-AES.	50	88

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA VIII. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ⁹⁹Tc EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Artificial	—	Espectrómetro masas por ionización térmica negativa	—	Explica el procedimiento que se sigue para purificar la muestra una vez aislado el ⁹⁹ Tc. La purificación se realiza mediante destilación. La muestra se evapora a sequedad y se disuelve con NH ₃ 1M y de esta forma está preparada para su análisis por espectrometría de masas.	80-90	89
Residuos radiactivos de baja actividad: resina mezcla (m), resina polvo (p), concentrados (c) y lodos (l).	l:1 g p:5 g c:5 g m:10 g	Contador proporcional de bajo fondo (Eficiencia = 21%)	6x10 ⁻³ Bq/g (t=100 min y 10 g muestra)	Se utiliza ^{99m} Tc como trazador para calcular el rendimiento químico. Los contaminantes radiactivos se eliminan por precipitación de hidróxidos y extracción quelatante con NaDDC/CHCl ₃ a pH =4. El tecnecio final fue complejoado con NaDDC en HCl 3N y extraído selectivamente en cloroformo.	90	90
Tierra y sedimento	—	ICP-MS	1.1 mBq/mL	La muestra se seca y se quema para descomponer la materia orgánica. Las cenizas se mezclan con HNO ₃ 8M y H ₂ O ₂ 30%. Se añade ^{99m} Tc para determinar el rendimiento químico. La disolución se ajusta a pH = 7 con NaOH y se filtra. El filtrado pasa a través de una columna de intercambio iónico (Dowex 1x8), se lava con HNO ₃ 0.1M y el tecnecio se eluye con HNO ₃ 10M. El eluido se ajusta a pH = 9 con K ₂ CO ₃ 5M. La disolución pasa a un embudo y se añade H ₂ O ₂ 30% para pasar el rutenio a un estado de oxidación que no se extraiga. Se añade ciclohexanona para extraer el tecnecio, reextrayéndose con agua destilada y Cl ₄ C. La disolución acuosa se ajusta a HNO ₃ 1M y se mide en ICP-MS.	42-63	91

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA VIII. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ⁹⁹Tc EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Agua	1 L	Centelleo líquido (Eficiencia = 75 a 98%)	—	Después de la adición del trazador, el tecnecio se oxida a ión pertechnetato, se adsorbe en una resina de intercambio aniónico a partir de una disolución débilmente ácida, y luego se eluye con una disolución fuertemente ácida (HNO ₃ 8M). Se estudiaron dos tipos de resina: 1°. BioRad (AG 1x8, 100-200 mesh) y 2°. Eichrom TEVA-Spec El eluido se lleva a sequedad y se disuelve con agua caliente o con HCl 0.1M. De esta manera la muestra se prepara para el análisis por centelleo líquido.	1° 69 2° 70-80	92
Tierra	—	ICP-MS	2.1x10 ⁻³ mBq/mL	Se basa en la aplicación de la espectrometría de masas a la muestra. Si en dicha muestra existen nucleidos isobáricos, llega a ser imposible determinar el radionucleido objeto de análisis, ya que ambos radionucleidos tienen el mismo pico. Por ejemplo, ⁹⁹ Ru interfiere en la determinación del ⁹⁹ Tc. Para eliminar esta interferencia se debe realizar un método de coprecipitación con Fe(OH) ₃ , un método de intercambio aniónico y una extracción con ciclohexanona. El tecnecio se reextrae de la fase orgánica.	—	93
Residuos de radiactividad baja procedentes de centrales nucleares: resinas, lodos y filtros	0.1 g en muestras sólidas 10 mL en muestras líquidas	Detector de centelleo líquido	1.1x10 ³ Bq/g (t = 900 s)	La disolución obtenida tras la preparación de la muestra a analizar se pasa a un tubo centrifuga, se añade 1 g de patrón de ^{99m} Tc, 1 mL de una mezcla de portadores (Co, Mn, Ce, Fe) conteniendo 1mg/mL de cada elemento, hidróxido sódico y carbonato sódico, formándose un precipitado de carbonatos. La disolución se centrifuga y el sobrenadante, que contiene el pertechnetato, se acidifica con HCl conc. (pH=1-2) pasándose a una columna preacondicionada Eichrom TEVA-Spec cuya fase estacionaria es un éter corona. La columna se lava con 25 mL de HCl 0.1M, eluyéndose el tecnecio con 10 mL de HNO ₃ 6M. El eluido se lleva a sequedad, siendo el residuo formado disuelto con HNO ₃ conc. y H ₂ O ₂ 30% para destruir cualquier materia orgánica. La disolución se pasa a un vial y se analiza el ^{99m} Tc por espectrometría gamma para determinar el rendimiento químico. Después de una semana de espera, para evitar la interferencia del ^{99m} Tc, se añade a la muestra la mezcla centelleadora y se analiza mediante la técnica de centelleo en fase líquida.	70-80	94

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA VIII. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ⁹⁹Tc EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Residuos radiactivos de actividad baja: sedimentos, tejidos, papel, etc.	5-20 g	Centelleo líquido (Eficiencia = 96-98%)	0.1 Bq/mL	Se toman, dependiendo de la matriz, entre 5-20 g de muestra. A dicha alícuota se le añade HNO ₃ y HCl. La disolución obtenida se filtra y el líquido filtrado se diluye a un volumen conocido con agua destilada. Una alícuota de la disolución se mezcla con 0.5 mL de HNO ₃ conc., 3 gotas de H ₂ O ₂ 30% y 0.5 mL de Fe (10 mg/mL) en un tubo centrífuga, se calienta en un baño de agua a 50°C durante 5 minutos, se añaden 5 mL de disolución amoniacal y se diluye a 30 mL con agua destilada. La disolución resultante se centrifuga y el sobrenadante, que contiene el tecnecio, se pasa a un tubo limpio y se añade H ₂ SO ₄ . Se realizan dos extracciones con 5 mL de tri-n-octilamina (TnOA) 5% v/v en xileno, agitando la muestra durante dos minutos. De la fase orgánica resultante se toma 1 mL, mezclándose con 10 mL de la mezcla centelleadora Ultima Gold y analizándose mediante centelleo en fase líquida.	95-100	95

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

1.4.6. ^{241}Pu

La presencia de los radionucleidos transuránicos se considera de gran interés en el almacenamiento de residuos radiactivos de baja y media actividad a causa de su alta radiotoxicidad y sus largos períodos de semidesintegración. Los radionucleidos que más contribuyen a la radiactividad alfa son los isótopos del plutonio (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Pu), producidos a partir del ^{238}U por un proceso de captura neutrónica. El ^{238}Pu , ^{239}Pu y el ^{240}Pu son radionucleidos emisores alfa con energías comprendidas entre 5 y 5.5 MeV y elevados períodos de semidesintegración, 87.74, 2.411×10^4 y 6.56×10^3 años respectivamente, mientras el ^{241}Pu es un emisor de radiación beta con un período de semidesintegración de 14.4 años y energía beta máxima de 20.8 keV.

La alta radiotoxicidad del ^{241}Pu viene dada fundamentalmente por su descendiente el ^{241}Am , el cual se origina por desintegración beta. El ^{241}Am es un radionucleido emisor alfa con una energía de 5.48 MeV y un período de semidesintegración de 432.7 años.

Los métodos empleados para la determinación del ^{241}Pu , una vez separado éste mediante la utilización de resinas de intercambio iónico, extracción líquido-líquido o precipitación, se muestran en la **Tabla IX** e incluyen:

A. Medidas por espectrometría alfa del ^{241}Am formado en la muestra del plutonio una vez separado radioquímicamente el americio y después de una espera de 2-3 años.

B. Medida por centelleo líquido una vez separado el plutonio mediante cromatografía de intercambio iónico o extracción líquido-líquido. La medida de centelleo líquido como se muestra en la tabla se hace principalmente mediante:

1. Disolución con HNO_3 de la muestra electrodepositada en discos de acero inoxidable una vez medido por espectrometría alfa para calcular el rendimiento de la separación.

2. Extracción del plutonio con centelleadores extractantes.

3. Sumergiendo directamente los discos de acero inoxidable procedentes de la electrodeposición en soluciones centelleadoras.

C. Espectrometría de masas por ionización térmica (TIMS) o espectrometría de masas con fuente de ionización de plasma inducido (ICP-MS).

En esta Memoria, para la separación y purificación del plutonio previa a la medida de ^{241}Pu por centelleo líquido se han estudiado y comparado los métodos de cromatografía de intercambio iónico y cromatografía de extracción. Una vez separado el plutonio, la disolución que lo contiene se divide en dos partes: en una de ellas se mide el ^{241}Pu por centelleo líquido y la otra fracción se electrodeposita sobre un disco de acero inoxidable, midiéndose los isótopos emisores alfa del plutonio por espectrometría alfa.

Por otro lado, se emplean dos métodos de cálculo para la determinación del rendimiento químico necesario para el cálculo de la actividad del ^{241}Pu .

Finalmente se compara el método empleado con los existentes en la bibliografía.

TABLA IX. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ^{241}Pu EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Sedimentos, biológicas, tierra, agua de mar	—	Espectrómetro alfa	—	Se basa en la extracción del ^{241}Am formado a partir del ^{241}Pu , que se encuentra en las planchetas de acero inoxidable preparadas para la espectrometría alfa del plutonio, después de 1-3 años de espera. En la separación del plutonio se añade ^{236}Pu , ^{242}Pu o ambos para determinar su rendimiento químico. El plutonio y el ^{241}Am formado se disuelve de la plancheta de acero inoxidable con HNO_3 8M, añadiéndose ^{243}Am para determinar el rendimiento químico. El plutonio se separa del americio por oxidación con nitrito sódico y adsorción en una columna de intercambio. La fracción que pasa a través de la columna y que contiene americio, se evapora a sequedad, disolviéndose el residuo formado con HCl 12M. Después de oxidar con agua oxigenada, la disolución se pasa a través de una segunda columna para eliminar el hierro, plutonio o torio que pudiera quedar. La fracción que pasa a través de la columna es la que contiene el ^{243}Am y ^{241}Am . Esta disolución se deposita y es analizada por espectrometría alfa.	—	96
Ambientales	—	Centelleo líquido (Eficiencia = 64.7%)	—	El plutonio se separa mediante una resina de intercambio iónico, se extrae con triisooctilamina (TIOA) y se electrodeposita en discos de acero inoxidable para determinar el ^{238}Pu y $^{239/240}\text{Pu}$. El plutonio se elimina del disco con HNO_3 8M caliente. La disolución obtenida se evapora a sequedad, siendo disuelta posteriormente en HNO_3 1M. A la disolución acuosa se le añade una mezcla centelleadora que contiene terfenil, dimetil-POPOP y bis(2)-etilhexilfosfato (HDEHP).	—	97
Agua del circuito primario de una central nuclear alemana	100 mL a 1 L	Cámara de ionización Frisch	—	La muestra de agua (200 mL) se evapora en discos de acero inoxidable de 6 cm de diámetro mediante un suave calentamiento bajo lámpara de cuarzo. El conteo del disco se realiza en una cámara de ionización. Para la determinación de ^{241}Pu se realiza una segunda medida de la muestra 2 ó 3 años después de la primera medida para calcular el ^{241}Am que se ha producido. Al no realizarse separación de ^{238}Pu , $^{239/40}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{241}Cm y ^{244}Cm la actividad de ^{241}Pu se calcula del aumento de la actividad en el pico del $^{238}\text{Pu} + ^{241}\text{Am}$ a partir de las ecuaciones de Bateman.	—	98

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA IX. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ²⁴¹Pu EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	¹ Rq (%)	Rf.
Ambientales	—	Centelleo líquido (Eficiencia = 35%)	37 mBq (t=120 min)	Se añade ²⁴² Pu como trazador para determinar el rendimiento químico. La muestra se seca y al residuo se le añade HNO ₃ y HCl. La disolución se pasa a través de una columna de intercambio iónico, el eluido se lleva a sequedad y el residuo se disuelve en 10 mL HNO ₃ 2M. 8 mL de la disolución se llevan a sequedad, transformándose en cloruros y transfiriéndose a un vial con 1 mL de HCl 1M. A los 2 mL restantes de la disolución y, para determinar la actividad alfa de los isótopos del plutonio, se le añade una cantidad conocida de ²³⁶ Pu, el plutonio se electrodeposita a pH = 2 ajustado con NH ₃ . Se deposita el 90% del plutonio y solo el 10% del torio.	—	99
Residuos radiactivos de bajo nivel (sólido, semi-sólido y líquido): Concentrados, resinas y filtros	—	Centelleo líquido (Eficiencia = 18%)	—	Se requiere la destrucción previa de la muestra. Las muestras sólidas conteniendo resina se queman a 600 °C durante 90 min., tratándose el residuo con perclórico y clorhídrico. La disolución ácida se evapora y el residuo se disuelve con agua destilada. Las muestras líquidas se evaporan y el residuo se trata con ácido nítrico. Después del pretratamiento, el plutonio se extrae con triisooctilamina en xileno (TIOA 10%) seguido de la reextracción en ácido diluido. La fracción que contiene el plutonio se coprecipita con lantano, el precipitado se disuelve y se analiza el ²⁴¹ Pu por centelleo líquido.	60	100
Tierra (t), agua (w) y aire (a)	—	Centelleo líquido	t:0.3 mBq/g w:0.2 μBq/m ³ a:7.5 mBq/L (t=1000 min)	El procedimiento analítico consiste en la adecuada solubilización de la muestra. Se añade ²³⁶ Pu para determinar el rendimiento químico y Nd como portador. El plutonio se coprecipita como oxalato. El precipitado se redisuelve y los actínidos, junto con el Nd, se precipitan como hidróxidos. El precipitado se redisuelve en HNO ₃ 8M pasándose la disolución a través de una columna que retiene el plutonio. El plutonio se eluye con una mezcla de HCl/HI y se transforma a nitratos. El residuo se disuelve en HNO ₃ conc. y se diluye con agua hasta HNO ₃ 2M. A esta disolución se le añade una mezcla de di-2etilhexilfosfórico (D2EHFA), p-terfenil y 1,4-di-2-(5-feniloxazolil)-benceno (POPOP). La mezcla se agita y se deja en reposo durante una noche, pasándose 15 mL de la fase orgánica a un vial de 22 mL de capacidad.	75 t: 40	101

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA IX. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ²⁴¹Pu EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Tierra, arena y cieno	10 g	Espectrómetro de masas	—	Las muestras se secan y homogeneizan. El plutonio se extrae siendo depositado en una resina que se instala en los filamentos del espectrómetro de masas para realizar su análisis isotópico	—	102
Hierba	500 g	Cámara de ionización de 300 cm ² de área eficiente (Eficiencia = 40-50%)	4 mBq u 8 mBq (2 ó 1 año espera)	La muestra se quema en la mufla, disolviéndose las cenizas resultantes (aprox. 50 g) en HCl conc., se añade ²⁴² Pu, ²⁴³ Am, para determinar el rendimiento químico, así como Ba, Sr, Pb. Se precipitan los oxalatos de Ca, Sr, Ba, Ra, Pb, Pu, Am y Cm con acetato amónico y ácido oxálico, se ajusta el pH a 4 con NH ₃ y la disolución se agita durante 2 horas a 80°C. El precipitado se separa por filtración, quemándose en la mufla. Los carbonatos resultantes se disuelven en HCl conc. y se añade 10 g de ácido cítrico. Después de ajustar a pH = 3 con NaOH, la disolución (300 mL) se pasa a través de una columna de intercambio iónico. El eluido contiene Pu, Am y Cm, éste se reduce a 400 mL, se añade 10 mg de lantano y se precipita el LaF ₃ con NaF a 80 °C. El precipitado se disuelve con Al(NO ₃) ₃ y HNO ₃ . El plutonio se extrae con tenoiltrifluoracetona (TTA)-benceno. El plutonio se electrodeposita en medio sulfato amónico a pH = 2. Después de 7 meses de espera para que se forme el ²⁴¹ Am, la actividad se elimina del disco con HNO ₃ . La disolución se evapora a sequedad, se le añade ²⁴³ Am para determinar el rendimiento químico, se le añade HCl, y el americio se separa del plutonio mediante una extracción con TTA/benceno. El americio se electrodeposita y se analiza en la cámara de ionización.	50-70	59
Tierra y sedimento	20 g	Centelleo líquido bajo fondo (Aloka, 4 PM) (Eficiencia = 23.9%)	0.03 Bq (t=500 min)	El plutonio se separa mediante una resina de intercambio iónico, una vez sometida la muestra a un ataque con agua regia, evaporación y extracción con isopropil éter y 10% TOA-xileno. Se utiliza ²⁴² Pu como trazador para determinar el rendimiento químico. La fracción purificada se divide en dos partes iguales: una parte se somete al contaje beta para determinar ²⁴¹ Pu y alfa total y la otra parte se usa para la medida de otros isótopos del plutonio mediante espectrometría alfa. La fuente para el análisis por centelleo líquido consiste en 5 mL de disolución del plutonio en HCl 1M y 95 mL de Instagel en un vial de teflón de 100 mL.	—	103

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA IX. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ²⁴¹Pu EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Tierra	—	Germanio ultrapuro (HPGe)	—	Las muestras se calcinan durante 24 horas a 450 °C. El residuo calcinado se trata con HNO ₃ 8M y unas gotas de H ₂ O ₂ . Después de la filtración, la fase líquida se evapora hasta unos pocos mililitros y se diluye a 200 mL con agua. Los actínidos y las tierras raras se coprecipitan con Fe(OH) ₃ mediante adición de NH ₃ conc. hasta pH 7-9. La muestra se lleva a contenedores patrón donde es analizada en un detector planar HPGe.	—	104
Aire, tierra y lluvia radiactiva (Chernobyl)	—	Contador proporcional de flujo gaseoso y bajo fondo, diseñado para emisores beta de baja energía	10 mBq (t=1000 min)	Se añade ²⁴² Pu como trazador. Las muestras se calcinan y se someten a un proceso de digestión con HNO ₃ 65%, HF 40% y HClO ₄ 70%. El plutonio se separa a través de una columna de intercambio iónico. Después de la primera separación el plutonio se encuentra en una disolución de HCl 1.2M conteniendo H ₂ O ₂ , a dicha disolución se le añade 1 mL de portador de La, evaporándose hasta 2-3 mL, se añade 100 mL de agua desionizada y se ajusta a pH 1.5-2 con NH ₃ . El plutonio se coprecipita con LaF ₃ añadiendo 10 mL de NaF 5%. El residuo se disuelve en 40 mL de Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O 1M y el plutonio se ajusta a su estado de oxidación +4 añadiendo 5 gotas de NaNO ₂ 12% recién preparado. El plutonio se extrae con 20 mL de una solución de TTA 5% en benceno. A continuación se reextrae con 10 mL de HCl 9M, purificándose la fase acuosa con 10 mL de diisopropiléter. De la fase acuosa se prepara por electrólisis un disco de acero inoxidable en medio sulfato amónico.	73	105
Agua de mar (a) y tierra (t)	a: 100 L t: 40 g seca	Centelleo líquido de ultra bajo nivel (Eficiencia = 50%)	2.2 mBq (t=1000 min)	Una vez pretratadas las muestras se añade ²³⁶ Pu como trazador para calcular el rendimiento químico, se llevan a pH ácido y el plutonio en solución se coprecipita con hidróxido de hierro (III) y oxalato cálcico, siendo el plutonio aislado de impurezas y radionucleidos interferentes mediante cromatografía de intercambio aniónico. El plutonio se eluye en HCl 9M-NH ₄ I 0.05M, siendo transformado a nitrato. En estas condiciones el plutonio se extrae con una mezcla formada por Permablend III, 2-(4-bifenil)-6-fenil benzooxazol (PBBO), naftaleno, ácido di(2-etilhexil)fosfórico (HDEHP) y llevada a 1L con tolueno. La solución orgánica final se mide con un espectrómetro de centelleo líquido de ultra bajo nivel.	a: de 25-50 t: de 30-60	106

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

TABLA IX. MÉTODOS SELECCIONADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ²⁴¹Pu EN DIVERSOS MATERIALES

Tipo de muestra	Tamaño	Detector	¹ L.D.	Procedimiento analítico	² Rq (%)	Rf.
Tierra, cieno y arena	10 g	Espectrómetro de masas por ionización térmica (TIMS)	—	Se queman 10 g de muestra a 500°C, se añade ²⁴² Pu como trazador para determinar el rendimiento químico, HNO ₃ conc. y HF 40%, evaporándose la disolución a sequedad. El residuo se disuelve con HCl conc., la disolución se ajusta a pH = 1, pasándose a través de un intercambiador catiónico. El plutonio se eluye con HCl conc., la disolución se pasa de nuevo a través de un intercambiador aniónico, eluyéndose el plutonio después de diferentes lavados con HCl 4M. El eluido se lleva a sequedad y se disuelve en HNO ₃ 8M, se pasa a través de una resina y se deposita en el filamento del espectrómetro de masas.	—	107
Terrestres y marinas	—	Centelleo líquido (Eficiencia = 12.7%)	7 mBq (t=24 h)	El plutonio se separa de las muestras terrestres y marinas usando una técnica de extracción, seguido de una electrodeposición en discos de acero inoxidable de 20 mm. ²⁴² Pu se usa como trazador para calcular el rendimiento químico. Los discos se sumergen en un centelleador líquido, Optiscint Hisafe. Los viales se analizan en un espectrómetro de centelleo líquido (Quantulus) una vez optimizados los siguientes parámetros: eficiencia de contaje alfa y beta, fondo en la región de interés y el factor de discriminación de la forma del pulso (PSA).	—	108
Liquen y turba del sur de Finlandia	—	Centelleo líquido bajo fondo "Quantulus 1220" (Eficiencia = 31-36%)	0.007 Bq (t=600 min)	El método para la separación de plutonio incluye mineralización con HNO ₃ -HCl, coprecipitación con oxalato cálcico e hidróxido férrico y dos etapas de intercambio aniónico. La fracción de plutonio purificada en HNO ₃ 1M se toma para la determinación de ²⁴¹ Pu. A dicha fracción se le añade 50 µg de Nd como portador evaporándose la muestra a sequedad. Se añaden 5 mL de HCl y se lleva de nuevo la disolución a sequedad. El residuo, en 2 mL de HCl 0.1M se transfiere a un vial y se añaden 18 mL de Optiphase Hisafe 2. La muestra se cuenta en un analizador Quantulus 1220 con discriminación alfa/beta.	—	109

¹L.D. = Límite de detección

²Rq = Rendimiento químico

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. REACTIVOS

2.1.1. Reactivos para la preparación de las muestras

- Ácido sulfúrico 1:1 v/v.
- Agua oxigenada 35% p/v.
- Hidróxido de bario. Disolver 25 gramos de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y diluir a 1 litro.
- Ácido clorhídrico concentrado (densidad = 1.19 g/mL, R = 37%).
- Ácido nítrico concentrado (densidad = 1.415 g/mL, R = 70%).
- Ácido perclórico (densidad = 1.67 g/mL, R = 70%).
- Ácido fluorhídrico 1:1 v/v.

2.1.2. Reactivos generales y patrones para la determinación de los radionucleidos

2.1.2.1. Determinación de ^3H

- Disolución especial para centelleo líquido Instagel (PACKARD).
- Disolución atrapadora de ^3H especial para horno de combustión marca Harvey modelo OX-162.
- Disoluciones patrón de diferentes radionucleidos (^3H , ^{54}Mn , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{134}Cs , ^{137}Cs), cada una de ellas con su correspondiente certificado de calibración.

2.1.2.2. Determinación de ^{14}C

- Disolución especial para centelleo líquido Instagel (PACKARD).
- Carb-O-Sil (SiO_2 , gel de sílice en polvo).
- Disolución atrapadora de ^{14}C especial para horno de combustión marca Harvey modelo OX-161.
- Serie de 10 patrones de ^3H y 10 patrones de ^{14}C , con certificado de calibración, con la misma actividad pero con distinto grado de extinción.

2.1.2.3. Determinación de ^{63}Ni

- Citrato amónico al 10% en agua.
- Dimetilglioxima al 1% en etanol.
- Ácido cítrico al 10% en agua.
- Agua de bromo saturada.
- Portador de níquel 1 mg/mL. Pesar 0.4932 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, disolver en agua destilada y diluir a 100 mL.
- Disolución especial para centelleo líquido Instagel (PACKARD).
- Disolución patrón de ^{63}Ni , con certificado de calibración.

2.1.2.4. Determinación de $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$

- Reactivo de solubilización: disolver 188 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 200 mL de agua, en caliente. Añadir, en frío, 510 mL de HNO_3 concentrado (densidad=1.415 g/mL, R=70%) y diluir a 1 litro.
- Arena de mar lavada PANREAC.
- Resina Sr-Spec (Eichrom). Tamaño de partícula: 80-160 μm .
- Lana de vidrio.
- Portador de estroncio 10.0 mg/mL. Pesar 10.00 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ y diluir a 1 litro.
- Disolución especial para centelleo líquido Instagel (PACKARD).
- Disolución patrón $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ en equilibrio, con certificado de calibración.

2.1.2.5. Determinación de ^{99}Tc

- Disolución de ácido ascórbico 0.5N: disolver 44.03 g de ácido ascórbico en agua destilada y diluir a 500 mL.
- Dibenzo-18-corona-6 (DB18C6), puro (Fluka n° 33531).
- Disolución especial para centelleo líquido Instagel (PACKARD).
- Disolución patrón de ^{99}Tc con certificado de calibración.
- Disolución patrón de ^3H con certificado de calibración.

2.1.2.6. Determinación de ^{241}Pu

- Ácido nítrico 1M en metanol al 90%: poner 77 mL de ácido nítrico 13M, añadir 23 mL de agua desionizada y 900 mL de metanol.
- Ácido clorhídrico 10M y ácido iodhídrico 0.1M: poner 10 mL de ácido iodhídrico 10M, 833 mL de ácido clorhídrico 12M y 157 mL de agua destilada.
- Ácido clorhídrico 0.1M, tiocianato amónico 0.5M y metanol al 80%: disolver 38 g de tiocianato amónico en unos 50 mL de agua desionizada. Una vez disuelto poner la disolución en un matraz de 1 litro, añadir 800 mL de metanol, 8 mL de ácido clorhídrico 12M y completar el volumen, hasta 1 litro, con agua destilada.
- Azul de timol al 0.2%: pesar 0.2 g de azul de timol y disolverlo en 100 mL de etanol concentrado.
- Sulfato sódico 0.3M: disolver 42.6 g de sulfato sódico en agua desionizada y pasarlo a un matraz de 1 litro. Completar el volumen con agua destilada.
- Cloruro férrico.
- Tiocianato amónico.
- Ácido iodhídrico concentrado (densidad = 1.70 g/mL, R = 57%).
- Nitrito sódico.
- Clorhidrato de hidroxilamina.
- Resina Dowex 1x8.
- Resina Dowex 1x4.
- Disolución especial para centelleo líquido Instagel (PACKARD).
- Disoluciones patrón de diferentes radionucleidos ^{243}Am , ^{236}Pu y ^{238}Pu , cada una de ellas con su correspondiente certificado de calibración.
- Disolución patrón de ^3H , con certificado de calibración.

2.2. INSTRUMENTACIÓN

Los equipos utilizados en la realización de las medidas de los diferentes radionucleidos han sido:

- Medidor de pH con electrodo combinado "Orion Research" con microprocesador ionalyzer 901.
- Centrífuga para tubos de 50 mL de capacidad "Selecta: Mixtasel".
- Bomba de vacío de membrana "Vacuubrand".
- Balanza de precisión ($d=0.01$ mg) "Mettler AE 163".
- Placas calefactoras rectangulares "Recisplac".
- Agitador-vibrador "Vibromatic Selecta".
- Sistema de espectrometría gamma "Canberra" formado por detector de Ge-Li, cadena electrónica, analizador multicanal y periféricos.
- Sistema de espectrometría gamma "Canberra" compuesto por un detector para bajas energías de Ge(HP) de tipo plano, con ventana de berilio, una superficie del orden de 20 cm^2 , una resolución menor de 0.7 keV para 60 keV , cadena electrónica asociada, analizador multicanal y periféricos correspondientes.
- Espectrómetro de centelleo en fase líquida PACKARD TRICARB 2200CA.
- Célula electrolítica. Consta de una base, donde va alojado el cátodo, que es un disco de 2.5 cm de diámetro, de acero refractario de 25/20 y que está pulido a espejo. A la base se rosca el cuerpo de la célula. El ánodo es de platino con una superficie de 1.8 cm^2 .
- Rectificador de corriente con intensidad variable de 0 a 2.5 A .
- Sistema de espectrometría alfa "Canberra" formado por detector de Si implantado de 450 mm^2 de superficie activa y resolución nominal de 17 keV , ADC, analizador multicanal, bomba de alto vacío y periféricos.

2.3. MUESTRAS A ANALIZAR

Las muestras que se estudian y analizan a lo largo de esta Memoria son las siguientes:

- **Resinas gastadas de intercambio iónico tipo granular** procedentes del circuito primario de las centrales nucleares del tipo de agua a presión (**PWR**): José Cabrera (Zorita), Almaraz I y II, Ascó I y II, Vandellós II y Trillo. El agua del circuito primario que pasa a través de las resinas de intercambio iónico se caracteriza por su alto contenido radiactivo, bajo o moderado contenido en sólidos disueltos, bajo contenido en sólidos insolubles y ausencia de contaminantes orgánicos.

La radiactividad β - γ total de estas resinas está comprendida entre 10^4 Bq/g y 10^7 Bq/g, siendo los radionucleidos mayoritarios presentes y en orden de mayor a menor concentración los siguientes:

Emisores beta-gamma: ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{125}Sb y ^{58}Co .

Emisores beta puros: ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{241}Pu , ^3H y ^{14}C .

La radiactividad de los emisores beta puros suele estar entre dos y cuatro órdenes de magnitud por debajo de la radiactividad de los emisores beta-gamma.

- **Resinas gastadas de intercambio iónico tipo pulverulento** procedentes del sistema de limpieza de agua en un reactor de agua en ebullición (**BWR**): Sta. María de Garoña y Cofrentes. El agua que pasa a través de las resinas de intercambio iónico se caracteriza por su escaso contenido en sólidos disueltos y su alta concentración radiactiva.

La radiactividad β - γ total de estas resinas está comprendida entre 10^4 Bq/g y 10^6 Bq/g, siendo los radionucleidos mayoritarios presentes y en orden de mayor a menor concentración los siguientes:

Emisores beta-gamma: ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{65}Zn , ^{55}Fe , ^{54}Mn .

Emisores beta puros: ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{241}Pu , ^3H , ^{14}C y ^{99}Tc .

La radiactividad de los emisores beta puros suele estar entre uno y cuatro órdenes de magnitud por debajo de la radiactividad de los emisores beta-gamma.

- **Concentrados de evaporador tanto de las centrales tipo PWR y BWR.** En las centrales tipo **PWR** los concentrados proceden de los efluentes de lavandería y duchas, y se caracterizan por su baja radiactividad y la presencia de detergentes.

La radiactividad β - γ total que presentan estos concentrados está comprendida entre 10^6 Bq/L y 10^7 Bq/L.

Los radionucleidos mayoritarios en este tipo de concentrados y en orden de mayor a menor concentración son los siguientes:

Emisores beta-gamma: ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{125}Sb y ^{58}Co .

Emisores beta puros: ^{63}Ni , ^3H y ^{14}C .

La radiactividad de los emisores beta puros suele estar entre dos y cuatro órdenes de magnitud por debajo de la radiactividad de los emisores beta-gamma.

En las centrales tipo **BWR** los concentrados proceden del sistema donde se trata el agua de los sumideros que recogen fugas no controladas de la central, aguas de

limpieza con detergentes, lavandería y duchas de descontaminación. Estos efluentes se caracterizan por su bajo contenido radiactivo.

La radiactividad β - γ total que presentan estos concentrados está comprendida entre 10^6 Bq/L y 10^8 Bq/L.

Los radionucleidos mayoritarios en los concentrados procedentes de las centrales tipo BWR y en orden de mayor a menor concentración son los siguientes:

Emisores beta-gamma: ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{54}Mn , ^{65}Zn y ^{55}Fe .

Emisores beta puros: ^{90}Sr , ^{241}Pu , ^3H y ^{14}C .

La radiactividad de los emisores beta puros suele estar entre uno y tres órdenes de magnitud por debajo de la actividad de los emisores beta-gamma.

2.4. PROCEDIMIENTOS

2.4.1. Preparación de muestras

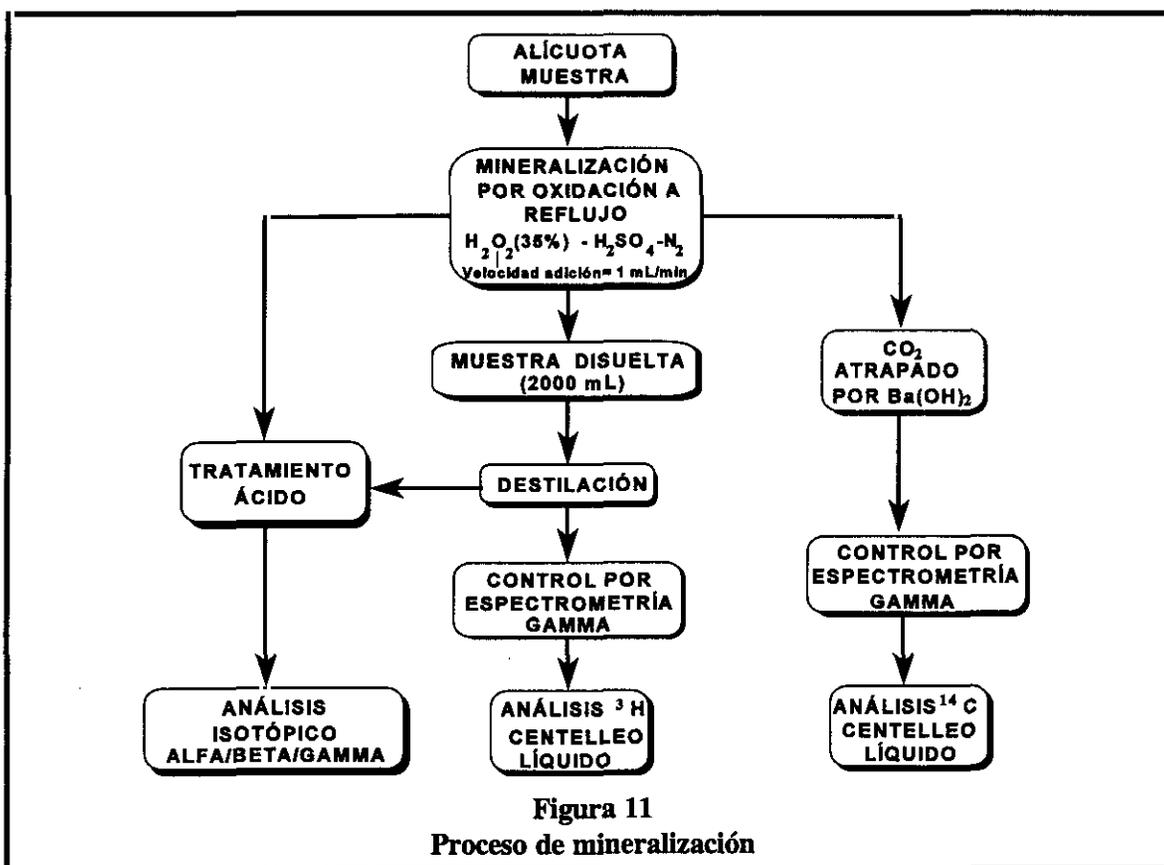
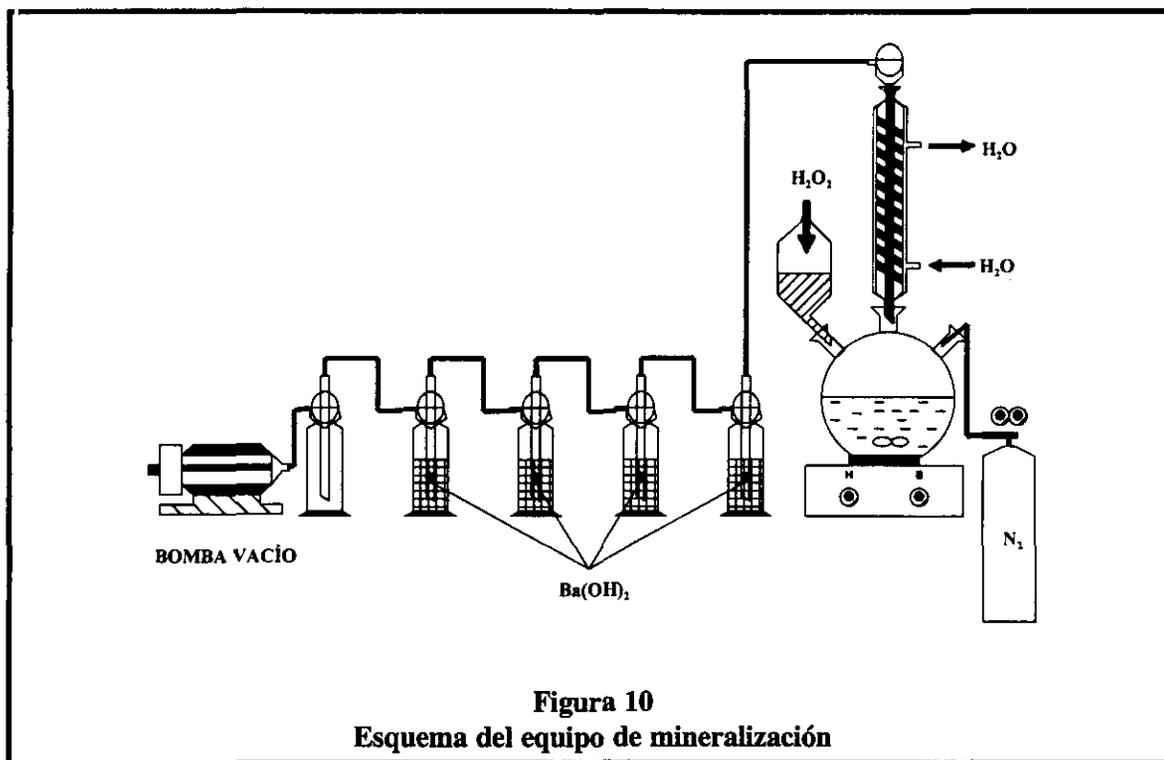
Los procedimientos utilizados para el tratamiento previo de las muestras se describen a continuación. Debe destacarse la necesidad de evitar posibles pérdidas debido a la volatilidad de alguno de los radionucleidos presentes (^3H , ^{14}C , ^{99}Tc y ^{129}I).

2.4.1.1. Mineralización

En las Figuras 10 y 11 se muestran, respectivamente, los esquemas del equipo y del proceso de mineralización empleados, tanto para las resinas de intercambio iónico como para los concentrados de evaporador.

Las muestras se oxidan en caliente y a reflujo con agua oxigenada en medio ácido. El dióxido de carbono desprendido se atrapa mediante hidróxido de bario, formándose un precipitado de carbonato de bario, en el que se analizará el ^{14}C por centelleo líquido (apartado 2.4.3.1). En la disolución obtenida se destila el ^3H , el cual se analizará también por centelleo líquido (apartado 2.4.2.1). Ambos análisis se realizan una vez controlada la calidad de la separación radioquímica por espectrometría beta, mediante la técnica de centelleo líquido y por espectrometría gamma, empleando el procedimiento que se describe en el apartado 2.4.1.1.2.

Finalmente, el líquido remanente de la destilación junto con el resto de la disolución de la muestra, que puede contener un residuo sólido como consecuencia de la presencia de óxidos metálicos, se somete a un tratamiento ácido. En la disolución resultante se llevará a cabo posteriormente el análisis isotópico de ^{63}Ni , $^{89/90}\text{Sr}$ y ^{241}Pu siguiendo los procedimientos descritos en los apartados 2.4.4., 2.4.5. y 2.4.7.



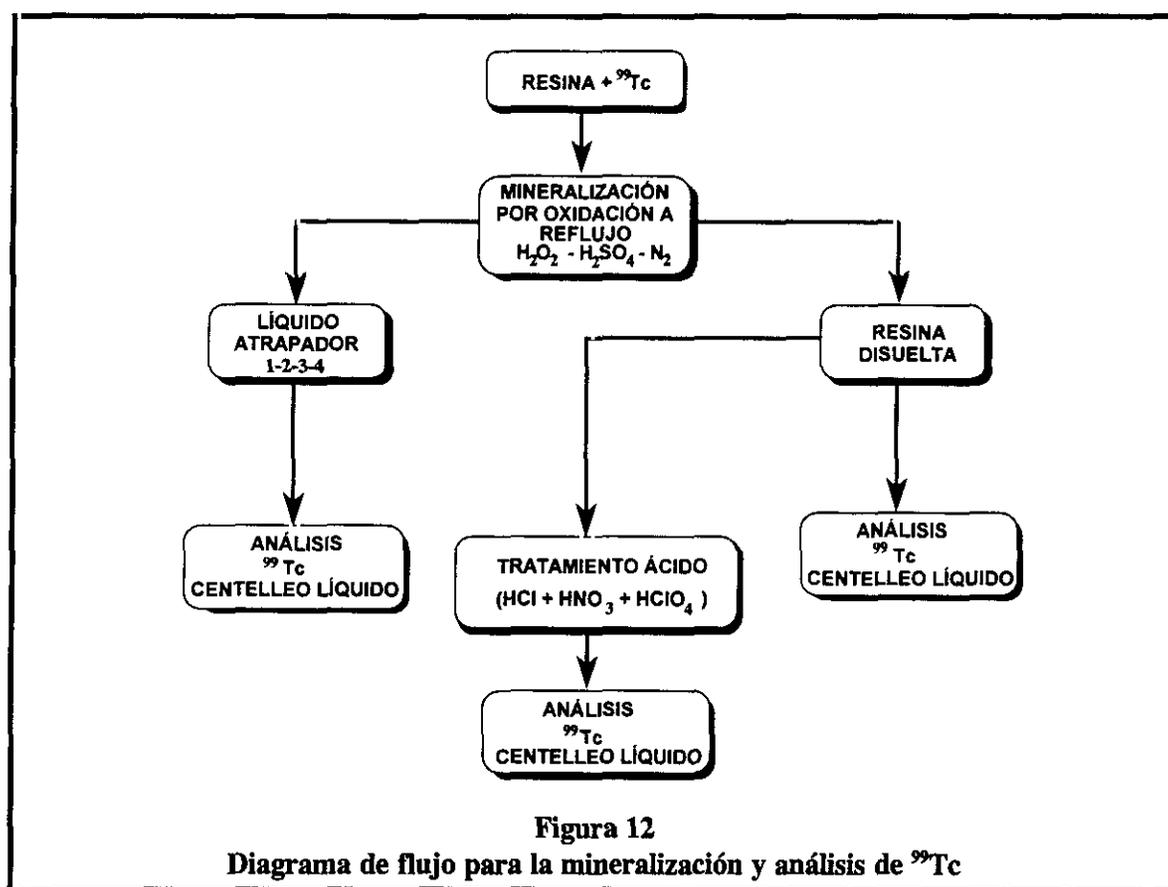
El ^{99}Tc debe analizarse por separado ya que debido a su volatilidad puede no estar presente en esta etapa del proceso. Su seguimiento durante la mineralización de la muestra se describe a continuación.

2.4.1.1.1. Seguimiento del ^{99}Tc durante el proceso de preparación de muestras

En la **Figura 12** aparece el diagrama de flujo correspondiente a la mineralización y recuperación del ^{99}Tc . Para realizar este estudio se utilizó una resina libre de residuos radiactivos, a la que se adiciona una cantidad conocida de ^{99}Tc .

Se aplica el método de mineralización descrito anteriormente (apartado 2.4.1.1), instalando una serie de frascos lavadores con agua destilada para atrapar en ellos el tecnecio (TcO_4^-) en caso de que éste se desprendiera durante el proceso de oxidación.

A continuación, la resina disuelta se sometió a un tratamiento ácido muy enérgico, llevándose a sequedad y disolviéndose en medio ácido. En las disoluciones resultantes, se llevará a cabo la determinación del ^{99}Tc por centelleo líquido según el procedimiento descrito en el apartado 2.4.6.



2.4.1.1.2. Control por espectrometría gamma

La espectrometría gamma es un método de determinar la energía e intensidad de la radiación gamma emitida por un radionucleido o una mezcla de radionucleidos. Dado que la energía e intensidades relativas de las radiaciones gamma, emitidas por los radionucleidos, es una característica unívoca de las mismas, junto con su período de semidesintegración, la espectrometría gamma hace posible la determinación directa de los radionucleidos emisores gamma existentes en una muestra radiactiva.

Las muestras para la espectrometría gamma no necesitan cumplir requisitos especiales, dada la gran penetrabilidad de la radiación gamma. Las muestras pueden ser sólidas o líquidas y tener cualquier forma o tamaño. Es aconsejable entre la muestra y el detector colocar una lámina de polietileno u otro material de peso atómico bajo para eliminar las partículas beta y reducir la radiación de frenado o bremsstrahlung, radiación

que produce un espectro gamma continuo que cae rápidamente, hasta la energía máxima de la radiación beta de la fuente. Este efecto influye en la forma del espectro gamma cuando la proporción de partículas beta en la muestra es mucho mayor que la radiación gamma. Asimismo, las muestras pueden colocarse muy alejadas del detector o próximas a él de acuerdo con su actividad de modo que el tiempo muerto del analizador esté dentro de límites aceptables, es decir, que no sobrepase el 8-10%.

El único requisito fundamental que hay que tener en cuenta para poder comparar dos espectros, es que las muestras deben tener la misma forma, la misma o aproximada densidad y ser medidas ambas en la misma geometría que los patrones con los que se realiza la calibración.

La calibración en energías establece una relación entre los canales del analizador multicanal y la energía de los fotones gamma y se realiza mediante la medida de una disolución patrón mezcla de radionucleidos (^{57}Co , ^{60}Co , ^{85}Sr , ^{88}Y , ^{109}Cd , ^{113}Zn , ^{137}Cs , ^{139}Ce , ^{203}Hg y ^{241}Am), referencia QCY-48 de Amersham con certificado de calibración y cuyas emisiones gamma están comprendidas en el intervalo de energías entre 50 y 2000 keV.

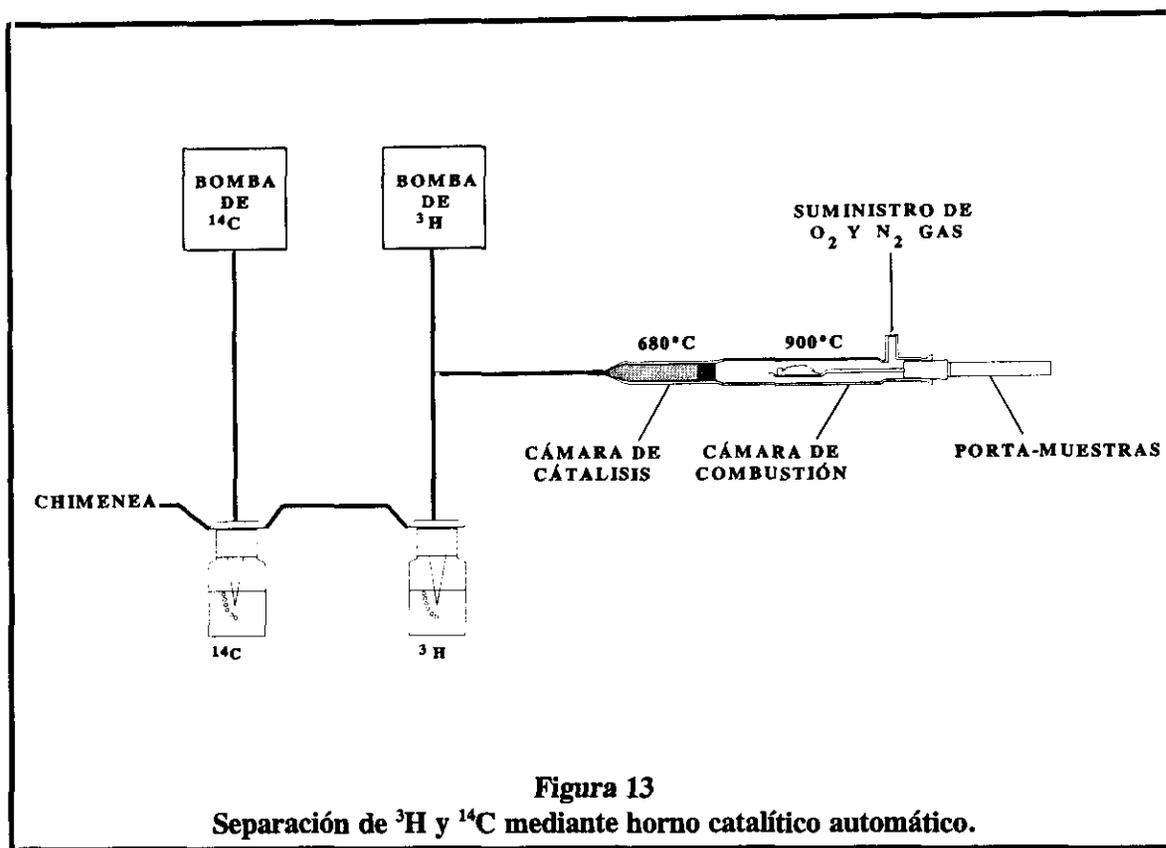
La calibración en eficiencias tiene por objeto relacionar la tasa de conteo de los diferentes fotopicos del intervalo de energías considerado con las emisiones fotónicas del patrón en dicho intervalo de energías. Para ello se usa un ajuste polinómico de segundo grado para las energías menores de 300 keV y un ajuste polinómico de cuarto grado para las energías superiores a 300 keV. Este ajuste de los puntos experimentales se realiza a través del programa de análisis de espectros SPECTRAN-AT V4.0 de la firma CANBERRA.

La calibración, tanto en energías como en eficiencias, se realiza en viales de vidrio de 22 mL de capacidad, siendo el volumen ocupado de 20 mL. El tiempo de medida se fija en cuatro horas.

2.4.1.2. Separación de ^3H y ^{14}C mediante horno de combustión

En la **Figura 13** se ha representado un diagrama del proceso en un horno catalítico automático. Se utiliza el modelo OX-500 Biological Material Oxidizer, en el que se introducen de 20 a 35 mg de resina de intercambio iónico ó 0.1 mL de concentrado de evaporador, en una atmósfera de O_2 a 900°C . Los productos de combustión pasan a través de una serie de catalizadores a 680°C donde quedan retenidos, en un porcentaje elevado, los compuestos volátiles (Cs, Mn y Co), siendo recogidos el $^{14}\text{CO}_2$ y el agua tritiada en viales independientes, los cuales contienen una disolución de centelleo atrapadora. Como se observa en el diagrama, una vez que se produce la combustión de la muestra, los productos gaseosos pasan a través de una disolución atrapadora de ^3H donde el vapor de agua se condensa. El $^{14}\text{CO}_2$ pasa a través del vial de ^3H sin reaccionar con la disolución. El gas, arrastrado por la corriente de O_2 , burbujea a través de la disolución atrapadora de carbono donde reacciona de forma inmediata.

Ambas disoluciones se purgan con nitrógeno para eliminar el oxígeno libre, ya que éste disminuiría la eficiencia de contaje mediante centelleo líquido. En este momento, las muestras están preparadas para ser analizadas. Las determinaciones de ^3H y ^{14}C se llevan a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en los apartados 2.4.2.2. y 2.4.3.2., respectivamente.



2.4.2. Determinación de ^3H

2.4.2.1. Determinación del ^3H separado por destilación

Para la determinación del ^3H , una vez separado por destilación del resto de radionucleidos presentes en las muestras que se analizan, es necesario obtener unas curvas de calibrado. Dichas curvas se preparan con dos series de patrones, una de ^3H y otra de ^{137}Cs con diferentes grados de extinción, empleándose Cl_4C como agente extintor. Para ello se aplican las siguientes etapas:

Preparación de los patrones

- Se pipetea 10 mL de disolución patrón de ^3H sobre un vial. Se realiza esta operación en un total de 10 viales.
- Se pipetea 10 mL de disolución patrón de ^{137}Cs sobre un vial. Se realiza esta operación en un total de 10 viales.

- Se añaden 11 mL de mezcla centelleadora marca Harvey modelo OX-162 a cada vial, cerrándose la tapa y agitando fuertemente.
- Los viales así preparados se dejan en reposo durante 2 horas para lograr la estabilización y eliminar el efecto de la luz solar antes de iniciar la medida.

Medida de las muestras patrón de ^3H y ^{137}Cs

Esta medida se realiza para controlar que los patrones a los que posteriormente se añade Cl_4C para realizar la curva de calibrado está en condiciones óptimas.

- Se fija en el protocolo de trabajo correspondiente la región del ^3H entre 0-8 keV y la del ^{137}Cs entre 8-800 keV.
- Se fija como tiempo de contaje 30 minutos.
- Se cuentan las muestras patrón y con los resultados obtenidos se calcula $\sigma_{n-1}(\%)$.
- Si la desviación de las medidas es superior al 5% se eliminan las muestras dispares y se repite la preparación hasta conseguir esta condición.

Medida de patrones con extinción

- Se añaden cantidades crecientes de Cl_4C (agente extintor) a los patrones de ^3H y ^{137}Cs , de modo que sus actividades decrezcan escalonadamente. Se deja uno de los viales de cada patrón sin añadirle el agente extintor.
- Se sitúan los viales (patrones) en el equipo de contaje.
- Se comprueban las regiones de trabajo y el tiempo de contaje.
- Se especifica en el protocolo de trabajo la utilización del patrón externo (tSIE).
- Se prepara el protocolo de trabajo para la obtención de las curvas de calibrado, indicando las actividades de los patrones corregida su actividad a la fecha de contaje. Se obtienen cuatro curvas de calibrado tal y como se indica en el apartado 1.3.4.

2.4.2.2. Determinación del ^3H separado en horno de combustión

Para la determinación del ^3H , una vez separado mediante el horno de combustión del resto de radionucleidos presentes en las muestras que se analizan, es necesario realizar una curva de calibrado. Para la obtención de dicho calibrado se aplican las siguientes etapas:

Preparación de los patrones

- Se pipetea 1 mL de disolución patrón sobre un vial. Se realiza esta operación en un total de 10 viales.
- Se añaden 15 mL de mezcla centelleadora del horno a cada vial, cerrándose la tapa y agitando fuertemente.
- Los viales así preparados se dejan en reposo durante 2 horas para lograr la estabilización y eliminar el efecto de la luz solar antes de iniciar la medida.

Medida de las muestras patrón de ^3H

Esta medida se realiza para controlar que los patrones a los que posteriormente se añade Cl_4C para realizar la curva de calibrado está en condiciones óptimas.

- Se fija en el protocolo de trabajo correspondiente la región del ^3H (0-12 keV).
- Se fija como tiempo de contaje 30 minutos.
- Se cuentan las muestras patrón y con los resultados obtenidos se calcula $\sigma_{n-1}(\%)$.
- Si la desviación de las medidas es superior al 5% se eliminan las muestras dispares y se repite la preparación hasta conseguir esta condición.

Medida de patrones con extinción

- Se añaden cantidades crecientes de Cl_4C (agente extintor) a los patrones de ^3H , de modo que sus actividades decrezcan escalonadamente. Se deja uno de los viales sin añadirle el agente extintor.

- Se sitúan los viales (patrones) en el equipo de contaje.
- Se comprueba que las regiones de trabajo corresponden al ^3H (0-12 keV) y que el tiempo de contaje es 30 minutos.
- Se especifica en el protocolo de trabajo la utilización del patrón externo (tSIE).
- Se prepara el protocolo de trabajo para la obtención de la curva de calibrado, indicando la actividad, corregida a la fecha de contaje, del patrón de ^3H .

2.4.3. Determinación de ^{14}C

2.4.3.1. Determinación de ^{14}C recogido en hidróxido de bario

Para la determinación del ^{14}C , una vez separado mediante recogida de $^{14}\text{CO}_2$ en hidróxido de bario del resto de radionucleidos presentes en las muestras que se analizan, es necesario realizar una curva de calibrado. Para la obtención de dicho calibrado se aplica el siguiente procedimiento:

- Inicialmente se define la región del ^{14}C para su análisis por centelleo líquido. Para ello, se prepara un patrón de ^{14}C con una geometría de contaje de 1 mL de patrón/10 mL de Instagel sin añadir ningún tipo de agente extintor.
- Se pipetea 1 mL de disolución patrón de ^{14}C precipitado en forma de carbonato de bario sobre un vial de vidrio al que se le ha añadido previamente 0.1 g de SiO_2 . Se realiza esta operación en un total de diez viales.
- Se añaden 10 mL de Instagel a cada vial, se cierra la tapa y se agita fuertemente.
- Se deja en reposo durante 24 horas para eliminar los efectos de quimioluminiscencia antes de iniciar la medida.

A continuación se sigue el mismo proceso de preparación de la curva que el indicado en el apartado 2.4.2.2. teniendo en cuenta que la región de contaje para este radionucleido queda definida entre 0-156 keV.

2.4.3.2. Determinación de ^{14}C separado en horno de combustión

Para la determinación del ^{14}C , una vez separado mediante el horno de combustión del resto de radionucleidos presentes en las muestras que se analizan, es necesario realizar una curva de calibrado. Para la obtención de dicho calibrado se aplican las siguientes etapas:

- Inicialmente se definen las regiones de ^3H y ^{14}C tal y como se indica en el apartado 1.3.4.
- A continuación, se utilizan 10 patrones de ^3H y 10 de ^{14}C de Packard Instruments que presentan la misma actividad pero distinto grado de extinción.
- Se fija en el protocolo de trabajo correspondiente la región del ^3H entre 0-12 keV y la del ^{14}C entre 12-156 keV.
- Se fija como tiempo de contaje 30 minutos.
- Se especifica la utilización del patrón externo y se indican las actividades de los patrones corregidas a la fecha de contaje. Se obtienen cuatro curvas de calibrado tal y como se indica en el apartado 1.3.4.

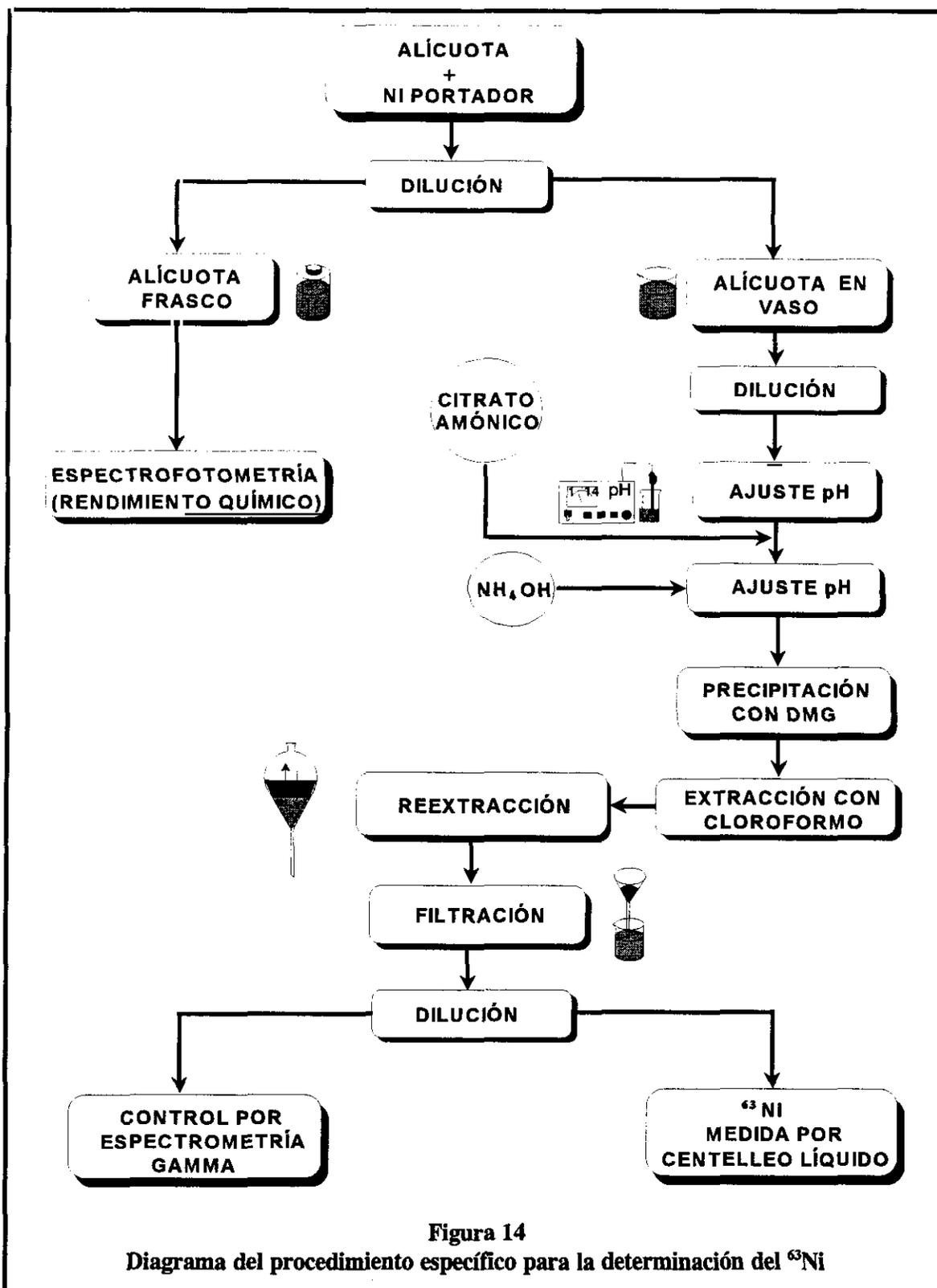
2.4.4. Determinación de ^{63}Ni

2.4.4.1. Separación radioquímica

El ^{63}Ni se aísla del resto de emisores alfa, beta y gamma que contienen las muestras objeto de estudio en esta Memoria mediante la separación selectiva por formación del complejo dimetilglioxima (II)-níquel (16,20, 35 y 36). Las principales etapas de este procedimiento son:

1. Se añade a la alícuota tomada para el análisis una cantidad conocida de portador de níquel.
2. Se toma una pequeña alícuota de la disolución obtenida para su posterior análisis por espectrofotometría, etapa necesaria para la determinación del rendimiento químico.
3. Se ajusta la disolución a $\text{pH}=4$ con NH_3 concentrado y se añade citrato amónico.
4. Se ajusta la disolución a pH entre 10 y 11 mediante adición de NH_3 concentrado y se añade dimetilglioxima.
5. Se hacen tres extracciones con cloroformo, recogiendo los extractos en otro embudo de separación y desechando la fase acuosa.
6. Se lava la fase clorofórmica con dos porciones de agua destilada.
7. Se extrae el níquel de la fase orgánica con dos porciones de HCl 0.5M.
8. El extracto ácido se filtra a través de papel marca Schleicher y Schüll (banda negra) sobre matraces aforados.

El método se aplica a muestras de resinas gastadas de intercambio iónico y concentrados de evaporador. En la **Figura 14** se detalla el diagrama bloque del procedimiento utilizado.



Las distintas extracciones con cloroformo, así como el extracto ácido final obtenido se han controlado mediante la técnica de espectrometría gamma con detector de Ge-Li para comprobar la calidad radiológica de la separación.

Para la realización de los espectros gamma se establece un procedimiento que fije los parámetros de la medida mediante espectrometría gamma. En este caso, se toma un volumen de 25 mL en frascos de 70 mL. En dicho volumen previamente se ha realizado la calibración en eficiencias y en energías utilizándose la misma disolución patrón que la indicada en el apartado 2.4.1.1.2. El tiempo de medida se fija en una hora.

Esta calibración realizada en frascos de 70 con un volumen fijo de 25 mL sirve para los distintos controles de descontaminación que se realizan en la determinación de ^{90}Sr , ^{99}Tc y ^{241}Pu .

Una vez controlada la calidad de la separación radioquímica la actividad de ^{63}Ni se mide mediante un espectrómetro beta de centelleo en fase líquida

2.4.4.2. Determinación del rendimiento químico

2.4.4.2.1. Procedimiento espectrofotométrico

Las principales etapas del procedimiento son:

1. Se toma una alícuota de la disolución obtenida en el punto 8 del apartado 2.4.4.1., llevándose paralelamente la alícuota del punto 2 del mismo apartado y un blanco de reactivos.
2. Se añade ácido cítrico al 10%, agua de bromo y NH_3 , agitándose la disolución.
3. Se añade dimetilglioxima al 1% y se afora con agua destilada.

4. Se mide cuando han pasado 10 minutos y a 445 nm de longitud de onda. Las medidas se realizan frente a un blanco de reactivos.

2.4.4.2.2. Calibración espectrofotométrica

Se toman muestras por duplicado, con 0, 10, 20, 30, 40 y 50 μg de níquel, de la disolución de 20 $\mu\text{gNi/mL}$ y se sigue el procedimiento espectrofotométrico descrito en el apartado 2.4.4.2.1.

2.4.4.3. Preparación de las muestras para la determinación de ^{63}Ni

1. Se preparan dos viales de centelleo, pasando 1 mL de la disolución obtenida en el punto 8 (apartado 2.4.4.1) a cada uno.

2. Se añaden 10 mL de Instagel en cada vial.

3. Se prepara un blanco en el mismo medio y con la misma geometría que las muestras.

4. Se pasan las muestras y blanco al equipo de centelleo donde se dejan dos horas aproximadamente en reposo.

5. Se realiza el conteo en la región y con la calibración fijada en el apartado 2.4.4.4.

2.4.4.4. Curva de calibrado para la determinación de ^{63}Ni

Para la preparación de la curva de calibrado se utiliza un patrón de calibración en medio clorhídrico con una actividad de 2.32×10^2 Bq/mL, siendo el procedimiento:

Preparación de los patrones

- Se pipetea 1 mL de disolución patrón sobre un vial. Se realiza esta operación en un total de 10 viales.
- Se añaden 10 mL de Instagel a cada vial, cerrándose la tapa y agitando fuertemente.
- Los viales así preparados se dejan en reposo durante dos horas para lograr la estabilización y eliminar el efecto de la luz solar antes de iniciar la medida.

Medida de las muestras patrón de ^{63}Ni

Esta medida se realiza para controlar que los patrones a los que posteriormente se añade Cl_4C para realizar la curva de calibrado están en condiciones óptimas.

- Se fija en el protocolo de trabajo correspondiente la región del ^{63}Ni (0-40 keV).
- Se fija como tiempo de contaje 30 minutos.
- Se cuentan las muestras patrón y con los resultados obtenidos se calcula $\sigma_{n-1}(\%)$.
- Si la desviación de las medidas es superior al 5% se eliminan las muestras dispares y se repite la preparación hasta conseguir esta condición.

Medida de patrones con extinción

- Se añaden cantidades crecientes de Cl_4C (agente extintor) a los patrones de ^{63}Ni , de modo que sus actividades decrezcan escalonadamente. Se deja uno de los viales sin añadirle el agente extintor.
- Se sitúan los viales (patrones) en el equipo de contaje.
- Se comprueban las regiones de trabajo y el tiempo de contaje.
- Se especifica en el protocolo de trabajo la utilización del patrón externo (tSIE).
- Se prepara el protocolo de trabajo para la obtención de la curva de calibrado, indicando la actividad, corregida a la fecha de contaje, del patrón de ^{63}Ni .

2.4.5. Determinación de ^{90}Sr

2.4.5.1. Separación mediante cromatografía de extracción ^a

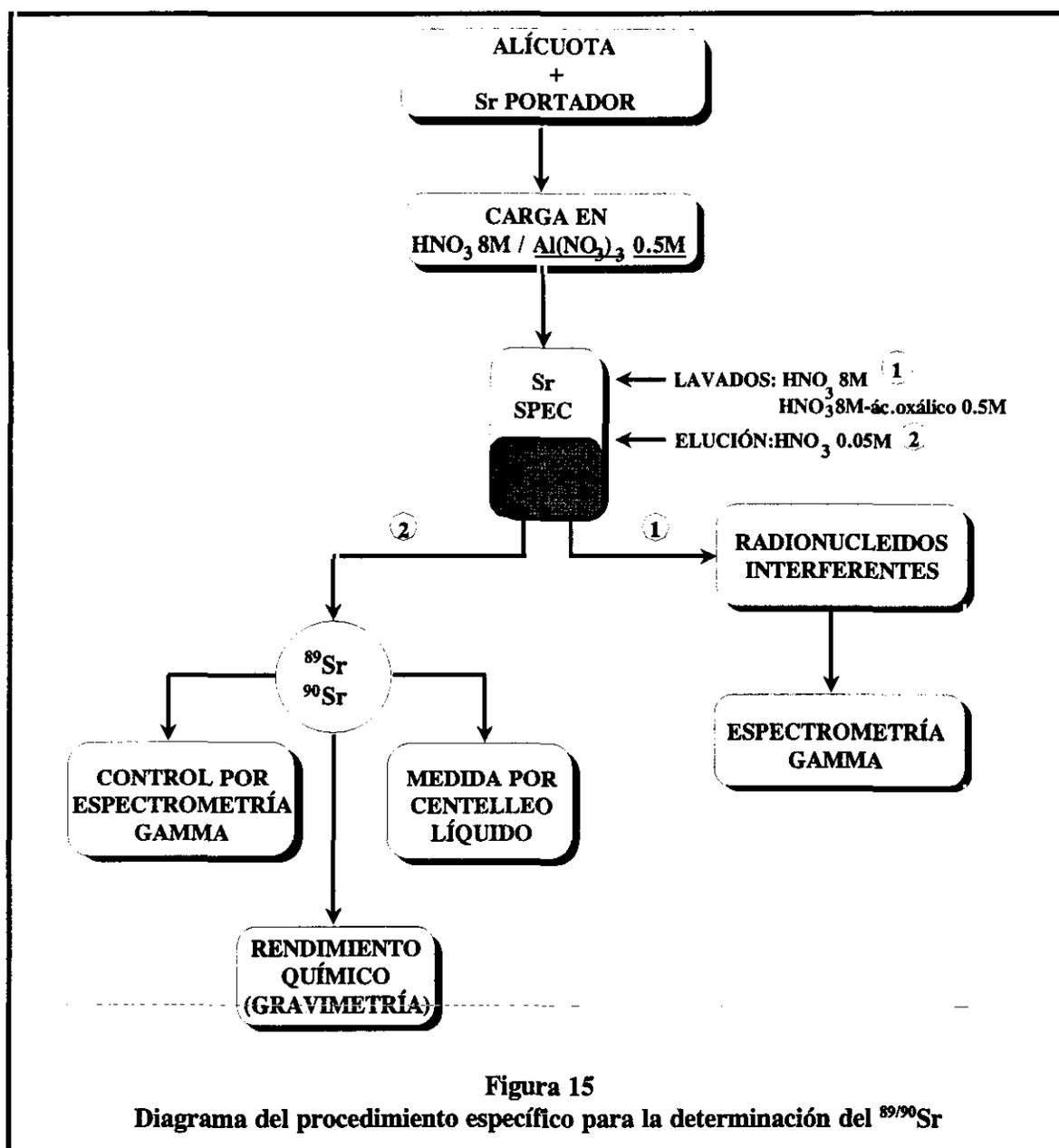
En el estudio de este método se han empleado las resinas Sr-Spec de Industrias Eichrom. El procedimiento desarrollado tiene como punto de partida la bibliografía suministrada por la Compañía (70), con las variaciones necesarias para su aplicación en resinas gastadas de intercambio iónico y concentrados de evaporador procedentes de las centrales nucleares españolas.

Las principales etapas de este método son:

1. Adición a la alícuota tomada para el análisis de 10 mg de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ como portador y evaporación a sequedad.
2. Adición de HNO_3 8M- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 8M al residuo obtenido, pasándose la disolución a través de una columna Sr-Spec, previamente acondicionada en el mismo medio que la muestra, donde se retiene el estroncio.
3. Lavados con HNO_3 8M y HNO_3 8M- ácido oxálico 0.5M para separar los radionucleidos interferentes.
4. Elución en medio HNO_3 0.05M del estroncio.
5. Determinación del rendimiento químico por gravimetría.
6. Determinación de la actividad del $^{89/90}\text{Sr}$ presente en las muestras mediante la técnica de centelleo en fase líquida.

^a Se aplica la denominación utilizada en la bibliografía consultada (53, 70, 113-116)

Las etapas de este proceso se detallan en la Figura 15.



2.4.5.2. Preparación y medida de muestras para la determinación de ^{89}Sr y ^{90}Sr

Una vez fijadas las distintas variables del proceso, la medida de la actividad del ^{90}Sr y ^{89}Sr se realiza mediante la técnica de centelleo en fase líquida. Por lo tanto las muestras deben ser preparadas para su medida por dicha técnica.

La muestra radiactiva se obtiene al eluir el estroncio de las columnas con HNO_3 0.05M. La disolución se somete a un proceso de evaporación para la determinación del rendimiento químico. El precipitado obtenido en la evaporación se disuelve con HNO_3 0.05M y a la disolución obtenida se le añade la mezcla centelleadora Instagel.

Los métodos de cálculo empleados son:

1. **Método de medida en dos etapas**, la primera inmediatamente después de la separación y la segunda a partir de un intervalo de tiempo entre 8 y 10 días. El conteo de las partículas beta emitidas por el $^{89/90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ presente en las muestras se realiza en unas regiones fijadas previamente. Para realizar este ajuste de regiones se prepara un patrón de $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ en equilibrio con una geometría de conteo de 1 mL de patrón/10 mL de Instagel, sin añadir ningún tipo de extintor.

Además del conteo mediante centelleo líquido de las partículas beta emitidas por el $^{89/90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ presente en las muestras y, para realizar los cálculos de su actividad, se determinan las eficiencias de conteo beta correspondientes al ^{89}Sr , ^{90}Sr e ^{90}Y .

Para la obtención de dichas eficiencias se necesita:

- Serie de 5 patrones de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ en equilibrio, que se preparan con la misma actividad pero con distinto grado de extinción, siendo la geometría de conteo 1 mL de patrón de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ y 10 mL de Instagel. La diferente extinción se consigue mediante la adición de diferentes cantidades de Cl_4C .
- Serie de 5 patrones de ^{89}Sr , que se preparan con la misma actividad pero con distinto grado de extinción, siendo la geometría de conteo 1 mL de patrón de ^{89}Sr y 10 mL de Instagel. La diferente extinción se consigue mediante la adición de diferentes cantidades de Cl_4C .

2. Método de interpolación-descomposición espectral. Para la aplicación de este método (38-40) es necesario preparar:

- Serie de 5 patrones de ^3H , que se preparan con la misma actividad pero con distinto grado de extinción, siendo la geometría de contaje 1 mL de patrón de ^3H y 10 mL de Instagel. La diferente extinción se consigue mediante la adición de diferentes cantidades de Cl_4C .
- Serie de 5 patrones de ^{90}Sr aislado del ^{90}Y . Para ello se utiliza el procedimiento expuesto en el apartado 2.4.5.1. La geometría de contaje es 1 mL de patrón de ^{90}Sr y 10 mL de Instagel. La diferente extinción se consigue mediante la adición de diferentes cantidades de Cl_4C .
- Serie de 5 patrones de ^{90}Y aislado del ^{90}Sr . Para ello se utiliza igualmente el procedimiento de cromatografía de extracción expuesto en el apartado 2.4.5.1. La geometría de contaje es 1 mL de patrón de ^{90}Sr y 10 mL de Instagel. La diferente extinción se consigue mediante la adición de diferentes cantidades de Cl_4C .
- Serie de 5 patrones de ^{89}Sr , que se preparan con la misma actividad pero con distinto grado de extinción, siendo la geometría de contaje 1 mL de patrón de ^{89}Sr y 10 mL de Instagel. La diferente extinción se consigue mediante la adición de diferentes cantidades de Cl_4C .

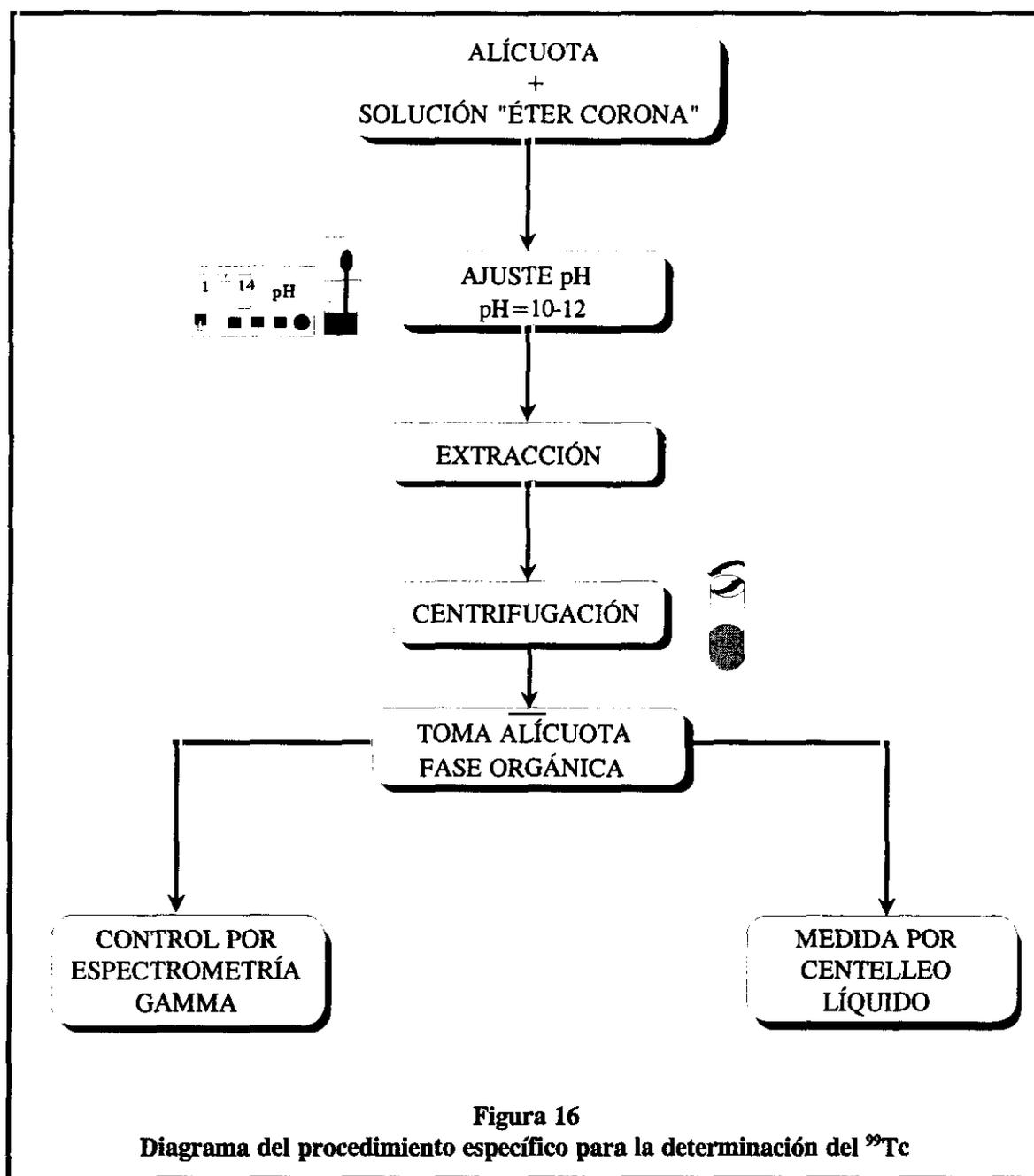
2.4.6. Determinación de ^{99}Tc

2.4.6.1. Separación radioquímica mediante extracción líquido-líquido

Una vez realizada la puesta en disolución de las resinas gastadas de intercambio iónico o concentrados de evaporador tal y como se indica en el apartado 2.4.1.1.1., de forma que podemos asegurar que todo el tecnecio inicialmente presente en las muestras lo tenemos en disolución, se lleva a cabo el siguiente procedimiento:

1. Se toma en un frasco de polietileno una pequeña alícuota de dicha disolución. El proceso se realiza por cuadruplicado.
2. Se añade en uno de los frascos del punto 1, 0.1 mL de patrón de ^{99}Tc (2.5×10^3 Bq) y en otro 0.2 mL del mismo. Con esto se comprueba la buena separación del tecnecio durante el proceso y su rendimiento químico.
3. Se añade ácido ascórbico 0.5 N para reducir Tc(VII) a Tc(IV).
4. Se añade una disolución del éter corona dibenzo-18-corona-6 (DB18C6) en una mezcla tolueno/acetona.
5. Se ajusta el pH entre 10 y 12 con una disolución de NaOH 4N.
6. Se agita durante 20 minutos y se centrifuga durante 5 minutos.
7. Se pipetea 1 mL de la fase orgánica en un vial de vidrio de 22 mL de capacidad.

En la **Figura 16** se detallan las etapas del proceso.



2.4.6.2. Preparación de las muestras para la determinación de ^{99}Tc

1. Se añade en los viales preparados en el punto 7 del apartado 2.4.6.1., 10 mL de Instagel. Se tapan y se agitan fuertemente.

2. Se prepara un blanco con 1 mL de la disolución del éter corona en la mezcla tolueno/acetona.

3. Se pasa la muestra y blanco al equipo de centelleo donde se deja en reposo entre 2-4 horas aproximadamente.

4. Se realiza el contaje en la región y con la calibración que se fija en el apartado 2.4.6.3.

2.4.6.3. Curva de calibrado para la medida de $^3\text{H}/^{99}\text{Tc}$ (doble marcaje)

Se prepara para la realización de las curvas de calibrado dos series de patrones, una de ^3H y otra de ^{99}Tc con diferentes grados de extinción, para lo que se utiliza acetona como agente extintor.

Las curvas de calibrado se preparan siguiendo el siguiente procedimiento:

Preparación de los patrones

- Se pipetea 1 mL de disolución patrón de ^3H sobre un vial. Se realiza esta operación en un total de 10 viales.
- Se pipetea 1 mL de disolución patrón de ^{99}Tc sobre un vial. Se realiza esta operación en un total de 10 viales.
- Se añaden 10 mL de mezcla centelleadora Instagel a cada vial, cerrándose la tapa y agitando fuertemente.
- Los viales así preparados se dejan en reposo durante dos horas para lograr la estabilización y eliminar el efecto de la luz solar antes de iniciar la medida.

Medida de las muestras patrón de ^3H y ^{99}Tc

Esta medida se realiza para controlar que los patrones a los que posteriormente se añade acetona para realizar la curva de calibrado están en condiciones óptimas.

- Se fija en el protocolo de trabajo correspondiente la región del ^3H entre 0-8 keV y la del ^{99}Tc entre 8-200 keV.
- Se fija como tiempo de contaje 30 minutos.
- Se cuentan las muestras patrón y con los resultados obtenidos se calcula $\sigma_{n-1}(\%)$.
- Si la desviación de las medidas es superior al 5% se eliminan las muestras dispares y se repite la preparación hasta conseguir esta condición.

Medida de patrones con extinción

- Se añaden cantidades crecientes de acetona (agente extintor) a los patrones de ^3H y ^{99}Tc , de modo que sus actividades disminuyen escalonadamente. Se deja uno de los viales de cada patrón sin añadirle agente extintor.
- Se sitúan los viales (patrones) en el equipo de contaje.
- Se comprueban las regiones de trabajo y el tiempo de contaje.
- Se especifica en el protocolo de trabajo la utilización del patrón externo (tSIE).
- Se prepara el protocolo para la obtención de las curvas de calibrado, indicando las actividades de los patrones corregida dicha actividad a la fecha de contaje. Se obtienen cuatro curvas de calibrado.

2.4.7. Determinación de ^{241}Pu

2.4.7.1. Separación radioquímica del plutonio

Para la determinación de ^{241}Pu se han estudiado dos métodos de separación, mediante cromatografía de intercambio iónico y mediante cromatografía de extracción, realizándose un estudio comparativo entre ambos y fijándose aquel con el que se obtienen mejores resultados en cuanto a descontaminación, fiabilidad y precisión.

2.4.7.1.1. Separación mediante cromatografía de intercambio aniónico

El método aplicado tiene como punto de partida los trabajos desarrollados en el CIEMAT (111) para el análisis de emisores alfa en resinas gastadas de intercambio iónico y concentrados de evaporador con las variaciones necesarias para la determinación del ^{241}Pu que es un emisor de radiación beta.

Resinas gastadas de intercambio iónico

Las principales etapas de este método son:

1. Adición a la alícuota tomada para el análisis de una cantidad conocida de trazador ^{236}Pu y evaporación a sequedad.
2. Disolución del residuo y ajuste del estado de oxidación del plutonio mediante clorhidrato de hidroxilamina y nitrito sódico (estado de oxidación +4).
3. Paso de la disolución obtenida por una columna de intercambio aniónico (resina Dowex 1x8) previamente acondicionada con HNO_3 1M- CH_3OH 90% donde se fija el plutonio y otros radionucleidos interferentes.
4. Lavados con una disolución HNO_3 1M- CH_3OH 90% para separar los productos de fisión y U del Pu, Th, Am, Cm y tierras raras.

5. Lavados con HNO_3 8M para eliminar Am y Cm y principalmente las trazas de U que permanezcan en la columna.
6. Lavados para la purificación del plutonio con una disolución de HCl 10M.
7. Elución del plutonio con una disolución de HCl 10M-HI 0.1M y control mediante espectrometría gamma.
8. División de la disolución obtenida en dos fracciones: una se utiliza para la preparación de la fuente radiactiva por el método de Hallstadius (112) y su posterior medida por espectrometría alfa. Con esta medida se determina el rendimiento químico del plutonio con el análisis de la actividad del ^{236}Pu . La otra fracción se utiliza para la medida de ^{241}Pu mediante centelleo en fase líquida.

Concentrados de evaporador

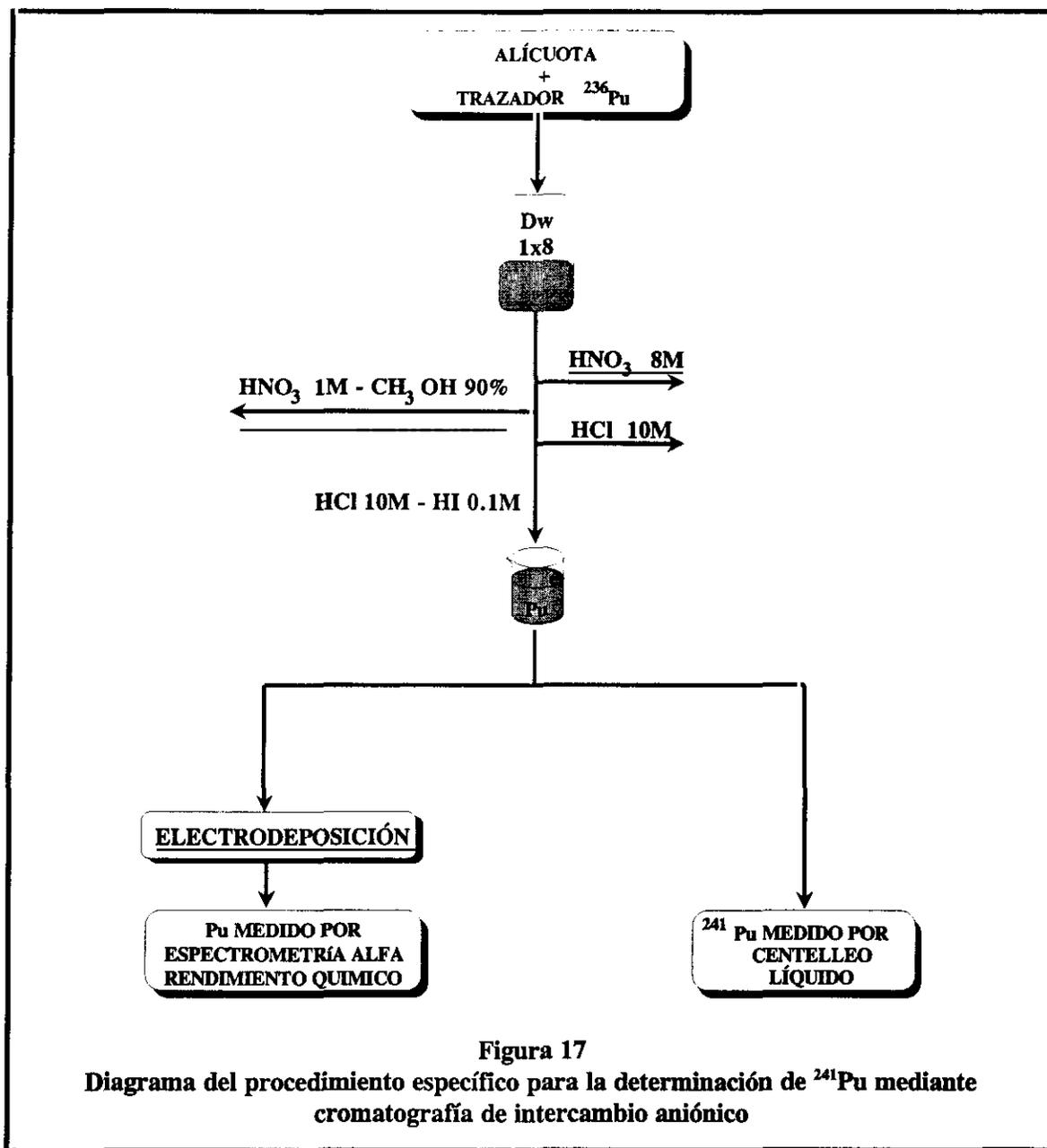
En el caso de las muestras de concentrados de evaporador, éstas tienen un contenido salino muy alto que produce un residuo muy voluminoso y dificulta la transferencia a la columna que tiene la resina aniónica. Para reducir el residuo se realiza una coprecipitación con hidróxido férrico, que adsorbe los actínidos separándolos de las sales que se encuentran en disolución.

Las principales etapas de este método son:

1. Adición a la alícuota tomada para el análisis de una cantidad conocida de trazador ^{236}Pu y evaporación a sequedad.
2. Disolución del residuo y ajuste del estado de oxidación del plutonio mediante clorhidrato de hidroxilamina y nitrito sódico (estado de oxidación +4).

3. Adición de Fe^{3+} y coprecipitación del plutonio con hidróxido férrico a $\text{pH}=8$.
4. Separación del precipitado por centrifugación y disolución con HNO_3 1M- CH_3OH 90%.
5. La disolución obtenida se pasa por una columna de intercambio aniónico (resina Dowex 1x8) previamente acondicionada con HNO_3 1M- CH_3OH 90% donde se fija el plutonio y otros radionucleidos interferentes.
6. Se sigue el mismo proceso que el descrito a partir del punto 4 en el apartado de *Resinas gastadas de intercambio iónico*.

Un diagrama de flujo del procedimiento se muestra en la **Figura 17**.

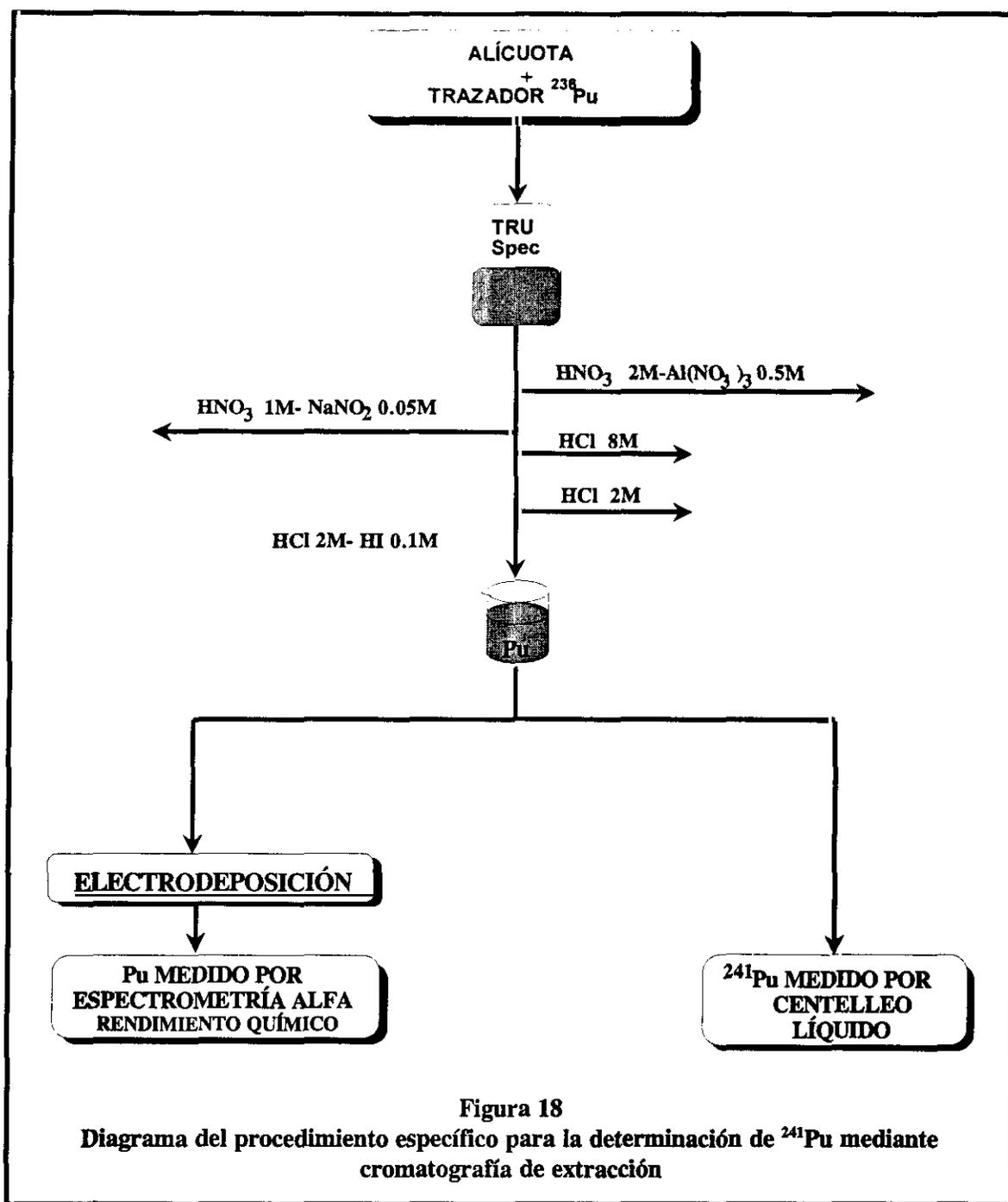


2.4.7.1.2. Separación mediante cromatografía de extracción

En el estudio de este método se emplean las resinas TRU-Spec de Industrias Eichrom. El procedimiento desarrollado tiene como punto de partida los datos publicados de los coeficientes de distribución del óxido octil(fenil)-N, N-diisobutilcarbamilmetil fosfina (CMPO) para los elementos que se encuentran en la muestra (113-116). Las principales etapas de este método son:

1. Evaporación a sequedad de la alícuota tomada para el análisis una vez se ajusta el Pu a su estado de oxidación +3 con cloruro de hidroxilamina.
2. Disolución del residuo y ajuste del estado de oxidación del plutonio (+4) mediante nitrito sódico.
3. Paso de la disolución en medio HNO_3 1M obtenida a través de una columna TRU-Spec donde se fija el plutonio y otros radionucleidos interferentes.
4. Lavados con HNO_3 1M- NaNO_2 0.05M (cinco lavados), HNO_3 2M- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.5M (tres lavados) y HNO_3 1M- NaNO_2 0.05M (tres lavados) para eliminar los diferentes elementos estables que puedan interferir en la preparación de la fuente y los diferentes radionucleidos que pueden interferir en la medida radiactiva.
5. Acondicionamiento de la columna en medio HCl 8M (seis lavados).
6. Lavados con HCl 2M para eliminar el Am y Cm presentes en la disolución (cinco lavados).
7. Elución del plutonio en medio HCl 2M-HI 0.1M.
8. División de la disolución obtenida en dos fracciones: una se utiliza para la preparación de la fuente radiactiva por el método de Hallstadius y su posterior medida por espectrometría alfa. La otra fracción se utiliza para la medida de ^{241}Pu por centelleo en fase líquida.

Un diagrama de flujo del procedimiento se muestra en la **Figura 18**.



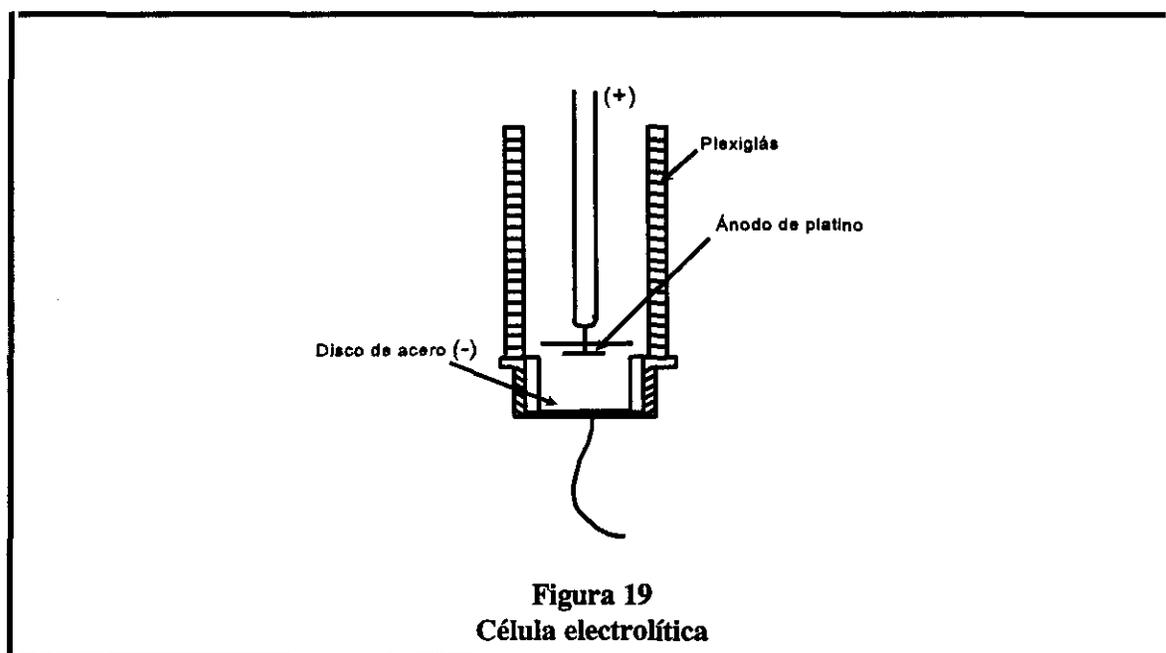
2.4.7.2. Preparación de la fuente radiativa para la determinación del rendimiento químico del proceso.

En esta Memoria el plutonio que se determina es un emisor beta puro, pero para la determinación del rendimiento químico se emplea como trazador ^{236}Pu que es un

emisor alfa. Por ello es necesario realizar una adecuada preparación de una fuente radiactiva para su análisis cuantitativo mediante espectrometría alfa.

La técnica que mejores resultados ofrece es la electrodeposición. En dicha técnica el depósito se realiza sobre uno de los electrodos, en una célula electrolítica, al paso de una corriente continua por una disolución que contiene el elemento.

La célula electrolítica (Figura 19) consta de dos piezas: una inferior, que es donde se aloja el soporte de la fuente, de base circular de 2.6 cm de diámetro y una altura de 1 cm, en la que enrosca la pieza superior que sirve para contener el volumen de la disolución, siendo las dos piezas de polietileno. El soporte circular, de 2.5 cm de diámetro, que va en la parte inferior de la célula es de acero refractario 25/20 y hace de cátodo. La conexión del cátodo a la fuente de alimentación se produce por un hilo de cobre que sale de la parte inferior de la célula. El ánodo es de platino, de 1.8 cm² de superficie y se conecta por un hilo de cobre a la fuente de alimentación.



Los pasos para la realización de la electrólisis son:

1. La disolución procedente de la separación radioquímica se evapora a unos pocos mililitros en un vaso de 10 mL.
2. Se añade 1 mL de Na_2SO_4 0.3M y se evapora a sequedad.
3. Se añaden 300 μL de H_2SO_4 concentrado.
4. Se calienta, moviendo al mismo tiempo el vaso, hasta que el residuo esté completamente disuelto sin calentar a demasiada temperatura para no evaporar el ácido sulfúrico.
5. Se añaden 4 mL de agua destilada y 2 gotas de azul de timol al 0.2%.
6. Se añaden gotas de amoníaco concentrado hasta viraje al amarillo, amarillo/naranja.
7. Se pasa la disolución a la célula electrolítica y se lava el vaso con un total de 5 mL de H_2SO_4 al 1%, en dos o tres fracciones, e incorporando el agua de lavado a la célula.
8. Se reajusta el pH a 2.1-2.4 con gotas de amoníaco concentrado y si se rebasa el punto de viraje, se reajusta con ácido sulfúrico al 20%.
9. Se realiza la electrólisis durante una hora con una distancia entre electrodos de 0.5 cm, aproximadamente, y densidad de corriente de $0.53 \text{ A}/\text{cm}^2$. Se añade 1 mL de hidróxido amónico concentrado un minuto antes de retirar el ánodo del electrolito. A continuación se corta la corriente.
10. Se lava la fuente con amoníaco al 1% y acetona o alcohol.

2.4.7.3. Preparación de las muestras para la determinación de ^{241}Pu

1. Se prepara un vial de vidrio, pasando la fracción obtenida en el apartado 2.4.7.1.1 (punto 8).

2. Se lleva la disolución a sequedad bajo lámpara de cuarzo.

3. Se disuelve el precipitado con 0.5 mL de HNO_3 1M.

4. Se añaden 10 mL de Instagel al vial, se tapa y se agita fuertemente.

5. Se prepara un blanco con 0.5 mL de HNO_3 1M y 10 mL de Instagel.

6. Se pasa la muestra y blanco al equipo de centelleo donde se deja en reposo entre 4-6 horas si la actividad en el vial es > 100 dpm y 24 horas si la actividad en el vial es < 100 dpm.

7. Se realiza el contaje en la región y con la calibración que se fija en el apartado 2.4.7.4.

2.4.7.4. Curva de calibrado para la determinación de ^{241}Pu

Para la preparación de la curva de calibrado se utiliza un patrón de ^3H con una actividad de 2.33×10^3 Bq/mL (01/03/88), siendo el procedimiento:

Preparación de los patrones

- Se pipetea 0.5 mL de disolución patrón sobre un vial. Se realiza esta operación en un total de 10 viales.
- Se añaden 10 mL de Instagel a cada vial, cerrándose la tapa y agitando fuertemente.

- Los viales así preparados se dejan en reposo durante dos horas para lograr la estabilización y eliminar el efecto de la luz solar antes de iniciar la medida.

Medida de las muestras patrón de ^3H

Esta medida se realiza para controlar que los patrones a los que posteriormente se añade Cl_4C para realizar la curva de calibrado están en condiciones óptimas.

- Se fija en el protocolo de trabajo correspondiente la región del ^{241}Pu (0-18.6 keV).
- Se fija como tiempo de contaje 30 minutos.
- Se cuentan las muestras patrón y con los resultados obtenidos se calcula $\sigma_{n-1}(\%)$.
- Si la desviación de las medidas es superior al 5% se eliminan las muestras dispares y se repite la preparación hasta conseguir esta condición.

Medida de patrones con extinción

- Se añaden cantidades crecientes de Cl_4C (agente extintor) a los patrones de ^3H , de modo que sus actividades decrezcan escalonadamente. Se deja uno de los viales sin añadirle el agente extintor.
- Se sitúan los viales (patrones) en el equipo de contaje.
- Se comprueban las regiones de trabajo y el tiempo de contaje.
- Se especifica en el protocolo de trabajo la utilización del patrón externo (tSIE).
- Se prepara el protocolo de trabajo para la obtención de la curva de calibrado, indicando la actividad, corregida a la fecha de contaje, del patrón de ^3H .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

La puesta en disolución de las muestras en las que se analizan ^3H , ^{14}C , ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{99}Tc y ^{241}Pu , se ha estudiado sistemáticamente con el fin de lograr la técnica adecuada que permita aplicar los oportunos procedimientos específicos para cada radionucleido.

Dicho proceso es sumamente importante, ya que a partir de éste se podrán analizar todos los radionucleídos previstos, por lo que es necesario estudiar a fondo todos los parámetros influyentes, de modo que como se ha indicado en el apartado 2.4.1. se puedan evitar pérdidas debido a la volatilidad de algunos de los radionucleídos que se analizan.

En este punto, se considera necesario indicar que como consecuencia de que la puesta en disolución de las muestras de resinas gastadas de intercambio iónico y los concentrados de evaporador mediante el proceso de oxidación a reflujo con agua oxigenada en medio ácido es un proceso lento y por lo energético obliga a una vigilancia constante, se consideró la posibilidad de utilizar un método de digestión de muestras usando un sistema de microondas, basado en la absorción rápida de esta energía por el agua y otros líquidos polares, produciéndose un aumento de temperatura y presión en cortos períodos de tiempo (117). Este proceso por lo tanto reduciría el tiempo de mineralización. Sin embargo, este método no consigue convertir la resina en CO_2 y H_2O obteniéndose un compuesto intermedio que de hecho constituye un potencial peligro de explosión durante alguno de los tratamientos ácidos que se realizan, por lo que no se consideró aconsejable en la mineralización de resinas radiactivas y por lo tanto se abandonó su estudio.

3.1.1. Mineralización de resinas y concentrados de evaporador

Una vez ajustado el pH de la disolución que contiene la muestra a $\text{pH}=2$ (110), los parámetros estudiados en la optimización del método descrito en el apartado 2.4.1.1. para la puesta en disolución de las muestras son los siguientes:

- Volumen y concentración del H_2O_2 : 30, 35% peso/volumen
50, 100, 150, 200 mL
- Velocidad de adición del H_2O_2 : 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mL/minuto
- Temperatura de la disolución antes de iniciar la adición del H_2O_2 : 80, 85, 90, 95°C
- Cantidad de resina: 1, 2, 3, 4, 5 g

Las condiciones óptimas obtenidas son:

- Volumen y concentración del H_2O_2 : 35% peso/volumen
150 mL
- Velocidad de adición del H_2O_2 : 1.0 mL/min

A velocidades superiores no tiene lugar una total puesta en disolución de la muestra. A velocidades inferiores se alarga en exceso el proceso.

- Temperatura de la disolución antes de iniciar la adición del H_2O_2 : 95°C
- Cantidad de resina: 3 g máximo

Cuando las resinas que se analizan son resinas polvo, las cuales actúan como filtros, es necesario como se ha indicado en el apartado 2.4.1.1. realizar un tratamiento ácido con HNO_3 , HCl y HClO_4 para disolver los óxidos metálicos presentes en la disolución.

Por lo que se refiere a los concentrados de evaporador, y debido a que este tipo de residuos presenta una naturaleza muy variada y se componen de mezclas complejas de compuestos orgánicos y especies insolubles, principalmente óxidos metálicos, se analizan como un todo, sólido y líquido, llevándose a cabo el mismo procedimiento expuesto en el apartado 2.4.1.1., con el que se logra una perfecta solubilización de todo el producto.

3.1.2. Seguimiento del ^{99}Tc durante el proceso de preparación de muestras

Se considera necesario conocer el comportamiento del ^{99}Tc durante las etapas de mineralización de las resinas de intercambio iónico y concentrados de evaporador, debido a que se pueden perder cantidades significativas de éste a causa de la formación de compuestos volátiles en el medio oxidante en el que se realizan estos procesos.

El seguimiento del ^{99}Tc se realiza según se indica en el apartado 2.4.1.1.1. analizándose las disoluciones obtenidas durante las distintas etapas del proceso.

- Patrón de ^{99}Tc una vez añadido a la disolución que contiene una resina comercial de intercambio iónico libre de productos radiactivos.
- Disolución obtenida una vez realizado el ataque de la muestra con H_2O_2 .
- Cada una de las disoluciones presentes en los cuatro frascos atrapadores de tecnecio.
- Disolución final una vez realizado el tratamiento ácido para la puesta en disolución de ciertos óxidos metálicos.

Los resultados se detallan en la **Tabla X**.

Tabla X

Seguimiento del ^{99}Tc en las etapas de mineralización de las resinas de intercambio iónico

ETAPA	^{99}Tc (Bq)	% Tc REMANENTE
Resina + ^{99}Tc	21632	
Resina disuelta	21592	99.8
Frasco lavador 1	< LID	—
Frasco lavador 2	< LID	—
Frasco lavador 3	< LID	—
Frasco lavador 4	< LID	—
Tratamiento ácido	2307	10.8

De esta tabla se deduce:

El ^{99}Tc permanece totalmente en la primera etapa del proceso de disolución de la resina. No hay pérdidas significativas durante la oxidación como se observa en los datos de los líquidos de los frascos lavadores. Esto es debido a que en la oxidación con H_2O_2 el tecnecio se encuentra como TcO_4^- el cual es soluble y no se volatiliza al realizarse el proceso a reflujo. Por otro lado, el ^{99}Tc se volatiliza durante el tratamiento ácido, siendo la pérdida de 89.2%. Por tal motivo, es necesario realizar su análisis en la primera fase de la mineralización con el fin de evitar las pérdidas mencionadas.

3.2. DETERMINACIÓN DE ^3H Y ^{14}C

Como se ha indicado en el apartado 2.4.1.1. el ^3H se separa del resto de emisores alfa, beta y gamma que contienen las muestras objeto de estudio mediante destilación y el ^{14}C mediante la recogida del $^{14}\text{CO}_2$, desprendido durante el proceso de mineralización, en hidróxido de bario. Sin embargo, se consideró la posibilidad de aplicar nuevos métodos para reducir el tiempo y laboriosidad del proceso, basados en el empleo de un horno de oxidación controlada para la combustión de muestras tal como se ha señalado en la Parte Experimental.

Se ha analizado ^3H y ^{14}C en varias muestras de resinas gastadas de intercambio iónico y de concentrados de evaporador empleando los métodos de separación (apartados 2.4.1.1 y 2.4.1.2.):

- Horno de combustión y destilación para ^3H ($^3\text{H}_2\text{O}$)
- Horno de combustión y recogida de $^{14}\text{CO}_2$ en $\text{Ba}(\text{OH})_2$ para ^{14}C .

En el horno de combustión se han obtenido unos rendimientos químicos mayores del 90% para ^3H y ^{14}C , siendo la separación del ^{14}C con relación al ^3H y la del ^3H con relación al ^{14}C superior al 99%. Los rendimientos químicos obtenidos mediante destilación y recogida de CO_2 en $\text{Ba}(\text{OH})_2$ son del 100%.

Tanto mediante la destilación como mediante el horno de combustión la **descontaminación radiactiva para el ^3H** fue superior al 95% con respecto a los otros radionucleidos presentes en las muestras. En la **Tabla XI** se detallan los factores medios (%) de la separación de los principales radionucleidos beta-gamma interferentes presentes en las muestras que se analizan utilizando como método de separación del ^3H el horno de combustión y en la **Tabla XII** los obtenidos cuando se utiliza la destilación. Dichos factores de separación se calculan por la relación de actividades, obtenidas mediante la medida por espectrometría gamma según se indica en el apartado 2.4.1.1.2., entre la disolución final donde se encuentra el ^3H una vez realizada su separación y la disolución inicial de la muestra.

Tabla XI

% Separación de emisores beta-gamma en las muestras procedentes de la separación del ^3H mediante el horno de combustión

MUESTRA	^{54}Mn	^{58}Co	^{60}Co	^{134}Cs	^{137}Cs
RESINAS CONCENTRADOS	96.82	98.99	99.65	99.49	99.68
	-	-	95.72	97.77	97.74

Tabla XII

% Separación de emisores beta-gamma en las muestras procedentes de la separación del ^3H mediante destilación

MUESTRA	^{54}Mn	^{58}Co	^{60}Co	^{134}Cs	^{137}Cs
RESINAS CONCENTRADOS	> 99.99	-	> 99.999	> 99.998	99.80
	> 99.99	-	> 99.92	> 99.80	96.04

La descontaminación obtenida en el proceso de la destilación es excelente, observándose como única interferencia el ^{137}Cs , interferencia que como se verá más adelante es fácil de eliminar.

Por lo que se refiere a la descontaminación obtenida mediante el horno de combustión ésta es igualmente muy buena, sin embargo cuando se analizan muestras con una relación emisores β - γ / ^3H elevada, el 5% de alguno de los emisores beta-gamma que permanece en la disolución que es analizada por centelleo líquido puede llegar a afectar la medida de la actividad. Este es el caso que normalmente se presenta en las muestras procedentes de centrales nucleares. El intervalo de actividades encontrado en el análisis por espectrometría gamma de los diferentes radionucleidos interferentes se encuentra comprendido entre:

^{54}Mn : Emisión gamma y captura electrónica ($E_\gamma = 834.84$ keV, $E_e = 4$ keV)

Concentración: de 2.00×10^0 Bq a 1.00×10^2 Bq.

^{58}Co : Emisión gamma y captura electrónica ($E_\gamma = 810.77$ keV, $E_{\beta^+} = 475$ keV)

Concentración: de 5.40×10^{-1} Bq a 6.62×10^1 Bq.

^{60}Co : Emisión beta-gamma ($E_\gamma = 1173,24$ y $1332,5$ keV, $E_{\beta^-} = 317.9$ keV)

Concentración: de 3.22×10^0 Bq a 1.22×10^2 Bq.

^{134}Cs : Emisión beta-gamma ($E_\gamma = 604.69$ y 795.84 keV, $E_{\beta^-} = 657.8$ y 88.5 keV)

Concentración: de 5.90×10^{-1} Bq a 1.17×10^2 Bq.

$^{137}\text{Cs} + ^{137m}\text{Ba}$: Emisión beta-gamma y electrones de conversión ($E_\gamma = 661.6$ keV, $E_{\beta^-} = 511.5$ keV, $E_e = 624.2$ keV)

Concentración: de 4.26×10^0 Bq a 1.71×10^2 Bq.

Por dicho motivo se estudia la incidencia de la presencia de los emisores beta-gamma en la determinación de ^3H mediante la técnica de centelleo en fase líquida.

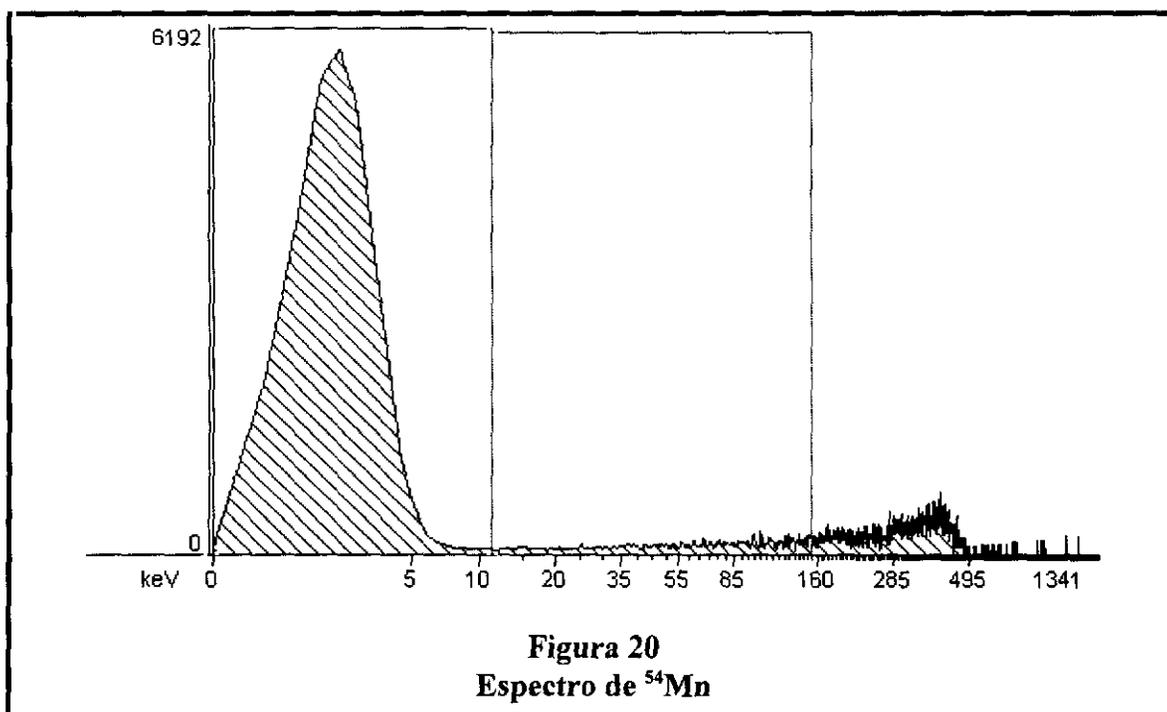
Por otro lado la **descontaminación radiactiva de emisores beta-gamma** obtenida para el ^{14}C cuando se emplea como método de separación la recogida de CO_2 en $\text{Ba}(\text{OH})_2$ o cuando se usa el horno de combustión es superior al 99.9%, no produciéndose interferencias en la determinación del ^{14}C mediante la técnica de centelleo en fase líquida.

En el caso de la separación del ^{14}C mediante el horno de combustión la única interferencia que se produce es la presencia de ^3H en el vial. Sin embargo esta interferencia es fácilmente corregible en centelleo en fase líquida mediante la aplicación del doble marcaje (apartado 2.4.3.2).

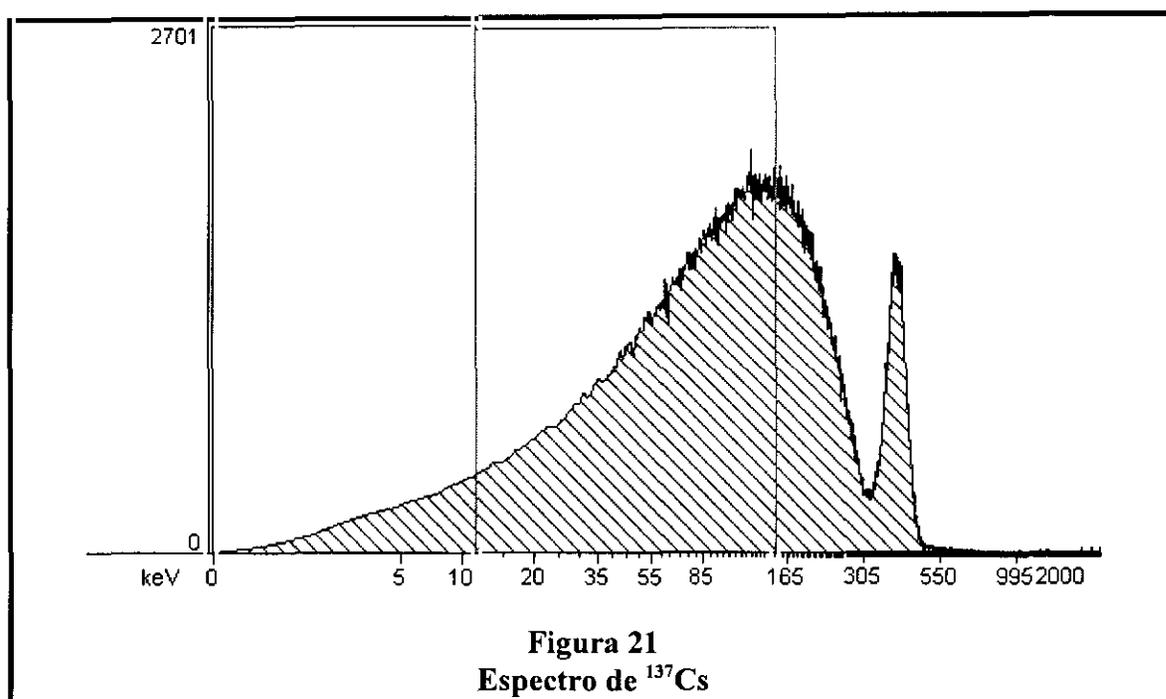
3.2.1. Determinación de ^3H

La interferencia de los emisores beta-gamma en la técnica de centelleo en fase líquida se produce debido a que dichos emisores, a pesar de presentar una energía beta

máxima superior a la del ^3H producen impulsos en la región específica de este radionucleido debido a la extinción. De otro lado los emisores gamma pueden ser detectados por esta técnica debido a que además de la emisión de fotones presentan, en su mayoría, emisiones beta, electrones de conversión y/o electrones Auger, los cuales son de muy baja energía produciendo, por tanto, una gran interferencia en la misma banda energética del ^3H , como puede observarse en la **Figura 20**.



Los electrones de conversión son apreciados en ciertos espectros beta donde en el espectro continuo, propio de la emisión de estas partículas, aparece superpuesto un espectro discreto debido a las líneas de conversión de la radiación gamma asociada **Figura 21**.



Así, por ejemplo, el ^{137}Cs decae por la emisión de partículas beta; el 7% ($E_{\text{máx}}=1.17$ MeV) conduce directamente al nivel principal del ^{137}Ba y el 93% ($E_{\text{máx}}=0.52$ MeV) al estado excitado metaestable $^{137\text{m}}\text{Ba}$. El $^{137\text{m}}\text{Ba}$ decae con un período de semidesintegración de 2.6 minutos por emisión de radiación gamma y electrones de conversión llevando asociados rayos X y electrones Auger. Debido a esto la eficiencia de conteo de este radionucleido, cuando se utiliza como técnica de detección el centelleo en fase líquida, es mayor del 100% como se observa en la **Tabla XIII**. Las eficiencias de conteo de los otros radionucleidos interferentes oscilan entre 36 y 100% según la energía y el tipo de emisión. En la tabla se indican las eficiencias de conteo obtenidos con la mezcla centelleadora propia del horno y para los valores de tSIE obtenidos en las muestras procedentes de esta técnica.

Tabla XIII

Eficiencias de conteo, obtenidas mediante la técnica de centelleo en fase líquida, para diferentes emisores beta-gamma con mezcla centelleadora marca Harvey modelo OX-161

RADIONUCLEIDO	EFICIENCIA DE CONTAJE	¹ tSIE
⁵⁴ Mn	0.482	508
	0.431	458
⁵⁸ Co	0.441	480
	0.367	442
⁶⁰ Co	0.969	490
	0.960	431
¹³⁴ Cs	0.993	463
	0.954	440
¹³⁷ Cs	1.129	577
	1.127	464

¹ Parámetro empleado para determinar la extinción de las muestras

Por otra parte la posibilidad de interacción de la radiación gamma con la materia es función de la densidad electrónica de ésta, pero debido a que la disolución centelleadora está compuesta por elementos de número atómico bajo (H(1), C(6), N(7) y O(8)) la probabilidad de la interacción es pequeña, lo que significa que la radiación gamma en pequeños volúmenes de centelleador se detecta con una eficiencia muy baja, aumentando esta eficiencia a medida que aumenta el volumen de centelleador. Si los rayos gamma son de baja energía son detectados con mayor eficiencia que los rayos gamma de alta energía debido al aumento de la probabilidad de interacción de la radiación gamma con el líquido centelleador según disminuye la energía.

3.2.1.1. Incidencia de la presencia de emisores beta-gamma usando como técnica de separación el horno de combustión

Inicialmente se fija una región de trabajo para el análisis de ^3H . Para ello, se prepara un patrón de ^3H con una geometría de conteo de 1 mL de patrón/15 mL de Instagel sin añadir ningún tipo de agente extintor.

Dicha región definida en función de la energía de la radiación beta emitida por el ^3H quedaría fijada entre 0-18.6 keV, pero debido al valor de extinción que presentan las muestras y siendo éste prácticamente constante y siempre inferior a 500, la región que se define como idónea, es decir en la que se obtiene junto con la mejor eficiencia de conteo el mejor límite de detección, queda comprendida entre 0 y 12 keV.

A continuación se analiza como incide la presencia de emisores beta-gamma en la región fijada previamente para el ^3H , es decir, la tasa de conteo que se obtiene en dicha región debido a posibles radionucleidos interferentes que existan en la disolución. Se estudian los radionucleidos que se encuentran normalmente en los viales procedentes de esta técnica y en las concentraciones que se han detallado en el apartado 3.2.

En este estudio se utiliza como mezcla centelleadora la mezcla comercial (marca Harvey modelo OX-162) exclusiva para el horno de combustión. Como contenedores de la mezcla centelleadora y de los radionucleidos se han empleado viales de vidrio de 22 mL en los que el volumen de mezcla centelleadora fue 15 mL. Para el análisis de los viales por espectrometría gamma se añadirá a dicho vial el volumen necesario para completar 20 mL ya que es con esta geometría, como se ha indicado en el apartado 2.4.1.1.2, con la que se ha realizado la calibración del equipo de espectrometría gamma y en esta medida influye notablemente el volumen que hay en el vial.

Las muestras fueron preparadas con el grado de extinción que se obtiene con la aplicación de esta técnica de análisis ($t_{SIE} \approx 470$).

Todas las medidas se realizan 2 horas después de la preparación con el fin de eliminar el efecto de la luz ambiental sobre la mezcla centelleadora y conseguir una buena homogeneización de las fases. El tiempo de medida se fija en 60 minutos cada muestra y como base de cálculo para la medida se toma el contaje en cuentas por minuto (cpm) en la región específica del ^3H . Los resultados obtenidos se detallan en la **Tabla XIV**.

Tabla XIV
 Incidencia de la presencia de emisores beta-gamma en la región del ^3H
 Mezcla centelleadora marca Harvey modelo OX-162

^{54}Mn (tSIE = 490)	
Actividad (Bq)	cpm región ^3H
2.45×10^0	63.0
4.88×10^0	124.0
9.93×10^0	223.0
2.02×10^1	495.6
4.10×10^1	987.7
8.33×10^1	1937.84

^{58}Co (tSIE = 484)	
Actividad (Bq)	cpm región ^3H
1.22×10^0	60.0
2.79×10^0	137.8
5.02×10^0	278.8
1.06×10^1	552.4
1.60×10^1	812.4
4.44×10^1	2304.4
6.62×10^1	3380.7

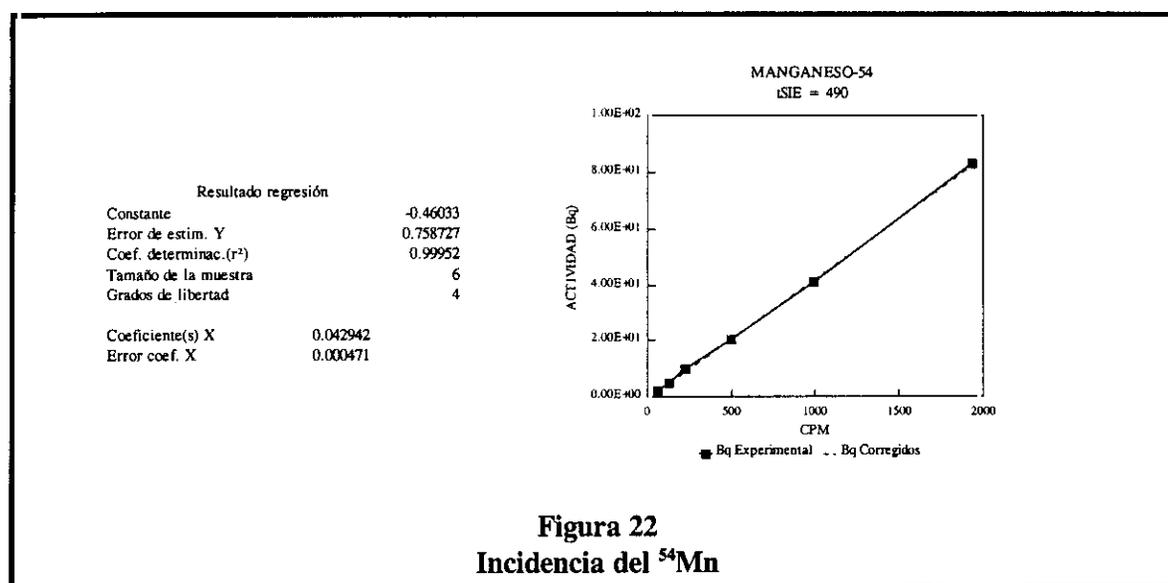
^{60}Co (tSIE = 495)	
Actividad (Bq)	cpm región ^3H
3.22×10^0	22.1
6.28×10^0	44.0
1.47×10^1	90.9
3.19×10^1	226.0
6.13×10^1	470.7
9.51×10^1	705.6
1.22×10^2	924.7

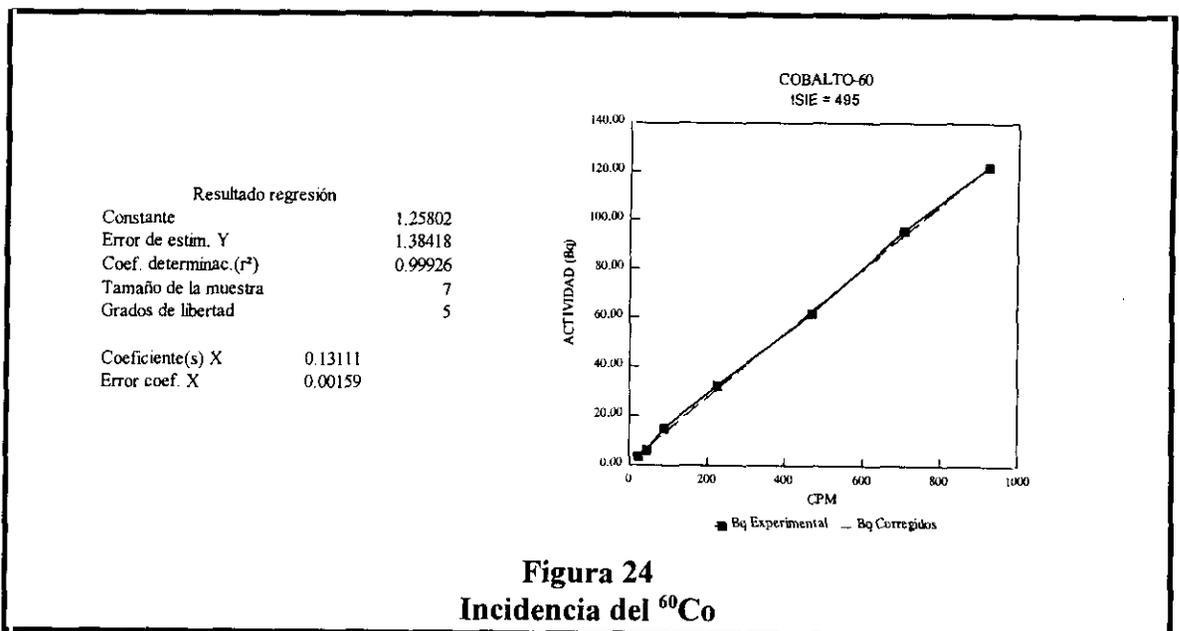
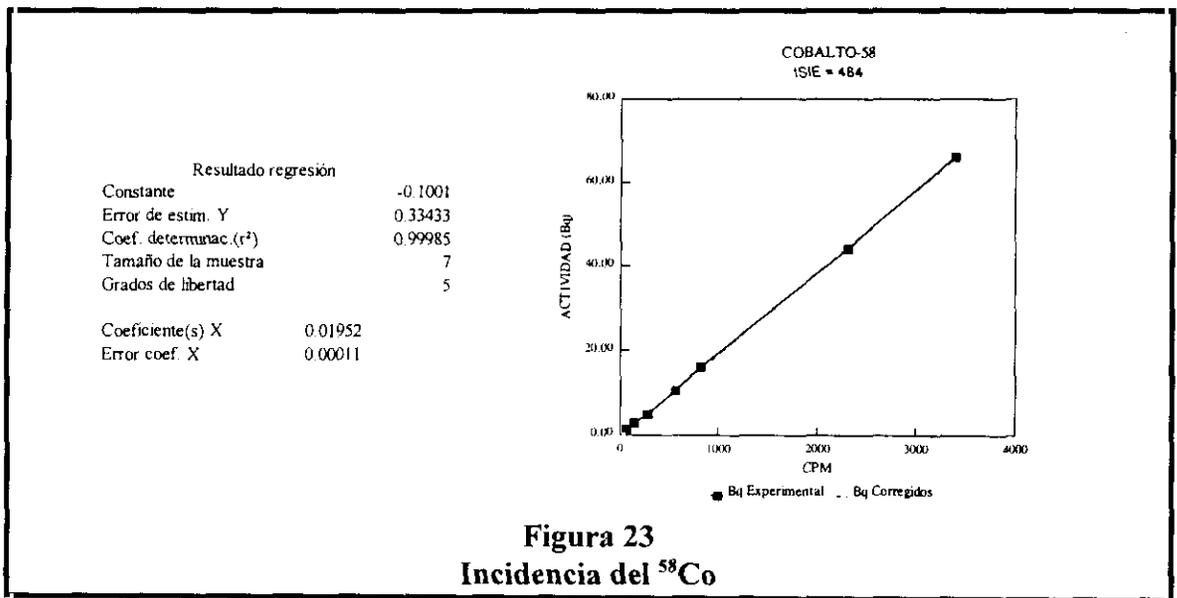
^{134}Cs (tSIE = 480)	
Actividad (Bq)	cpm región ^3H
5.92×10^{-1}	5.77
3.24×10^0	29.57
1.89×10^1	184.77
3.98×10^1	368.36
7.69×10^1	727.62
1.17×10^2	1094.83

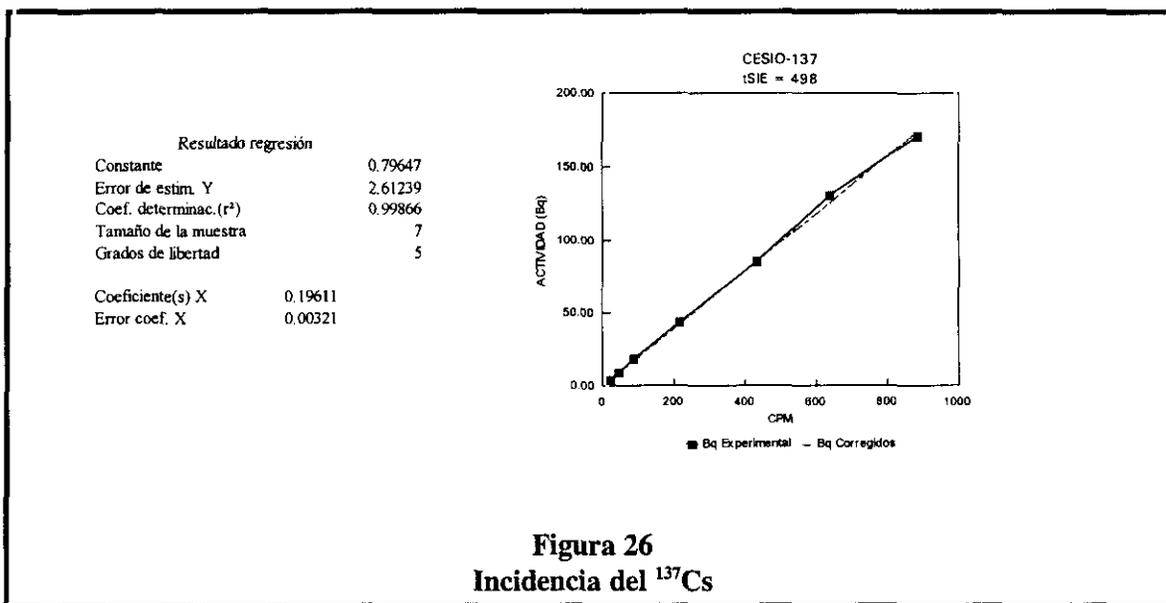
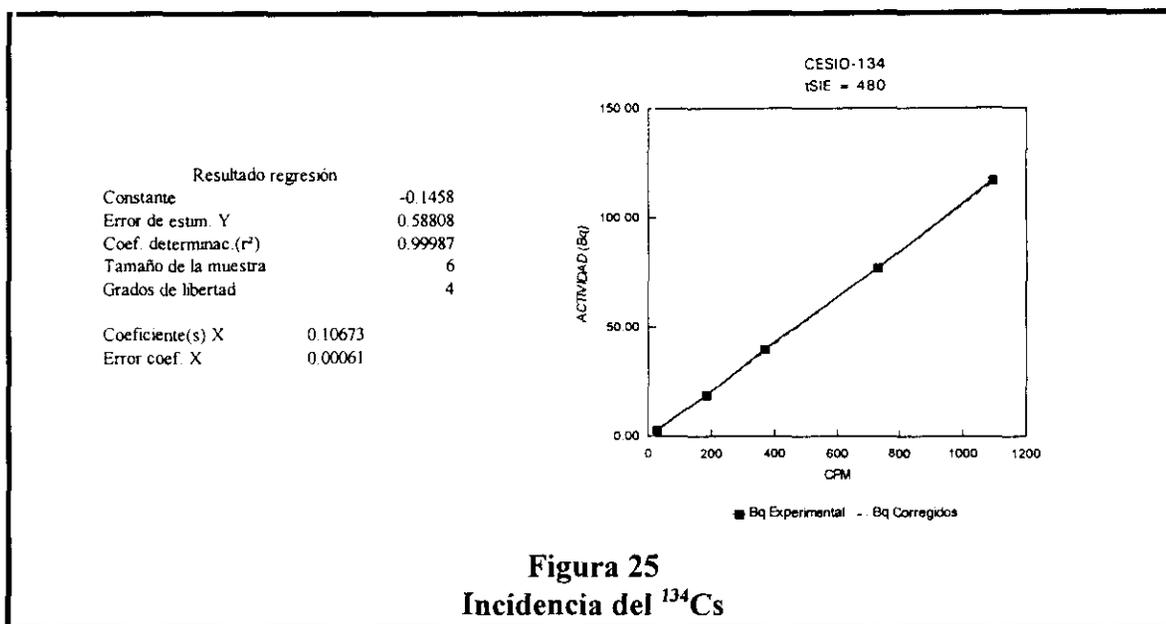
^{137}Cs (tSIE = 498)	
Actividad (Bq)	cpm región ^3H
4.26×10^0	22.77
8.77×10^0	43.70
1.79×10^1	86.99
4.36×10^1	216.33
8.56×10^1	433.08
1.31×10^2	640.28
1.71×10^2	884.88

De los resultados que se muestran en la tabla se deduce que los emisores beta-gamma inciden en la región específica del ^3H en función de la energía de emisión, observándose una mayor incidencia en aquellos radionucleidos que presentan menor energía. Además, existe una dependencia del tipo de esquema de desintegración que presenta el radionucleido estudiado, tal y como se ha indicado en el apartado 3.2.1., de forma que aquellos (^{54}Mn y ^{58}Co) en los cuales se produce emisión por captura electrónica, y por consiguiente la formación de electrones Auger, tiene una gran influencia en la determinación directa del ^3H debido a la cantidad de impulsos que se recogen en la región específica de medida del ^3H .

Con los datos experimentales obtenidos (Tabla XIV) se realiza un ajuste por regresión lineal, representándose las actividades medidas mediante espectrometría gamma para los radionucleidos ensayados frente a las tasas de contaje obtenidas en la región del ^3H . Los resultados se muestran en las Figuras 22 a 26.

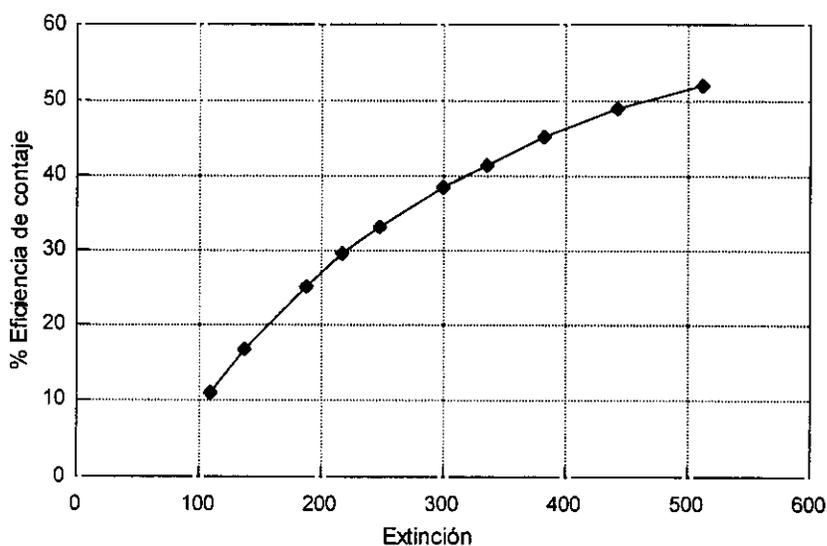






Del estudio de la **Tabla XIV** y **Figuras 22 a 26** se puede observar que la eficiencia de conteaje en la región del ^3H y al valor de extinción habitual en las muestras que se analizan ($t\text{SIE} = 490$) oscila para el ^{54}Mn entre 37 y 43%, para el ^{58}Co a un $t\text{SIE}=484$ entre el 82 y 86%, para el ^{60}Co a un $t\text{SIE}=495$ es aproximadamente del 11%, para el ^{134}Cs a un $t\text{SIE}=480$ es aproximadamente del 16%, siendo para el ^{137}Cs a un $t\text{SIE}=498$ del 8%.

La curva de calibrado necesaria para la determinación de la actividad del ^3H y obtenida con los patrones de ^3H en la región de 0-12 keV en las condiciones y geometría de conteaje fijadas en el apartado 2.4.2.2. se muestra en la **Figura 27**.



Extinción	Eficiencia (%)	Extinción	Eficiencia (%)
109.77	10.99	299.57	38.43
137.59	16.63	335.53	41.33
187.66	25.07	383.30	44.99
217.66	29.54	442.36	48.78
248.10	33.16	512.37	51.89

Figura 27
Curva de calibrado de ^3H
Región específica: 0-12 keV

Finalmente, para comprobar la operatividad de las funciones encontradas en el ajuste de los valores experimentales se ha realizado un control de la calidad de estas con la relación de patrones radiactivos que se muestra en la **Tabla XV**, utilizando como mezcla centelleadora la disolución atrapadora de ^3H (marca Harvey modelo OX-162) y en las relaciones emisores beta-gamma/ ^3H que se suelen encontrar en las muestras objeto de análisis.

Tabla XIV
Patrones radiactivos utilizados en el control de calidad

NUCLEIDO	$T_{1/2}$	ACTIVIDAD (Bq/mL)	T_0
^3H	12.3 años	2.33×10^3	01/03/1988
^{54}Mn	314 días	4.17×10^2	22/01/1990
^{58}Co	71 días	5.33×10^2	07/02/1995
^{60}Co	5.27 años	6.53×10^2	22/01/1990
^{134}Cs	2.05 años	2.62×10^2	20/03/1996
^{137}Cs	29.8 años	3.57×10^2	22/01/1990

Una vez obtenido el resultado para el valor de tSIE constante, en la recta de regresión se entra por el valor de la actividad del radionucleido interferente considerado y se obtienen las cuentas debidas a la incidencia beta-gamma que serán sustraídas de los valores registrados por el equipo, dato con el cual se calcula la actividad real del ^3H mediante la curva de calibrado correspondiente. Los resultados se muestran en la **Tabla XVI**.

Tabla XVI
Control de calidad

Referencia	Relación $\beta\text{-}\gamma/{}^3\text{H}$	A^3_{H} (Bq) real (A)	A^3_{H} (Bq) sin corregir	A^3_{H} (Bq) corregida (B)	Error (%) (A y B)
${}^3\text{H} + {}^{54}\text{Mn}$	2.8	28.8	80.6	29.2	1.39
${}^3\text{H} + {}^{54}\text{Mn}$	6.35	14.4	101.3	15.1	4.63
${}^3\text{H} + {}^{54}\text{Mn}$	12.7	7.8	106.9	14.1	80.8
${}^3\text{H} + {}^{54}\text{Mn}$	31.7	2.88	94.2	13.2	583
${}^3\text{H} + {}^{58}\text{Co}$	2.9	28.8	41.9	28.2	-1.91
${}^3\text{H} + {}^{58}\text{Co}$	15.2	14.4	50.3	15.2	5.6
${}^3\text{H} + {}^{58}\text{Co}$	22.0	7.8	66.4	7.55	3.2
${}^3\text{H} + {}^{58}\text{Co}$	44.1	2.88	119.5	5.25	82.3
${}^3\text{H} + {}^{60}\text{Co}$	1.8	28.8	41.4	29.2	1.4
${}^3\text{H} + {}^{60}\text{Co}$	8.9	14.4	45.4	14.9	3.61
${}^3\text{H} + {}^{60}\text{Co}$	17.7	7.2	38.5	7.55	4.8
${}^3\text{H} + {}^{60}\text{Co}$	44.3	2.88	48.4	6.92	140
${}^3\text{H} + {}^{134}\text{Cs}$	2.1	28.8	50.4	27.6	-4.17
${}^3\text{H} + {}^{134}\text{Cs}$	8.8	14.4	99.1	17.6	22.3
${}^3\text{H} + {}^{134}\text{Cs}$	22.0	7.2	138	11.2	55.0
${}^3\text{H} + {}^{134}\text{Cs}$	44.1	2.88	192	4.38	52.0
${}^3\text{H} + {}^{137}\text{Cs}$	2.9	28.8	42.5	28.9	0.27
${}^3\text{H} + {}^{137}\text{Cs}$	11.6	14.4	40.3	13.5	6.53
${}^3\text{H} + {}^{137}\text{Cs}$	23.3	7.2	32.0	8.27	14.8
${}^3\text{H} + {}^{137}\text{Cs}$	58.3	2.88	31.4	3.10	9.2
Mezcla todos	8.44	288	560	285	1.04
Mezcla todos	16.4	288	455	260	10.8
Mezcla todos	32.8	14.4	150	9.90	31.0
Mezcla todos	47.9	14.4	326	0.956	93.4

Del estudio del control de calidad realizado se observa que hasta unas relaciones de emisores beta-gamma/ ^3H de aproximadamente 33 los resultados están afectados por un error máximo del 31 % que se considera bastante aceptable para análisis realizados en condiciones tan adversas. Por otro lado, si el componente mayoritario de la mezcla fuera el ^{54}Mn los errores dejan de ser aceptables a partir de una relación beta-gamma/ ^3H igual a 13, sin embargo esta circunstancia no se presenta en las muestras que son objeto de análisis en esta Memoria.

3.2.1.2. Incidencia de la presencia de emisores beta-gamma usando como técnica de separación el proceso de destilación.

En las medidas realizadas en este estudio se utiliza un único emisor beta-gamma que es el ^{137}Cs ya que este radionucleido es el único que se suele encontrar en los viales procedentes de esta técnica al ser normalmente el más abundante en las muestras que se analizan.

Por lo que se refiere a la selección de la mezcla centelleadora el primer criterio a considerar es la compatibilidad entre ésta y la muestra. En este estudio se intentó utilizar como mezclas centelleadoras Instagel y Ultimagold (última generación de mezclas centelleadoras que se consideran biodegradables), sin embargo el Ultimagold se desechó al producirse inestabilidad en el contaje consecuencia de la formación de un precipitado blanco con posterior separación de fases cada vez que se intentaban preparar los patrones de ^{137}Cs o la muestra procedente de la destilación, esto indica que dicha mezcla centelleadora no es compatible en el medio de trabajo. Por lo tanto a lo largo de esta Memoria se utiliza la mezcla comercial de la casa Packard, S.A. denominada Instagel ya que presenta altas eficiencias de contaje, acepta una elevada proporción de disolución acuosa y puede ser utilizada con soluciones ácidas y básicas con buenas eficiencias. Esta mezcla centelleadora puede dar lugar a tres tipos de disoluciones (10) cuando se añade la muestra que contiene el radionucleido cuya actividad se quiere

determinar. El primer tipo es una sola fase homogénea cuya naturaleza es totalmente líquida, siendo estas condiciones las ideales para el conteo mediante la técnica de centelleo en fase líquida. Esto se presenta normalmente cuando se toman pequeñas alícuotas de muestra. La siguiente disolución forma una fase heterogénea, es decir, se tienen dos fases en disolución (una fase acuosa y una fase orgánica), la cual no se puede medir jamás en un analizador de centelleo líquido. La tercera disolución forma una fase gel. Esta disolución es efectiva en el caso de muestras que presentan baja actividad, ya que se pueden utilizar mayores alícuotas de muestra. El diagrama de fases del Instagel al que se añaden distintas cantidades de muestra se ilustra en la **Figura 28**.

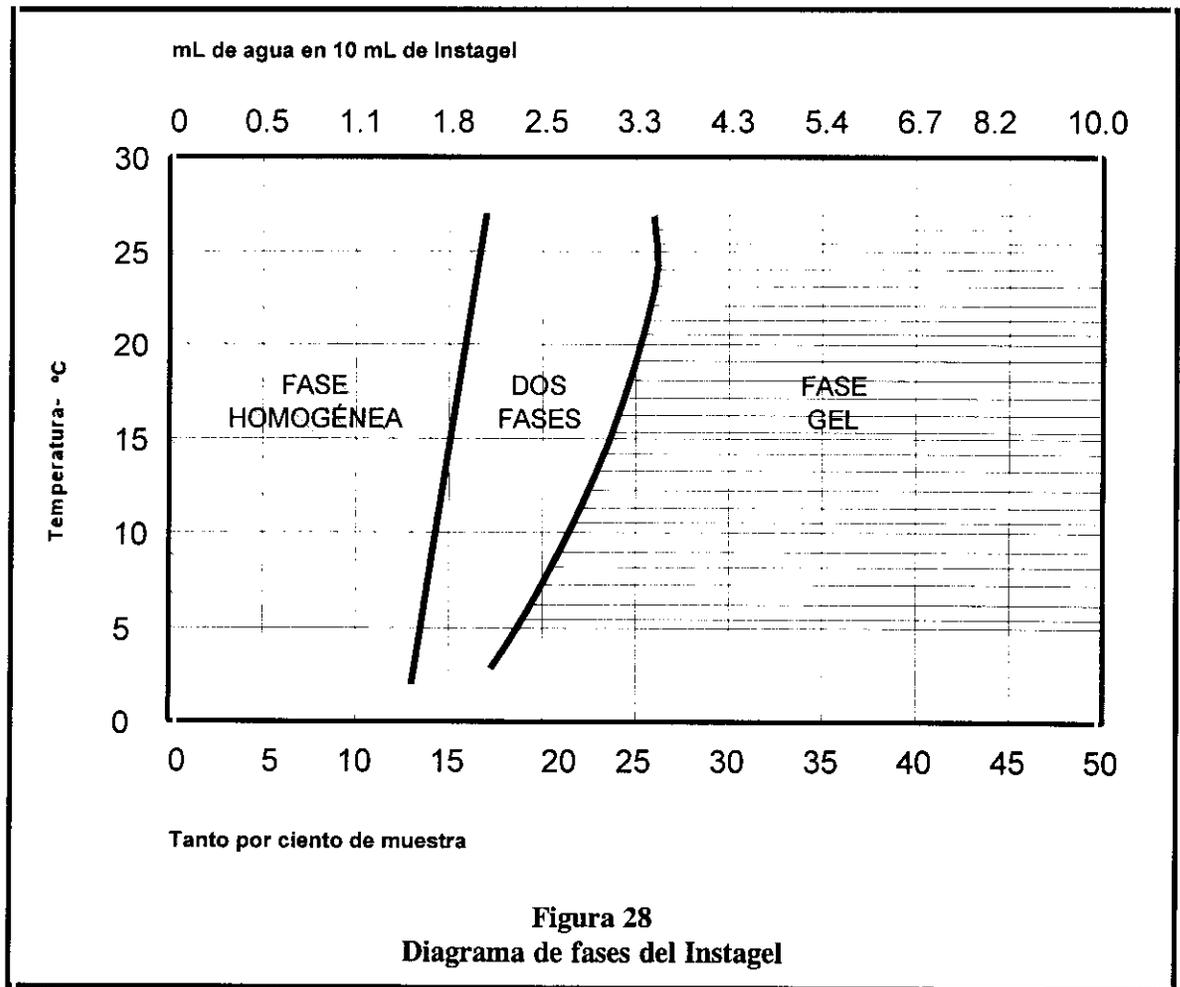


Figura 28
Diagrama de fases del Instagel

A lo largo de esta Memoria, en el análisis de ^3H y consecuencia de la baja actividad de este radionucleido que presentan este tipo de muestras, debido a su gran dilución, se emplea la fase gel, con 10 mL de patrón radiactivo muestra y 11 mL de Instagel. Sin embargo, como se indicará en los apartados correspondientes, en el análisis de ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{99}Tc y ^{241}Pu se utiliza la fase homogénea como disolución. En esta fase como se observa en la **Figura 28** solo se puede tomar como máximo 2 mL de muestra.

Una vez fijados estos parámetros, se optimizan las regiones del ^3H y ^{137}Cs para la realización del análisis de ^3H mediante centelleo líquido. Para ello se sigue el procedimiento descrito en el apartado 1.3.4. pero utilizando un patrón de ^3H y un patrón de ^{137}Cs sin agente extintor. Los resultados obtenidos se representan en la **Figura 29**.

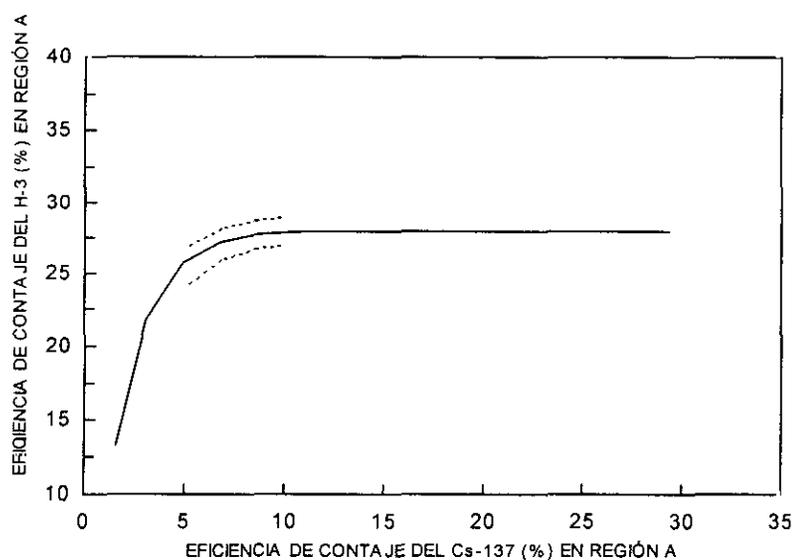
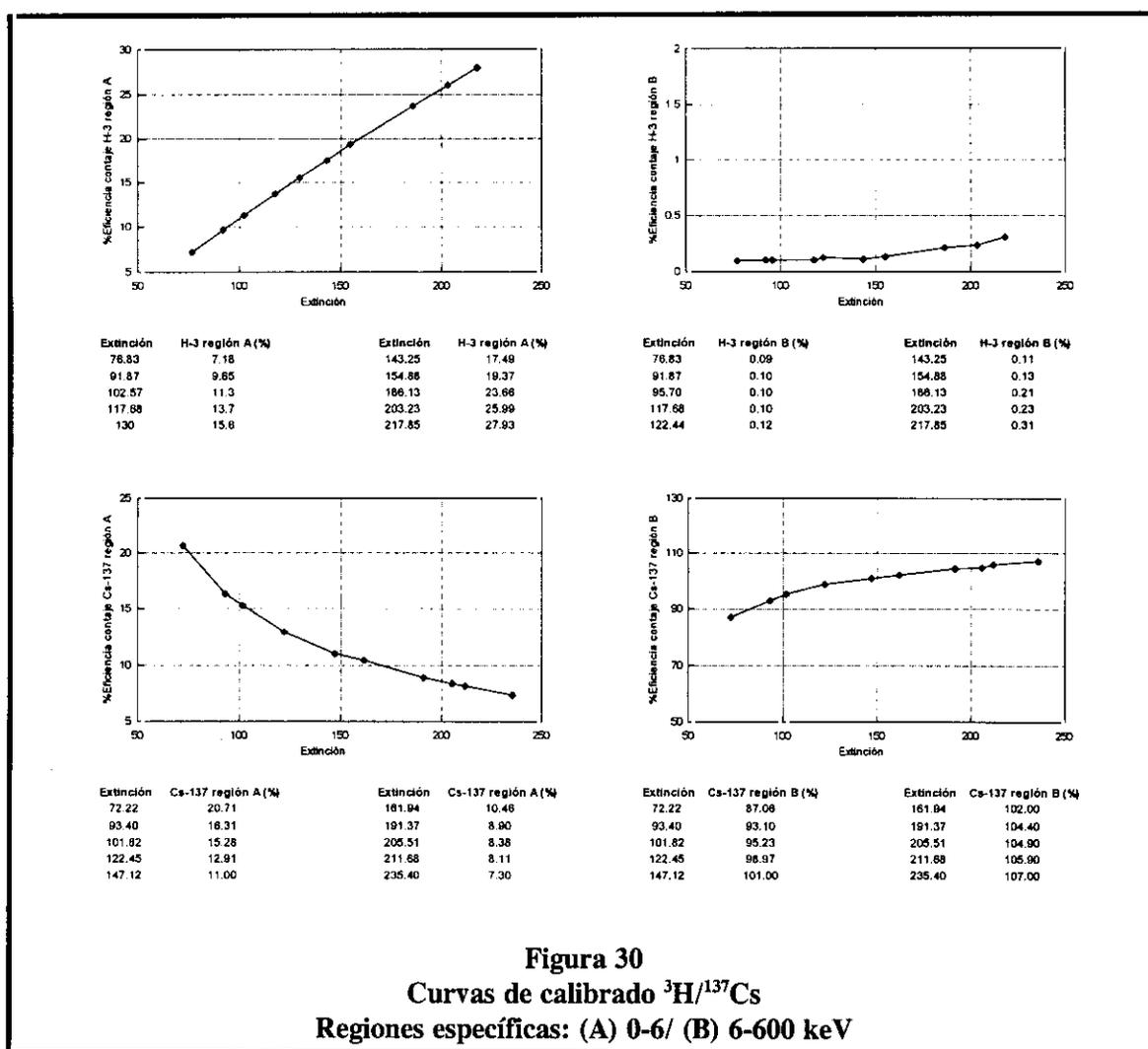


Figura 29
Eficiencia de conteo del ^3H y ^{137}Cs en medidas de doble marcaje en la región A

Se observa que cuanto más bajo es el límite superior de la región A la contribución del ^{137}Cs en dicha región se reduce significativamente, mientras que la eficiencia de conteo del ^3H disminuye poco. En el intervalo que está por debajo de la zona punteada la pérdida de eficiencia del ^{137}Cs produce una pérdida elevada en la

eficiencia del ³H. Se toma para el límite superior de la región A como región óptima la zona punteada de la **Figura 29**, es decir 0-6 keV. El límite superior de la región B como consecuencia de la energía máxima que presenta el ¹³⁷Cs en la geometría de contaje preparada para el análisis de las muestras se fija en 600 keV.

Las curvas de calibrado en las condiciones mencionadas en el apartado 2.4.2.1. se muestran en la **Figura 30**.



Para comprobar la operatividad de las curvas de calibrado se realiza un control de calidad con el patrón de ¹³⁷Cs descrito en el apartado 3.2.1.1. en las relaciones en que normalmente se van a encontrar en este tipo de muestras después de haber realizado el

proceso de destilación. Todas las medidas se realizan 2 horas después de la preparación con el fin de eliminar el efecto de la luz ambiental sobre la mezcla centelleadora y conseguir una buena homogeneización de las fases. El tiempo de medida se fija en 60 minutos cada muestra y como base de cálculo para la medida se toma el contaje en las regiones fijadas previamente. Los resultados se muestran en la **Tabla XVII**.

Tabla XVII
Control de Calidad $^3\text{H}/^{137}\text{Cs}$

Relación $^{137}\text{Cs}/^3\text{H}$	A^3_{H} (Bq) real	A^3_{H} (Bq) $\pm 2\sigma$ (%) centelleo líquido	Error relativo (%)
0.55	3.27×10^2	$3.28 \times 10^2 \pm 3$	0.3
1.11	3.27×10^2	$3.19 \times 10^2 \pm 4$	2.4
2.22	1.63×10^2	$1.58 \times 10^2 \pm 3$	3.1
7.39	2.84×10^2	$2.51 \times 10^2 \pm 5$	11.6
22.2	1.63×10^2	$1.21 \times 10^2 \pm 5$	25.8
29.5	1.42×10^2	$< 2.15 \times 10^1$	-
59.1	7.10×10^1	$< 2.15 \times 10^1$	---

Se observa que hasta una relación $^{137}\text{Cs}/^3\text{H}$ igual a 22 se obtienen unos resultados afectados por un error máximo del 26%, el cual se considera aceptable en las condiciones de medida.

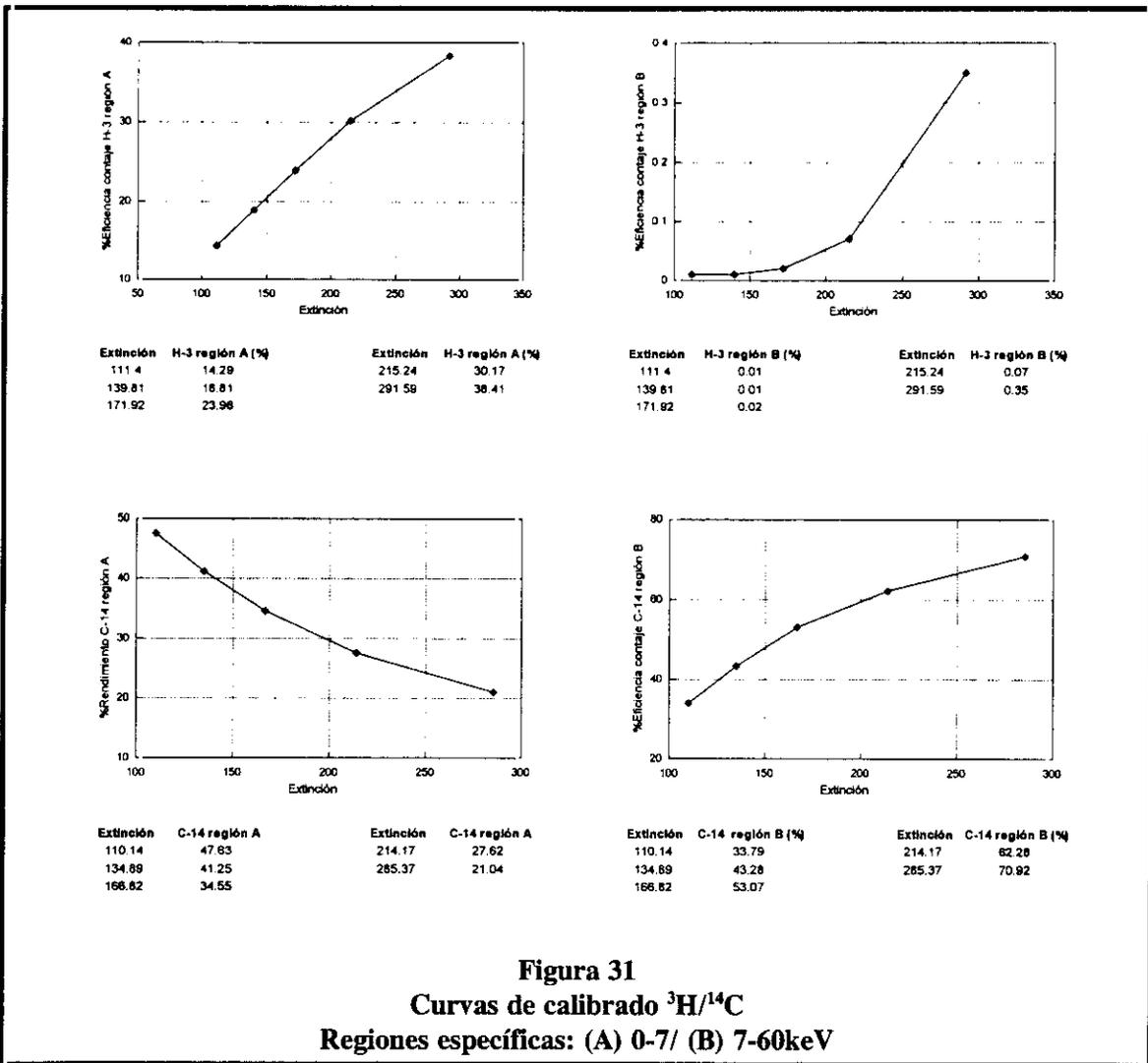
La relación que normalmente se presenta en las muestras es menor de 0.5. Cuando se observa una relación $^{137}\text{Cs}/^3\text{H} > 22$ ó bien cuando en el espectro obtenido al realizar el contaje de la muestra se observa que los impulsos debidos al radionucleido contaminante ^{137}Cs son mucho mayores que los impulsos debidos al ^3H se obtienen errores en la determinación de la actividad que no son aceptables, siendo preciso en este caso realizar una segunda destilación para solventar el problema.

3.2.2. Determinación de ^{14}C

Horno de combustión

Inicialmente se definen las regiones de trabajo tal y como se indica en el apartado 1.3.4., deduciéndose de los resultados obtenidos y que se observan en la **Figura 9**, que dado que el dato que se obtiene de ^3H en el análisis que se realiza no se considera, el límite superior de la región A se fija en 7 keV, ya que de esta forma se pierde la menor eficiencia de contaje del radionucleido cuya actividad interesa determinar. Por otro lado, y consecuencia del valor de extinción que se obtiene en las muestras de ^{14}C procedentes del horno de combustión debido a la naturaleza orgánica del atrapador de ^{14}C presente en la mezcla centelleadora utilizada, el límite superior de la región B se fija en 60 keV, ya que el ^{14}C nunca aparecerá con una energía superior, por lo que se obtiene una alta eficiencia de contaje, mientras que el fondo del equipo en la región fijada disminuye y por lo tanto se mejora el límite de detección.

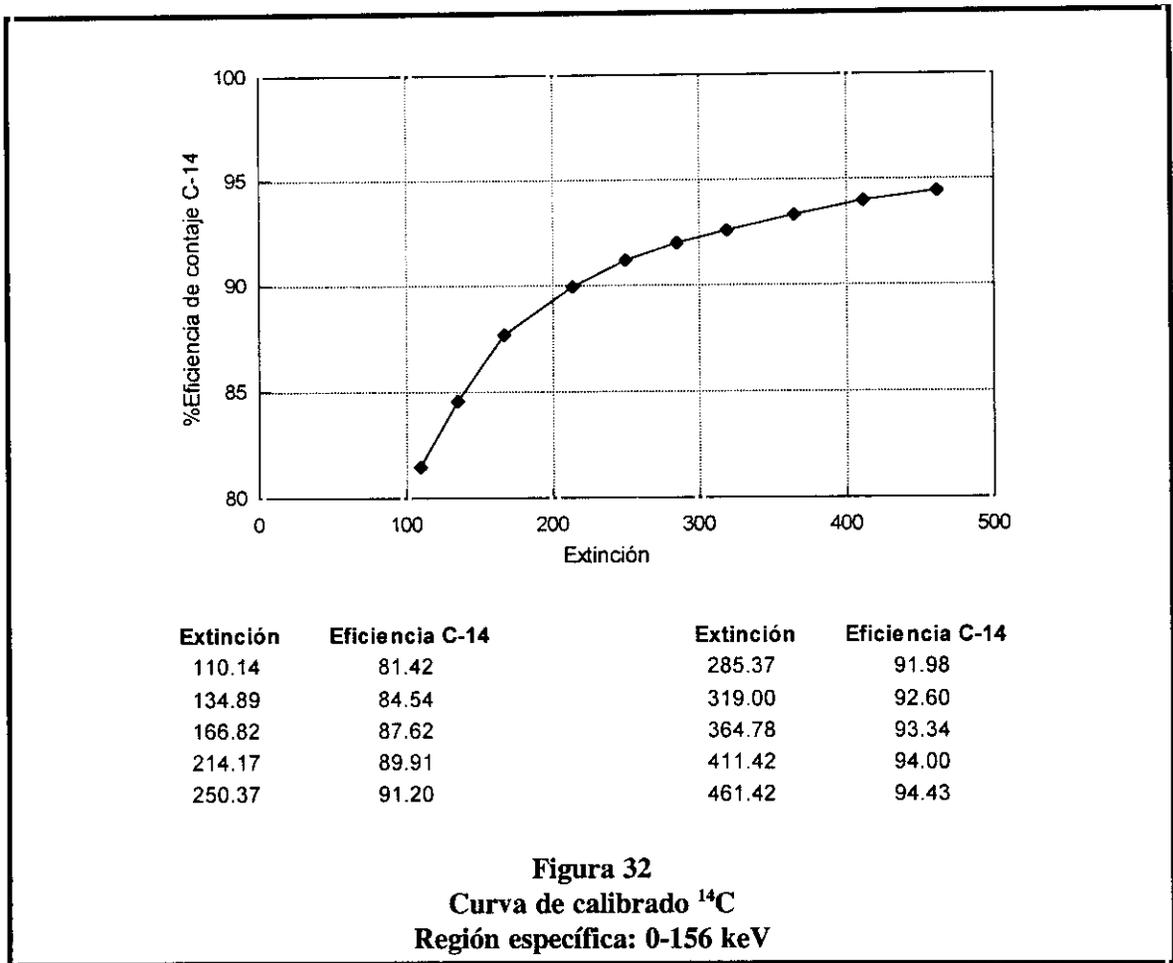
Las curvas de calibrado en las condiciones mencionadas en el apartado 2.4.3.2. cuando se emplea el horno de combustión en la determinación del ^{14}C se muestran en la **Figura 31**.



Recogida de CO₂ en hidróxido de bario

Inicialmente se ajusta la región del ^{14}C en función de la energía de la radiación beta emitida por dicho radionucleido, quedando fijada entre 0-156 keV.

La curva de calibrado se muestra en la **Figura 32**.



3.2.3. Comparación de los métodos empleados en el análisis de ^3H y ^{14}C

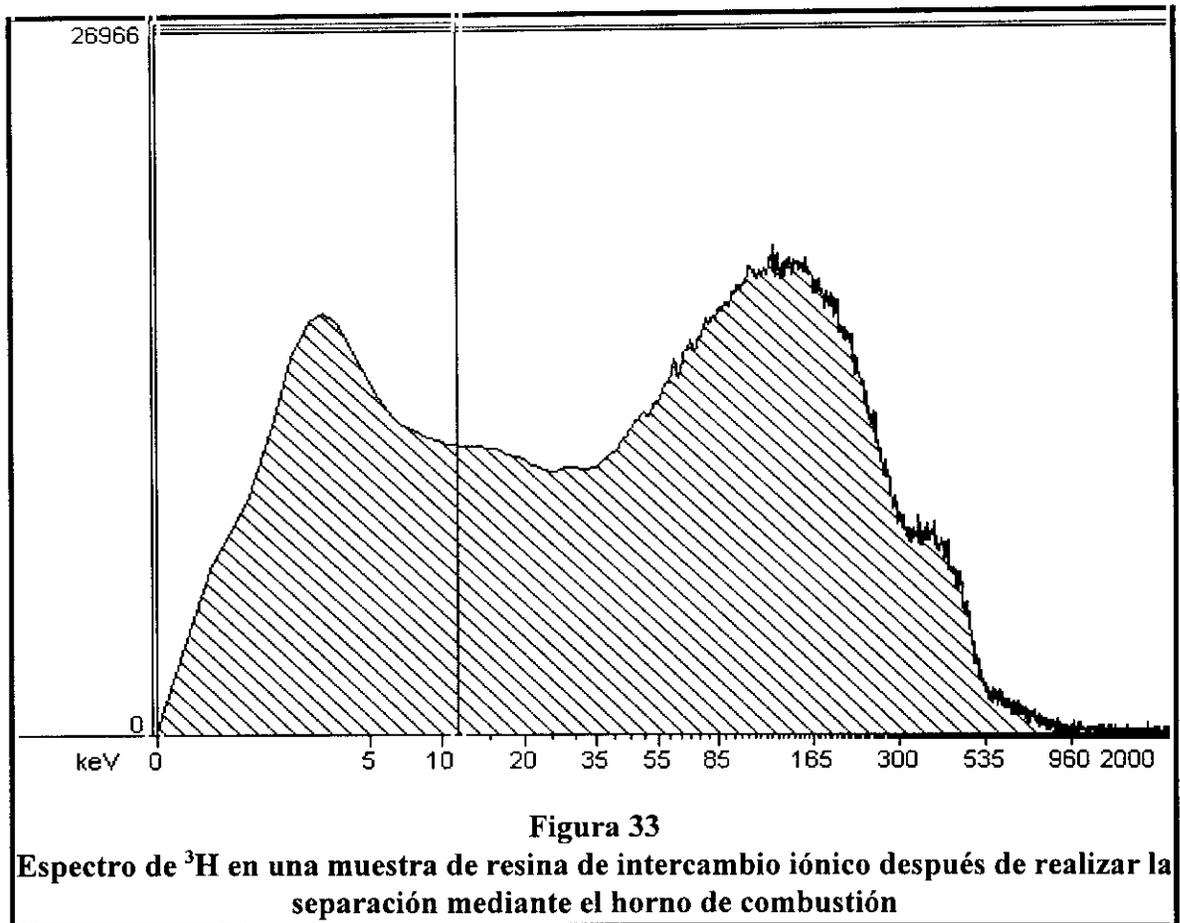
Las muestras en las que una vez realizada la separación se ha analizado el ^3H y ^{14}C mediante destilación, recogida de CO_2 y horno de combustión presentaban una relación de emisores beta-gamma/ ^3H comprendida entre 5 y 50.

Los resultados obtenidos, una vez corregida la incidencia de la contaminación de los emisores gamma presente en los viales en una selección de las muestras analizadas, se muestran en la **Tabla XVIII**.

Tabla XVIII
Comparación de métodos en el análisis de ^3H y ^{14}C
 (resultados en Bq/g para las resinas y Bq/mL para los concentrados)

MUESTRA	HORNO DE COMBUSTIÓN				DESTILACIÓN		RECOGIDA DE CO_2	
	^3H	$2\sigma\%$	^{14}C	$2\sigma\%$	^3H	$2\sigma\%$	^{14}C	$2\sigma\%$
RESINA 1	1.35×10^3	5	3.40×10^4	3	1.40×10^3	5	3.45×10^4	4
RESINA 2	1.13×10^3	30	4.87×10^2	13	7.51×10^1	18	4.50×10^2	10
RESINA 3	2.31×10^2	5	8.40×10^2	27	2.33×10^2	8	8.50×10^2	6
CONC1	3.01×10^1	6	1.49×10^0	9	2.85×10^1	6	8.80×10^{-1}	25
CONC2	1.91×10^1	7	1.38×10^0	30	2.07×10^1	5	8.80×10^{-1}	25
CONC3	4.26×10^1	5	3.34×10^2	13	2.69×10^1	18	3.20×10^2	15

Como se observa en la tabla, excepto en dos casos, los resultados obtenidos para el ^3H mediante las dos técnicas ensayadas son coincidentes dentro de los límites de validez de su error ($2\sigma\%$). En los casos en que no es coincidente se ha observado en los viales procedentes del horno de combustión una relación emisores $\beta\text{-}\gamma/{}^3\text{H} > 40$, relación que como se indicó en el apartado 3.2.1.1. es desfavorable para el cálculo. Cuando se presenta esta relación o superiores al analizar el espectro de la muestra no se observa de forma clara el espectro de ^3H (Figura 33). En dichos casos el valor que se debe tomar como correcto es el obtenido por destilación.



Para el ^{14}C los resultados obtenidos mediante las dos técnicas ensayadas son coincidentes dentro de los límites de validez de su error ($2\sigma\%$).

Por lo que se refiere a los límites de detección del ^3H y ^{14}C obtenidos mediante los métodos de combustión catalítica, destilación o recogida de CO_2 para las resinas (Bq/g) y concentrados de evaporador (Bq/mL), aplicando el criterio de Currie (118), de tal manera que si una actividad de ^3H o ^{14}C igual al límite de detección está presente en la muestra, tendría un 95% de probabilidad de ser detectada, para un peso aproximado de 20 mg de resina y 0.3 mL de concentrado y para un tiempo de contaje de 120 minutos se muestran en la **Tabla XIX**. Los límites de detección obtenidos para el horno corresponden a un peso de 20-35 mg de resina y 0.1 mL de concentrado.

Tabla XIX
Límites de detección para resinas (Bq/g) y concentrados (Bq/mL)

TIPO DE MUESTRA	³ H HORNO	³ H DESTILACIÓN	¹⁴ C HORNO	¹⁴ C RECOGIDA CO ₂
RESINA	6.26x10 ⁰	4.27x10 ⁰	3.80x10 ⁰	4.07x10 ⁰
CONCENTRADO	2.96x10 ⁻¹	2.48x10 ⁻¹	8.15x10 ⁻¹	1.37x10 ⁻¹

3.2.4. Comparación con los métodos existentes en la bibliografía

³H: No se ha encontrado en la bibliografía (Tabla III) ningún método que estudie la problemática de la separación del ³H mediante horno de combustión con recogida en una mezcla centelleadora del vapor de agua producido en el proceso.

La mayoría de los métodos existentes utilizan el proceso de destilación para su aislamiento de otros radionucleidos interferentes, aunque no se indica en ningún caso el estudio de las interferencias presentes cuando se analizan residuos que presentan una relación emisores beta-gamma/³H elevada, circunstancia común en las muestras que se analizan en este estudio.

En cuanto a los límites de detección se han mejorado con respecto a los encontrados en la bibliografía (20) para muestras similares a las estudiadas en esta Memoria.

¹⁴C: Los procedimientos encontrados en la bibliografía (Tabla IV) se basan en precipitaciones con carbonatos o hidróxidos y en el empleo de largos procesos de oxidación con el empleo de hornos de combustión. Se debe indicar que la comparación se realiza con procedimientos que se aplican a muestras similares en cuanto a naturaleza o radiactividad presente, observándose una mejora en cuanto a los límites de detección

(20). En cuanto al procedimiento descrito en la bibliografía para resinas y concentrados (24) resulta largo y tedioso si se compara con el horno de combustión empleado en esta Memoria.

3.3. DETERMINACIÓN DE ^{63}Ni

3.3.1. Separación radioquímica

Los métodos más estudiados para la separación de níquel en este tipo de muestras son los que utilizan como reactivo las dioximas, especialmente la dimetilglioxima (16, 20, 35 y 36). El complejo dimetilglioximato de níquel (II) es soluble en cloroformo y otros disolventes orgánicos no miscibles con el agua. Puesto que muy pocos metales forman complejos con la dimetilglioxima se puede obtener una separación selectiva del níquel de los otros elementos.

La extracción del níquel puede realizarse satisfactoriamente a partir de soluciones débilmente ácidas; sin embargo, como es sabido, los metales trivalentes y tetravalentes precipitan a esta baja acidez. Por esto, la extracción se efectúa normalmente en medio básico amoniacal con el fin de evitar la extracción de Cu(II) y Co(II) y en presencia de citrato o tartrato para mantener los metales pesados en disolución. Debido a que el hierro es un elemento que está presente en grandes cantidades en el tipo de muestras que se analizan, en este trabajo se utilizó citrato amónico con el fin de evitar la precipitación de hidróxido férrico, teniendo en cuenta, además, la ventaja de este complejante sobre el tartrato, de no producir emulsión en medio básico (119).

La selectividad del método, aplicado a una muestra de resina gastada de intercambio iónico, se muestra en la **Tabla XX** donde se comprueba por espectrometría gamma la descontaminación durante las distintas etapas del proceso descrito en el apartado 2.4.4.1. Dicha descontaminación se expresa como el tanto por ciento de la separación de cada uno de los principales radionucleidos emisores beta-gamma presentes en este tipo de muestras.

Como se observa se obtienen unos factores de separación superiores al 99.8% en todos los casos, lo que demuestra la excelente selectividad del procedimiento.

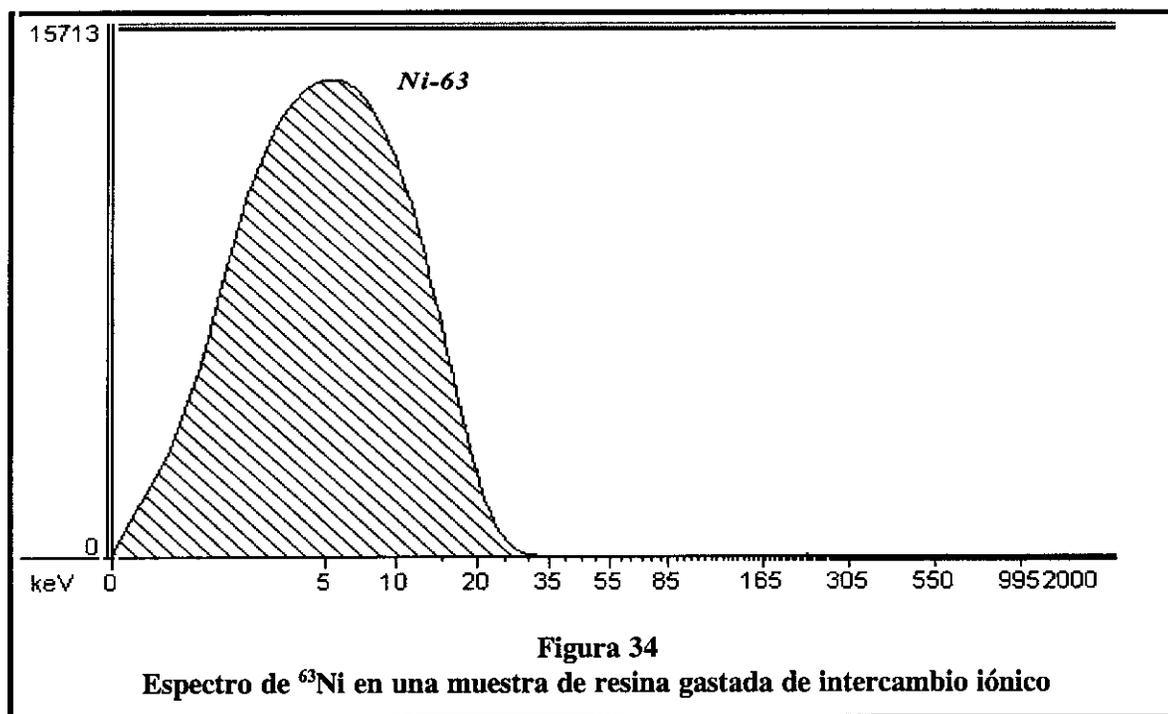
Tabla XX
Selectividad del proceso de separación del ^{63}Ni
(Resultados en Bq)

Etapa	^{54}Mn	$^{55}\text{Fe}^2$	^{58}Co	^{60}Co	^{65}Zn	^{134}Cs	^{137}Cs
Inicial	3.23×10^3	1.29×10^3	6.06×10^2	3.88×10^4	1.06×10^4	1.36×10^4	2.42×10^4
1ª Extrac. (CHCl_3)	4.72×10^0	-	7.05×10^1	2.42×10^1	7.05×10^1	1.05×10^1	1.27×10^2
2ª Extrac. (CHCl_3)	9.40×10^{-1}	-	5.58×10^0	3.69×10^0	2.52×10^0	1.80×10^0	1.58×10^1
3ª Extrac. (CHCl_3)	$< 2.71 \times 10^{-1}$	-	$< 7.40 \times 10^{-1}$	$< 1.49 \times 10^{-1}$	$< 2.20 \times 10^0$	$< 2.62 \times 10^{-1}$	$< 1.10 \times 10^{-1}$
Extracto ácido	$< 2.71 \times 10^{-1}$	$< 6.95 \times 10^{-1}$	$< 7.40 \times 10^{-1}$	$< 1.49 \times 10^{-1}$	$< 2.20 \times 10^0$	$< 2.62 \times 10^{-1}$	$< 1.10 \times 10^{-1}$
% Sep. ¹	> 99.99	> 99.95	> 99.88	> 99.99	> 99.98	> 99.99	> 99.99

¹Separación calculada de la relación de actividades obtenidas mediante espectrometría gamma en la disolución del extracto ácido y la disolución inicial;

²Radionucleido analizado mediante centelleo en fase líquida.

Por otro lado, en la **Figura 34** obtenida mediante el análisis por centelleo líquido del extracto ácido se comprueba igualmente la calidad radiológica de la separación de los emisores beta puros que están presentes en la muestra original.



3.3.2. Determinación del rendimiento químico

Se ha aplicado el método espectrofotométrico basado en la formación del complejo Ni(IV)-dimetilglioxima, soluble en agua en medio alcalino. El procedimiento seguido se ha descrito en el apartado 2.4.4.2.1. de la Parte Experimental.

3.3.2.1. Método espectrofotométrico

La determinación espectrofotométrica de níquel en la fase acuosa obtenida en la destrucción del complejo níquel(II)-dimetilglioxima por adición de HCl 0.5M se basa en la oxidación del Ni(II) a Ni(IV). El Ni(IV) no se encontrará en medio acuoso, salvo en el complejo rojo que se obtiene oxidando en medio alcalino el dimetilglioximato de níquel(II). La oxidación, después de descomponer el complejo extraído, con HCl, puede hacerse, bien con persulfato o con bromo. La oxidación con persulfato (119) tiene el inconveniente de que el desarrollo del color es muy lento a la temperatura ambiente y hay que calentar a 60-70°C. La oxidación con bromo se hace en solución amoniacal y en frío. Como se indicará más adelante, las lecturas de absorbancia se hacen a los 10 minutos de desarrollado el color y a 445 nm de longitud de onda (120).

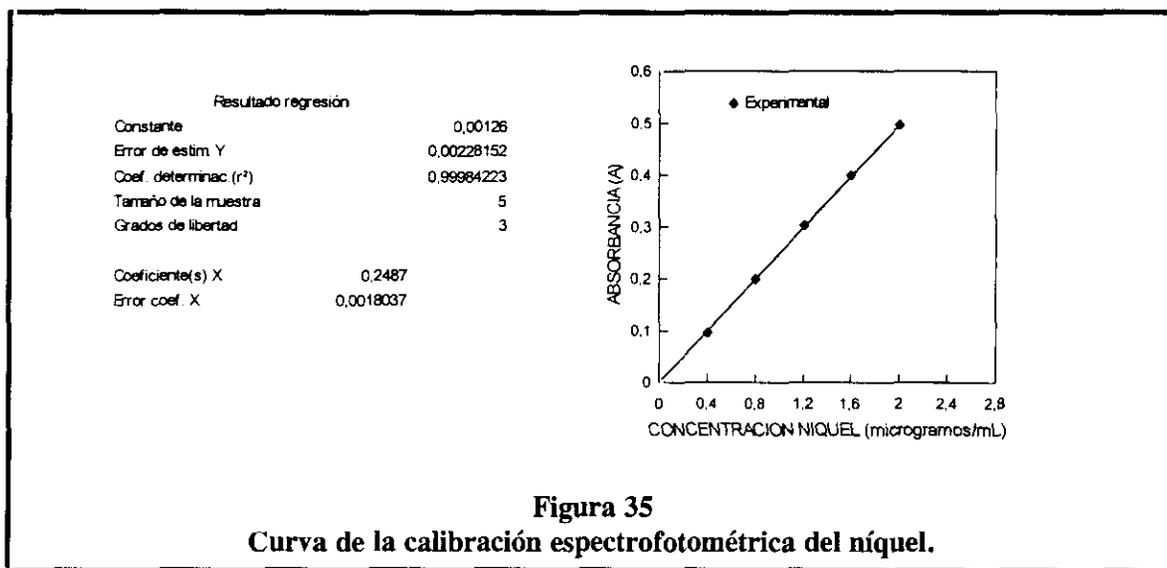
3.3.2.1.1. Espectro de absorción

A una muestra que contiene 40 μg de níquel se le aplica el método descrito en 2.4.4.2.1. registrándose el espectro de absorción para determinar la longitud de onda óptima de medida.

Dicho espectro presenta un máximo obtenido en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 400 y 500 nm, a 445 nm, que coincide con el valor indicado en la bibliografía (120).

3.3.2.1.2. Curva de calibrado

Los valores obtenidos se muestran en la **Figura 35**.



La absorbancia del complejo Ni(IV)-dimetilglioxima cumple la ley de Beer ($A = \epsilon bc$) en el intervalo de concentraciones de níquel empleadas en este trabajo, por lo que no se considera necesario realizar una recta de calibrado para calcular el rendimiento de la separación radioquímica. Este rendimiento se calcula mediante la relación de absorbancias de la muestra después y antes del proceso.

El rendimiento químico medio obtenido en las resinas gastadas de intercambio iónico y en los concentrados de evaporador oscila entre 88 y 98%.

3.3.3. Preparación de las muestras para la determinación de ^{63}Ni

Probablemente en el proceso del contaje mediante la técnica de centelleo en fase líquida una de las etapas más importantes es la preparación de muestras, siendo necesario fijar el tipo de mezcla centelleadora y volumen de muestra y centelleador a utilizar. Como se ha indicado en el apartado 3.2.1.2. se utiliza en la preparación de muestras el Instagel como mezcla centelleadora, siendo preparadas dichas muestras en fase

homogénea. En dicha fase se pueden tomar como máximo 2 mL de muestra. En el caso del ^{63}Ni se toma 1 mL de muestra como consecuencia de la elevada actividad que suelen presentar las muestras objeto de estudio y para obtener un valor de extinción que dé las mejores eficiencias de conteo posibles, ya que si se aumenta el volumen de muestra se introducen más impurezas al sistema, disminuye el valor de extinción y por lo tanto disminuye la eficiencia de conteo.

Por otro lado, el volumen de la mezcla centelleadora está limitado por la capacidad del vial además de por las características del centelleador. El volumen de la mezcla, al ser el volumen de muestra constante, se considera óptimo cuando la eficiencia de conteo de los distintos viales preparados es máxima. En la **Tabla XXI** se muestran los resultados obtenidos en la preparación de 1 mL de patrón con cantidades variables de mezcla centelleadora.

Tabla XXI
Elección del volumen de mezcla centelleadora

Nº Vial	mL ^{63}Ni	mL Instagel	c.p.m. A ¹	E(%) ²
1	1	10	53822	77.18
2	1	12	53643	76.92
3	1	14	53767	77.10
4	1	16	53543	76.78
5	1	18	53013	76.02
6	1	20	52772	75.67

¹c.p.m. A = cuentas por minuto en la región correspondiente al ^{63}Ni .

²E(%) = Eficiencia de conteo = (c.p.m. A)/(Actividad del patrón de ^{63}Ni).

Se observa que los viales 1, 2 y 3 presentan las mismas eficiencias, comenzando a bajar a partir de este volumen de Instagel. Entre dichos viales se escoge el de 10 mL (número 1) porque se gasta menos reactivo y por consiguiente se genera un menor volumen de residuos.

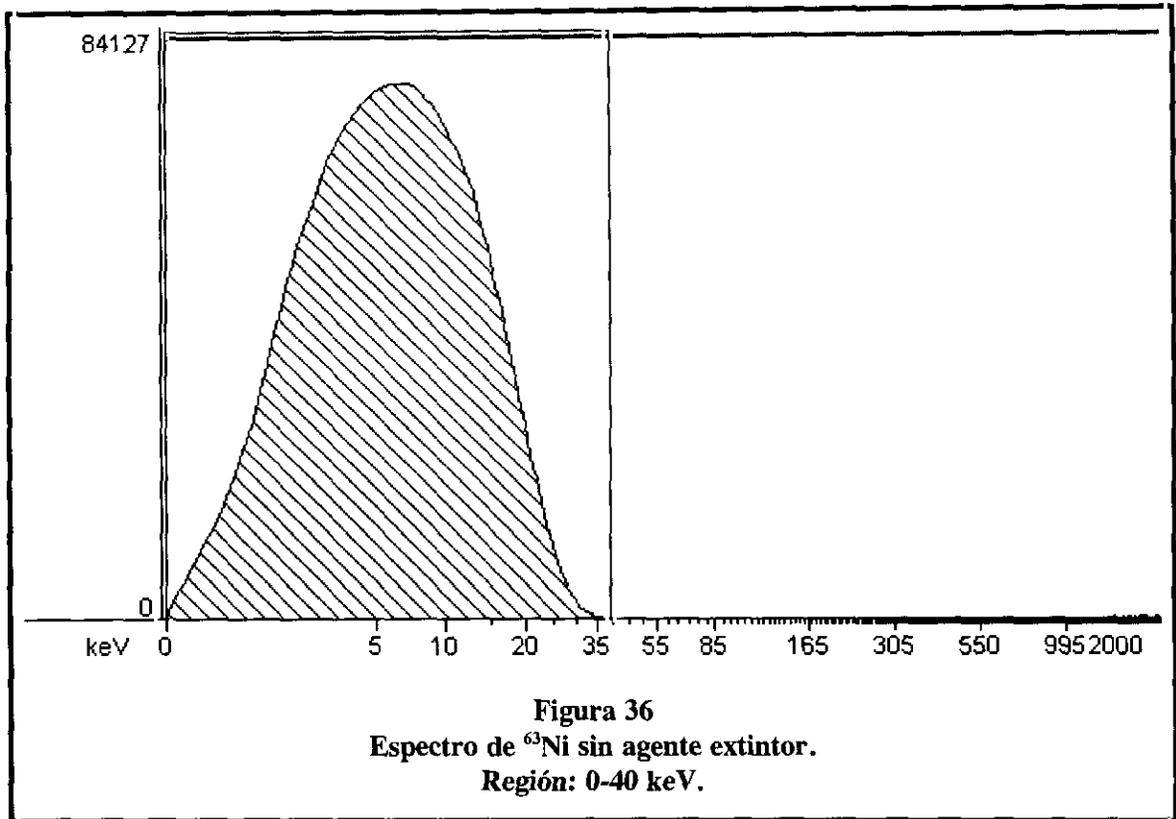
3.3.4. Medida de la actividad de ^{63}Ni

El proceso de medida consiste en el contaje mediante el equipo de centelleo líquido de las partículas beta débiles emitidas por el ^{63}Ni presente en las muestras. Antes de realizar la medida de la muestra es necesario ajustar la región del ^{63}Ni y realizar la curva de calibración tal y como se ha indicado en el apartado 2.4.4.4.

3.3.4.1. Ajuste de la región específica del ^{63}Ni

Se ajusta la región del ^{63}Ni con un patrón de dicho radionucleido, que se encuentra en el mismo medio y con la misma geometría de contaje que las muestras que se analizan, y sin añadir ningún tipo de agente extintor.

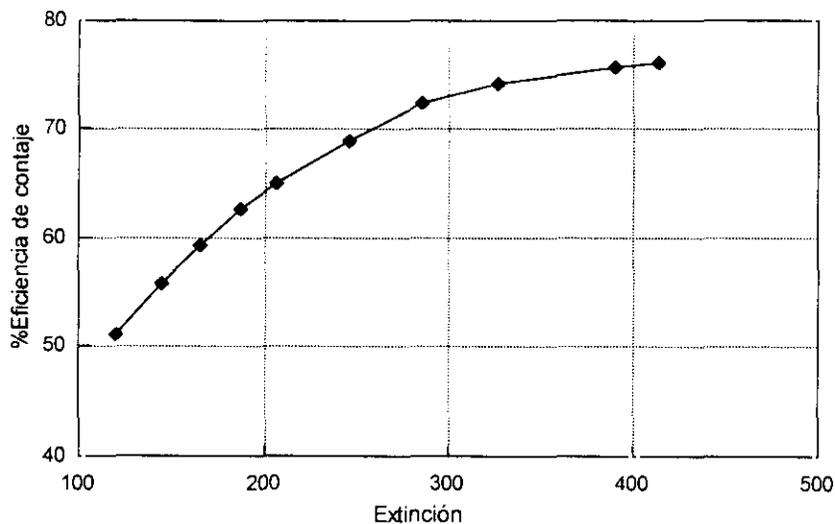
El ^{63}Ni presenta su energía máxima a 60.0 keV, por lo tanto la región de contaje debería establecerse entre 0-60.0 keV, sin embargo en el medio en que se trabaja en esta Memoria se observa que el espectro de ^{63}Ni obtenido en las mejores condiciones posibles presenta una energía máxima de 40 keV. Por lo tanto se fija la región de trabajo entre 0 y 40 keV (**Figura 36**), obteniéndose de esta forma un menor número de cuentas debidas al blanco del proceso y fondo del equipo por lo que se está disminuyendo el límite de detección que se alcanza con el método aplicado en la determinación de la actividad.



3.3.4.2. Curva de calibrado

La curva de calibrado, obtenida con los patrones de ^{63}Ni en la región de 0-40 keV, en las condiciones y geometría de contaje fijadas en el apartado 2.4.4.4. se muestra en la **Figura 37**.

Los datos obtenidos en la calibración quedan almacenados en la memoria del equipo. Cada vez que se prepara una serie de muestras, se realiza un control de calidad de la curva de calibrado utilizando un patrón de ^{63}Ni preparado con la misma geometría de contaje que las muestras.



Extinción	Eficiencia (%)	Extinción	Eficiencia (%)
120.00	51.03	245.53	68.92
144.49	55.75	285.62	72.44
165.96	59.34	326.75	74.16
187.68	62.71	390.17	75.64
206.62	64.99	413.57	76.12

Figura 37
Curva de calibrado del ⁶³Ni

3.3.5. Cálculo de la actividad de las muestras

La actividad beta débil correspondiente al ⁶³Ni de la muestra se calcula mediante la siguiente expresión:

$$A = \frac{(cpm_m - cpm_F)}{60 \times R_q \times E \times P}$$

siendo: cpm_m cuentas por minuto de la muestra.

cpm_F cuentas por minuto del fondo.

R_q rendimiento químico del proceso de separación del níquel, calculado según se indica en el apartado 3.3.2.1.2.

E eficiencia de conteo calculada a partir de la curva de calibrado obtenida en el apartado 3.3.4.2.

P alícuota en g o mL tomada para el análisis teniendo en cuenta las diferentes diluciones realizadas durante el proceso.

La actividad así calculada tiene como unidades Bq/g para las resinas gastadas de intercambio iónico y Bq/mL para los concentrados de evaporador.

Los resultados de ^{63}Ni de los análisis de distintas muestras procedentes de centrales nucleares se recogen en la **Tabla XXII**. Los análisis se realizan por duplicado reflejándose en la Tabla el valor medio de las medidas, así como el tanto por ciento de separación de los principales radionucleidos interferentes.

Tabla XXII
Resultados de los análisis de ^{63}Ni en resinas gastadas de intercambio iónico y concentrados de evaporador y factores de separación (%) de los principales radionucleidos interferentes
Resultados de resinas en Bq/g y concentrados en Bq/mL

Referencia	^{54}Mn	^{55}Fe	^{60}Co	^{65}Zn	^{134}Cs	^{137}Cs	^{63}Ni	2σ (%)
Resina 1	> 99.99	> 99.95	> 99.99	> 99.98	> 99.99	> 99.99	4.97×10^3	5
Resina 2	> 99.98	> 99.99	> 99.98	> 99.96	> 99.89	> 99.92	1.50×10^5	5
Resina 3	> 99.99	> 99.92	> 99.98	> 99.99	> 99.98	> 99.89	3.84×10^2	9
Concentrado 1	> 99.96	> 99.99	> 99.97	> 99.95	> 99.97	> 99.99	4.35×10^2	5
Concentrado 2	> 99.99	> 99.96	> 99.99	> 99.96	> 99.89	> 99.94	3.33×10^2	5
Concentrado 3	> 99.96	> 99.99	> 99.98	> 99.99	> 99.99	> 99.99	6.28×10^2	5

Los límites de detección obtenidos según el criterio de Currie son, 2.6×10^1 Bq/g para las resinas y 1.99×10^0 Bq/mL para los concentrados de evaporador, para un tiempo de contaje de 60 minutos, 2.4 mg de resina ó 0.032 mL de concentrado de evaporador y un rendimiento químico del 92% (resultado medio obtenido).

3.3.6. Comparación del método de separación utilizado con los existentes en la bibliografía

Los métodos de separación radioquímica encontrados en la bibliografía se basan principalmente en la precipitación con oximas. Algunos de ellos resultan largos y tediosos como consecuencia de la realización de sucesivas reprecipitaciones (32,33,35) y posterior purificación por intercambio iónico o extracción líquido-líquido. Además, como consecuencia del elevado número de etapas que se realiza, se produce una pérdida en el rendimiento químico, obteniéndose valores que oscilan entre 70-90%, mientras que los rendimientos químicos obtenidos en el método desarrollado en esta Memoria oscilan entre 88-98%.

Por otro lado, se debe resaltar que la mayoría de los métodos existentes en la bibliografía corresponden al análisis de ^{63}Ni en aguas, sedimentos y algas. En este tipo de muestras los radionucleidos interferentes y el propio radionucleido objeto de estudio están en bajas concentraciones. Esto implica que la metodología del análisis sea completamente distinta una de otra, tanto en lo que se refiere a la manipulación de las muestras, a la alícuota de muestra tomada para el análisis, como la actividad de los radionucleidos interferentes. Todo esto asimismo incide en la obtención de los límites de detección, siendo mayores en los análisis de muestras procedentes de centrales nucleares tal y como se ha indicado en el apartado 1.4.

Por lo que se refiere a los métodos de contaje, en alguno de los métodos descritos se utilizan contadores proporcionales (16, 34), equipos que, debido a la baja energía de emisión del ^{63}Ni , presentan muy bajas eficiencias de contaje (3-5%) para el ^{63}Ni si los comparamos con los obtenidos normalmente en este trabajo mediante centelleo líquido (70%).

Finalmente, si se realiza la comparación con los métodos encontrados en la

bibliografía para un tipo de muestras similar al analizado en esta Memoria (16, 20), sólo se puede indicar, debido a los pocos datos existentes en los trabajos publicados, que los límites de detección en igualdad de condiciones, y si se considera la alícuota tomada para el análisis, son mejores en el presente trabajo, al igual que los rendimientos químicos del proceso. Por otro lado el rendimiento químico en dichos trabajos se determina por absorción atómica, lo que resulta más problemático en cuanto a coste del equipo y a su instalación como consecuencia de la radiactividad de las muestras que se analizan. Por lo que se refiere a los factores de separación de los radionucleidos interferentes, no se puede realizar ninguna comparación, ya que no se presenta ningún dato en los trabajos existentes en la bibliografía, sin embargo hay que hacer notar los excelentes resultados obtenidos en esta Memoria, la mayoría >99.98%.

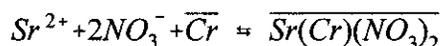
3.4. DETERMINACIÓN DE ^{90}Sr

3.4.1. Separación mediante cromatografía de extracción

Como es conocido, los éteres corona son poliéteres monocíclicos que contienen varias unidades $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ en forma de corona y que forman fuertes complejos con los elementos alcalinos o alcalinotérreos (121).

Los éteres corona tales como 15C5, 18C6 y 21C7 son relativamente solubles en agua. Si a estos compuestos se le añaden sustituyentes alquil, benzo o ciclohexano presentan una menor afinidad por el agua, lo que les hace más útiles en disoluciones acuosas sin reducir su capacidad complejante. W.F.Kinard y W.J. McDowell observaron, que la complejación es débil si el éter corona es demasiado pequeño porque el catión no puede entrar el plano de átomos de oxígeno donde la densidad de la carga es mayor; por otro lado, cuando el éter corona es demasiado grande la complejación es débil porque el catión no puede estar simultáneamente cerca de todos los átomos de oxígeno (122).

Para el estudio del estroncio en este apartado de la Memoria, se va a usar concretamente el 4,4'(5')-bis(t-butilciclohexano)-18-corona-6 al ser éste el éter más selectivo para determinar la concentración de estroncio presente en las muestras. La reacción que se produce con este compuesto es la siguiente:



donde $\overline{\text{Cr}}$ simboliza el éter corona empleado.

A pesar de la alta selectividad de este compuesto, todas las reacciones de complejación ión metálico-ligando orgánico están sujetas a interferencias debido a la

competencia de iones. Así por ejemplo, la selectividad para el estroncio en este compuesto viene dada en parte por la similitud entre el diámetro iónico del estroncio y el tamaño de la cavidad del éter corona (2.6-3.2Å). Sin embargo, otros cationes, principalmente K^+ y Ba^{2+} tienen diámetros (Tabla XXIII) que podrían ajustarse a la cavidad y por tanto reducir la extracción del estroncio.

Tabla XXIII
Diámetros de distintos elementos alcalinos y alcalinotérreos

Ión	Diámetro (Å)
Sr^{2+}	2.26
Ba^{2+}	2.70
K^+	2.66
Rb^+	2.96
Cs^+	3.38

Además, cualquier especie que reduzca la concentración del extractante (éter corona) disponible para reaccionar con el Sr^{2+} , reducirá el coeficiente de distribución del ión metálico.

Por otro lado la presencia de aniones en la disolución que puedan formar complejos con el ión metálico objeto de estudio reduciría también el coeficiente de distribución del ión metálico.

Por todo lo expuesto y dada la complejidad en cuanto a diversidad de radionucleidos presentes en las muestras objeto de estudio, en esta parte de la Memoria se estudia la influencia de distintas variables en la optimización del proceso para la eliminación de interferencias en el mismo.

3.4.1.1. Portador de estroncio añadido a la alícuota inicial

Se utiliza como disolución de ensayo una alícuota de agua destilada, a la que se añaden cantidades variables de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, oscilando la concentración de Sr^{+2} entre 0.5 y 20 mg. En la disolución obtenida se realiza el procedimiento descrito en el apartado 2.4.5.1. utilizando HNO_3 3M para fijar el estroncio a la columna.

El contenido de Sr^{+2} se analiza mediante absorción atómica.

La cantidad óptima de portador de estroncio que hay que añadir a la disolución en la cual se realiza el proceso de separación radioquímica viene dada por la cantidad de portador que se recupera al final del proceso. Es decir, se trata de determinar los rendimientos químicos obtenidos según la concentración de Sr^{2+} añadido. Los valores medios de los rendimientos químicos obtenidos se muestran en la **Tabla XXIV**.

Tabla XXIV
Valores medios de los rendimientos químicos obtenidos en la adición de portador

Portador Sr^{2+} (mg)	Rendimiento químico (%)
20	24
10	38
4	80
0.5	90

De estos resultados se observa que el mejor rendimiento químico lo da la menor cantidad de portador, es decir 0.5 mg de Sr^{2+} . Sin embargo, cuando se emplean estas cantidades tan pequeñas de portador, la determinación del rendimiento químico de forma precisa se debe hacer por absorción atómica, opción que se desecha dada la naturaleza radiactiva de las muestras que se analizan, lo que lleva consigo la necesidad de disponer

de un equipo de absorción atómica en una instalación radiactiva con el consiguiente coste y problemas relacionados con la seguridad.

Por consiguiente, y debido a que el rendimiento químico obtenido es elevado, se considera como idónea la adición de 4 mg de Sr^{2+} . Con esta cantidad añadida el rendimiento químico se puede calcular sin problemas por gravimetría del $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ formado en el proceso.

3.4.1.2. Métodos para la determinación del rendimiento químico

La determinación del rendimiento químico del proceso se puede realizar con cuatro métodos distintos:

A. Adición de ^{85}Sr como trazador determinando posteriormente su actividad mediante un detector de Ge-Li.

El rendimiento químico vendría dado por la relación entre la actividad de ^{85}Sr determinada en el eluido final y la actividad del ^{85}Sr inicial añadido como trazador.

B. Absorción atómica.

C. Adición de ^{90}Sr como patrón interno.

Este procedimiento lleva implícito la realización del análisis de las muestras por cuadruplicado, añadiéndose patrón de ^{90}Sr a dos de las muestras. El rendimiento químico se determina por diferencia de las desintegraciones obtenidas en las alícuotas a las que se le añade el patrón y las desintegraciones obtenidas en las alícuotas sin patrón. Dichas desintegraciones se obtienen mediante el contaje de las alícuotas en el espectrómetro de centelleo en fase líquida.

D. Determinación gravimétrica del Sr(NO₃)₂ formado en la etapa final del proceso.

El rendimiento químico se determina por la relación del Sr(NO₃)₂ añadido como portador y el Sr(NO₃)₂ formado en la etapa final del proceso.

En esta Memoria, de estos cuatro posibles métodos se han estudiado dos. El primer método se descarta desde un principio dado que al realizar el análisis de este radionucleido mediante centelleo en fase líquida, el ⁸⁵Sr que es un emisor β-γ interferiría en el conteo y aunque dicho radionucleido tiene un corto período de semidesintegración (T_{1/2} = 64 días), sería necesario esperar unos 30 días para evitar la interferencia del ⁸⁵Sr en el conteo del ^{89/90}Sr. Por otro lado el procedimiento se encarecería en gran medida como consecuencia del elevado coste de los patrones de radionucleidos de corto período de semidesintegración.

Por lo que se refiere al método de absorción atómica se ha descartado según se ha puesto de manifiesto en el apartado 3.4.1.1., por razones de coste y seguridad.

En cuanto a los otros dos métodos, se comparan los resultados obtenidos en cuatro disoluciones procedentes de la destrucción de resinas gastadas de intercambio iónico. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla XXV**.

Tabla XXV
Rendimientos químicos del procedimiento de separación del ^{89/90}Sr
Resultados expresados en %

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Patrón interno	62.0	73.2	85.0	79.2
Medida Gravimétrica	59.5	71.0	82.6	76.5

Estos resultados muestran que los rendimientos químicos, obtenidos tanto por medida gravimétrica como por adición de un patrón interno de ^{90}Sr , son prácticamente concordantes oscilando entre 59.5 y 83%. Como consecuencia, y dada su concordancia, se considera la medida gravimétrica como el procedimiento más ventajoso en cuanto a rapidez y coste del análisis y facilidad en el cálculo.

3.4.1.3. Concentración de ácido nítrico utilizado en la extracción del ^{90}Sr y determinación del número de lavados a realizar

Se utiliza como disolución de ensayo una disolución patrón que contiene los principales radionucleidos beta-gamma que se pueden encontrar en las resinas de intercambio iónico y concentrados de evaporador procedentes de las centrales nucleares. Además se añaden dos radionucleidos que no se encuentran en este tipo de residuos: ^{85}Sr e ^{88}Y . El ^{85}Sr se añade para determinar de manera rápida las pérdidas de estroncio que tienen lugar a lo largo de todo el proceso y por consiguiente el rendimiento químico del mismo. El ^{88}Y tiene la función de cuantificar la separación del hijo del estroncio.

Las actividades de los diversos radionucleidos presentes en dicha disolución se muestran en la **Tabla XXVI**:

Tabla XXVI
Actividades de los emisores beta-gamma en la disolución patrón

RADIONUCLEIDOS β - γ	ACTIVIDAD (Bq)
⁵⁴ Mn	1.14x10 ⁴
⁵⁸ Co	5.06x10 ²
⁶⁰ Co	6.52x10 ⁴
⁶⁵ Zn	2.98x10 ⁴
⁸⁵ Sr	2.99x10 ²
⁸⁸ Y	8.55x10 ²
¹³⁴ Cs	2.46x10 ³
¹³⁷ Cs	2.46x10 ³

Por otro lado se preparan distintas disoluciones conteniendo emisores de radiación beta (Tabla XXVII):

Tabla XXVII
Actividades de los emisores de radiación beta presentes en la disolución patrón

RADIONUCLEIDOS β	ACTIVIDAD (Bq)
⁵⁵ Fe	1.22x10 ³
⁶³ Ni	2.32x10 ³
²⁴¹ Pu	2.36x10 ²

En dichas disoluciones se realiza el procedimiento descrito en el apartado 2.4.5.1. utilizándose distintos medios para la extracción del estroncio y lavados de los radionucleidos interferentes:

- a) Extracción con HNO₃ 3M y lavados con HNO₃ 3M.
- b) Extracción con HNO₃ 8M y lavados con HNO₃ 8M.

c) Extracción con HNO_3 8M- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.5M y lavados con HNO_3 8M.

d) Extracción con HNO_3 8M- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.5M y lavados con HNO_3 8M-ácido oxálico 0.5M .

Las distintas etapas de extracción, lavado y elución del estroncio se controlan mediante la técnica de espectrometría gamma con detector de Ge-Li en las mezclas de emisores beta-gamma y mediante centelleo en fase líquida en las disoluciones que contenían únicamente emisores de radiación beta.

A. Extracción con HNO_3 3M y lavados con HNO_3 3M.

Los resultados obtenidos en la extracción del estroncio y en los lavados realizados para la eliminación de radionucleidos interferentes con HNO_3 3M se muestran en la **Tabla XXVIII**.

Tabla XXVIII
Resultados de espectrometría gamma en lavados y eluido final
(Resultados en Bq)

Etapa	^{54}Mn	^{58}Co	^{60}Co	^{65}Zn	^{85}Sr	^{88}Y	^{134}Cs	^{137}Cs
Inicial	1.14×10^4	5.06×10^2	6.52×10^4	2.98×10^4	2.99×10^2	8.55×10^2	2.46×10^3	3.24×10^3
Carga	8.42×10^3	3.90×10^2	4.89×10^4	2.09×10^4	$< 1.4 \times 10^0$	6.84×10^2	1.84×10^3	2.40×10^3
Lav-1	1.76×10^3	6.99×10^1	1.06×10^4	4.58×10^3	3.10×10^0	1.32×10^2	4.23×10^2	5.24×10^2
Lav-2	6.73×10^1	3.61×10^0	3.99×10^2	1.69×10^2	2.56×10^0	5.05×10^0	1.64×10^1	2.10×10^0
Lav-3	3.85×10^0	$< 1.0 \times 10^0$	2.56×10^1	1.18×10^1	6.10×10^0	$< 1.5 \times 10^0$	$< 1.2 \times 10^0$	$< 1.7 \times 10^0$
Lav-4	1.61×10^0	$< 7.7 \times 10^{-1}$	6.40×10^0	2.78×10^0	3.60×10^0	$< 1.5 \times 10^0$	$< 1.2 \times 10^0$	$< 1.7 \times 10^0$
Lav-5	1.01×10^0	$< 7.1 \times 10^{-1}$	2.73×10^0	$< 2.7 \times 10^0$	2.90×10^0	$< 1.5 \times 10^0$	$< 1.1 \times 10^0$	$< 1.7 \times 10^0$
Lav-6	$< 9.6 \times 10^{-1}$	$< 7.6 \times 10^{-1}$	2.00×10^0	$< 2.5 \times 10^0$	3.10×10^0	$< 1.5 \times 10^0$	$< 1.8 \times 10^0$	$< 1.7 \times 10^0$
Lav-7	$< 9.5 \times 10^{-1}$	$< 7.0 \times 10^{-1}$	1.86×10^0	$< 2.5 \times 10^0$	2.50×10^0	$< 1.5 \times 10^0$	$< 1.8 \times 10^0$	$< 1.7 \times 10^0$
Eluido	$< 9.4 \times 10^{-1}$	$< 7.4 \times 10^{-1}$	1.97×10^0	$< 2.5 \times 10^0$	2.45×10^2	$< 1.5 \times 10^0$	2.18×10^1	3.46×10^1
%Sep. ¹	> 99.99	> 99.85	99.997	> 99.99	-	> 99.82	99.11	98.93
Rq ²	-	-	-	-	82	-	-	-

¹Separación calculada de la relación de actividades entre el eluido y la disolución inicial; hay que hacer notar que la mayoría de la actividad se elimina durante la etapa de carga.

²Rq = rendimiento químico.

De los resultados de esta tabla se deduce que como consecuencia de la presencia de ^{134}Cs y ^{137}Cs en el eluido final la medida de $^{89/90}\text{Sr}$ mediante centelleo líquido estaría afectada por un gran error, al presentar el cesio un espectro situado en la misma región de trabajo que el estroncio.

B. Extracción con HNO₃ 8M y lavados con HNO₃ 8M.

Como consecuencia de los problemas que surgen al utilizar HNO₃ 3M en la extracción y en los lavados, se intenta extraer el estroncio y eliminar los interferentes utilizando un medio más concentrado, siendo éste HNO₃ 8M. Al extraer el estroncio con HNO₃ 8M se obtiene un menor rendimiento químico del estroncio (65%) pero se observa una descontaminación mayor del ¹³⁴Cs y ¹³⁷Cs. El porcentaje de separación es >99.9%, es decir, un 1% más que cuando se utiliza HNO₃ 3M, porcentaje que resulta elevado si se consideran las altas actividades de partida. De esta forma se puede medir sin problemas el estroncio radiactivo mediante centelleo en fase líquida.

C. Extracción con HNO₃ 8M-Al(NO₃)₃ 0.5M y lavados con HNO₃ 8M.

En el proceso anterior, al cambiar la acidez del medio se ha perdido bastante estroncio, por lo tanto y para intentar recuperar el porcentaje del rendimiento químico perdido, se extrae el estroncio con HNO₃ 8M-Al(NO₃)₃ 0.5M, realizándose los lavados para la eliminación de los radionucleidos interferentes con HNO₃ 8M. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla XXIX**.

Tabla XXIX
Resultados de espectrometría gamma en lavados y eluido final
(Resultados en Bq)

Etapa	⁵⁴ Mn	⁵⁸ Co	⁶⁰ Co	⁶⁵ Zn	⁸⁵ Sr	⁸⁸ Y	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs
Inicial	1.14x10 ⁴	5.06x10 ²	6.52x10 ⁴	2.98x10 ⁴	2.99x10 ²	8.55x10 ²	2.46x10 ³	3.24x10 ³
Carga	8.09x10 ³	3.95x10 ²	5.15x10 ⁴	2.30x10 ⁴	<1.2x10 ⁴	5.90x10 ²	1.92x10 ³	2.55x10 ³
Lav-1	1.74x10 ³	7.13x10 ¹	1.07x10 ⁴	4.53x10 ³	1.50x10 ⁰	1.28x10 ²	4.14x10 ²	5.13x10 ²
Lav-2	6.66x10 ¹	3.68x10 ⁰	4.01x10 ²	1.67x10 ²	3.10x10 ⁰	4.89x10 ⁰	1.60x10 ¹	2.00x10 ⁰
Lav-3	3.78x10 ⁰	<1.2x10 ⁰	2.58x10 ¹	1.17x10 ¹	3.40x10 ⁰	<1.5x10 ⁰	<1.2x10 ⁰	<1.6x10 ⁰
Lav-4	1.58x10 ⁰	<7.1x10 ⁻¹	6.42x10 ⁰	2.70x10 ⁰	3.10x10 ⁰	<1.5x10 ⁰	<1.1x10 ⁰	<1.7x10 ⁰
Lav-5	9.99x10 ⁻¹	<7.6x10 ⁻¹	2.78x10 ⁰	<2.5x10 ⁰	4.85x10 ⁰	<1.5x10 ⁰	<8.6x10 ⁻¹	<1.7x10 ⁰
Lav-6	<9.6x10 ⁻¹	<7.1x10 ⁻¹	2.02x10 ⁰	<2.5x10 ⁰	6.69x10 ⁰	<1.5x10 ⁰	<8.7x10 ⁻¹	<1.7x10 ⁰
Lav-7	<9.5x10 ⁻¹	<7.4x10 ⁻¹	1.86x10 ⁰	<2.5x10 ⁰	8.96x10 ⁰	<1.5x10 ⁰	<8.6x10 ⁻¹	<1.7x10 ⁰
Eluido	<9.4x10 ⁻¹	<7.0x10 ⁻¹	2.01x10 ⁰	<2.5x10 ⁰	2.39x10 ²	<1.5x10 ⁰	<8.6x10 ⁻¹	<1.7x10 ⁰
%Sep.¹	>99.99	>99.86	99.997	>99.99	-	>99.82	>99.96	>99.95
Rq²	-	-	-	-	80	-	-	-

¹Separación calculada de la relación de actividades entre el eluido y la disolución inicial; hay que hacer notar que la mayoría de la actividad se elimina durante la etapa de carga.

²Rq = rendimiento químico.

La misión del Al(NO₃)₃ 0.5M sería retener con más fuerza el estroncio, de hecho esto se comprueba en la **Tabla XXIX** ya que no más del 5% se eluye cuando han pasado 35 mL (Lav-5) de las disoluciones de lavado por las columnas. Cuando no se utiliza Al(NO₃)₃ 0.5M, el porcentaje aumenta a un 20%. Por todo ello, se considera muy importante la presencia del Al(NO₃)₃ 0.5M porque debido a la cantidad de radionucleidos interferentes principalmente Co y Cs se necesitan varias etapas de lavado después de la carga. La fuerte retención del estroncio asegura que la columna puede

lavarse suficientemente para eliminar los interferentes sin una pérdida excesiva de estroncio.

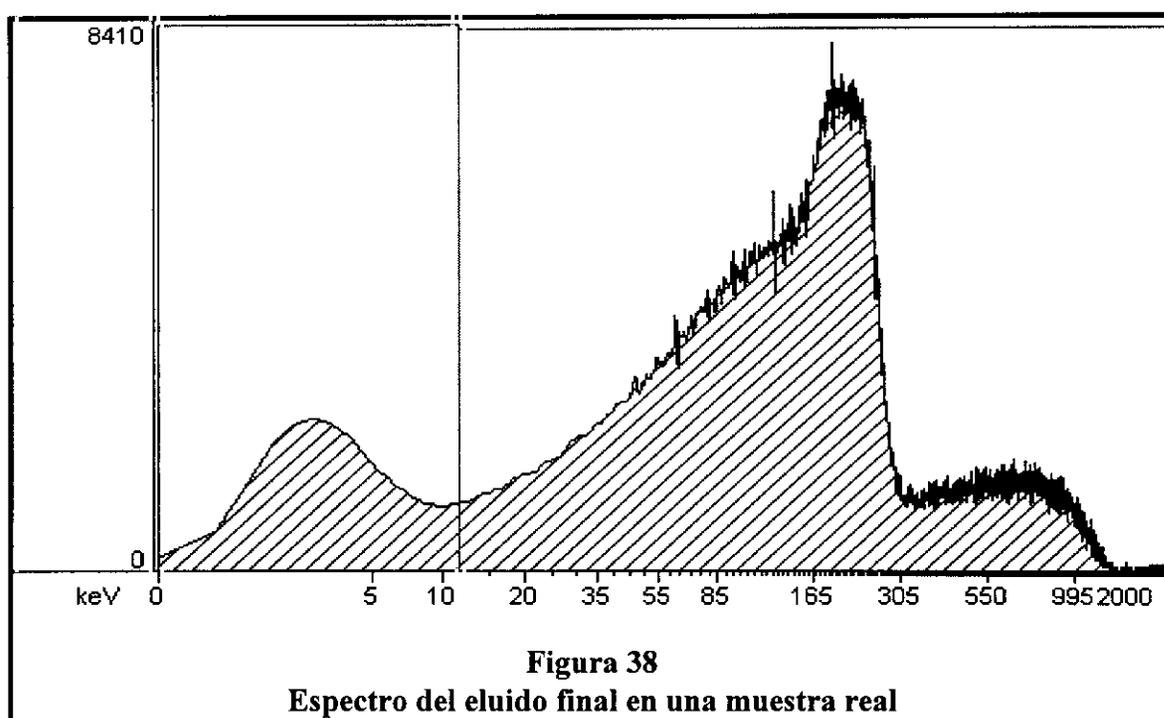
Por lo expuesto hasta este punto, se considera que el medio y la concentración óptima de trabajo es HNO_3 8M- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.5M.

Una vez fijado el medio y la concentración se estudió en dicho medio el comportamiento de los emisores beta puros que presentan una mayor actividad en el tipo de muestras que se analiza en esta Memoria. La actividad de las muestras que se prepararon para hacer este estudio están en el orden que normalmente se presentan en las muestras reales. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla XXX**.

Tabla XXX
Resultados de centelleo líquido en lavados y eluido final
(Resultados en Bq)

Referencia	^{55}Fe	^{63}Ni	^{241}Pu
Inicial	1.22×10^3	2.32×10^3	2.36×10^2
Carga	9.99×10^2	2.23×10^3	$< 5.0 \times 10^{-1}$
Lavado 1	1.74×10^1	3.91×10^1	$< 5.0 \times 10^{-1}$
Lavado 2	2.47×10^0	5.25×10^0	7.43×10^0
Lavado 3	3.33×10^{-1}	7.50×10^{-1}	6.34×10^1
Lavado 4	$< 8.33 \times 10^{-2}$	$< 2.00 \times 10^{-1}$	1.18×10^2
Lavado 5	$< 8.33 \times 10^{-2}$	$< 2.00 \times 10^{-1}$	8.30×10^0
Lavado 6	$< 8.33 \times 10^{-2}$	$< 2.00 \times 10^{-1}$	1.33×10^0
Lavado 7	$< 8.33 \times 10^{-2}$	$< 2.00 \times 10^{-1}$	1.17×10^0
Eluido	$< 8.33 \times 10^{-2}$	$< 2.00 \times 10^{-1}$	3.30×10^1
%Separación	> 99.99	> 99.99	86.02

De los resultados que se muestran en la Tabla XXX se deduce que el ^{241}Pu es una importante interferencia. En la Figura 38 se muestra el espectro del eluido obtenido al hacer la separación en una muestra que contiene ^{241}Pu y ^{90}Sr . Como se puede observar la interferencia no es en sí por el ^{241}Pu presente, el cual se podría eliminar ajustando la región manualmente para quitarle la incidencia en el ^{90}Sr , sino por los distintos isótopos emisores alfa del plutonio que siempre acompañan al ^{241}Pu .



D. Extracción con HNO_3 8M- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.5M y lavados con HNO_3 8M-ácido oxálico 0.5M.

Como consecuencia de la contaminación de ^{241}Pu y con el fin de eliminarla se realizan los lavados 2, 3 y 4 con una mezcla de HNO_3 8M-ácido oxálico. De esta manera el plutonio se complejaría con el ácido oxálico no quedando retenido en la columna.

En estas condiciones se estudió el comportamiento de los emisores gamma, no observándose ninguna diferencia con los resultados expuestos en el punto C de este

apartado, asimismo no existe ninguna influencia con relación al rendimiento químico del estroncio.

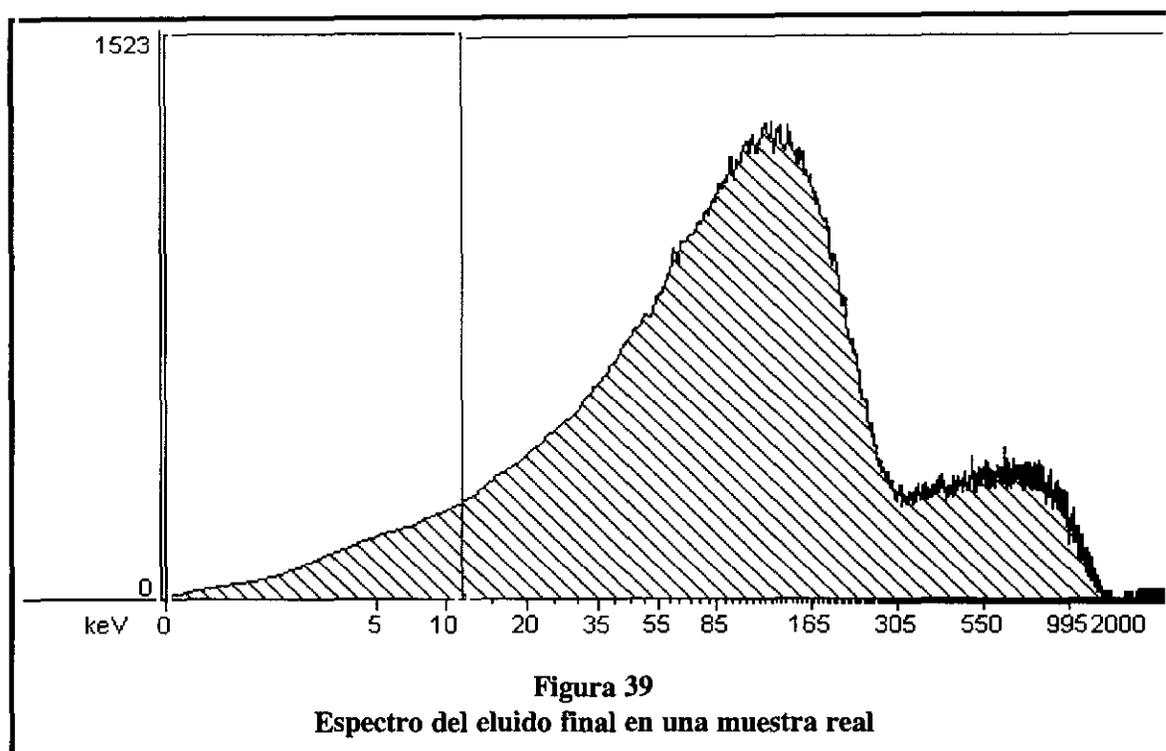
Los resultados obtenidos con las diferentes disoluciones de emisores de radiación beta se muestran en la **Tabla XXXI**:

Tabla XXXI
Resultados de centelleo líquido en lavados y eluido final
(Resultados en Bq)

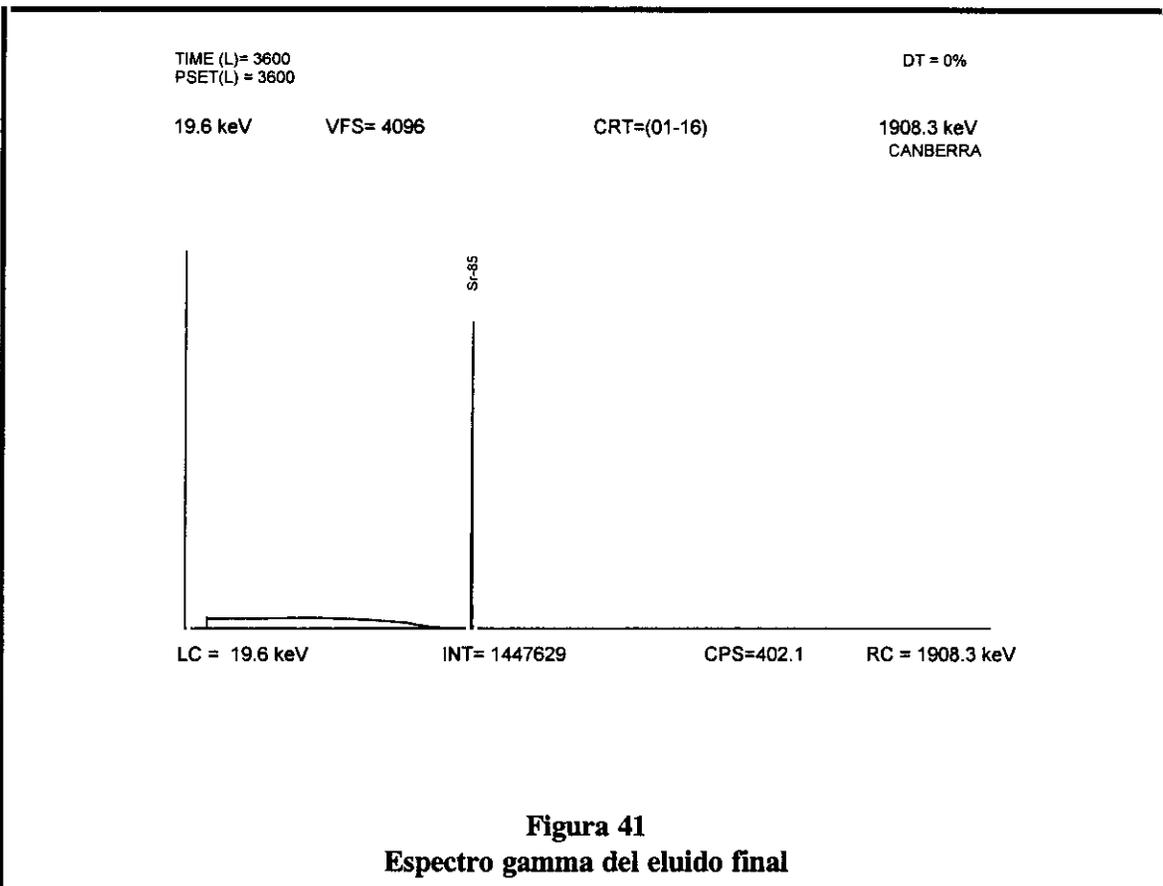
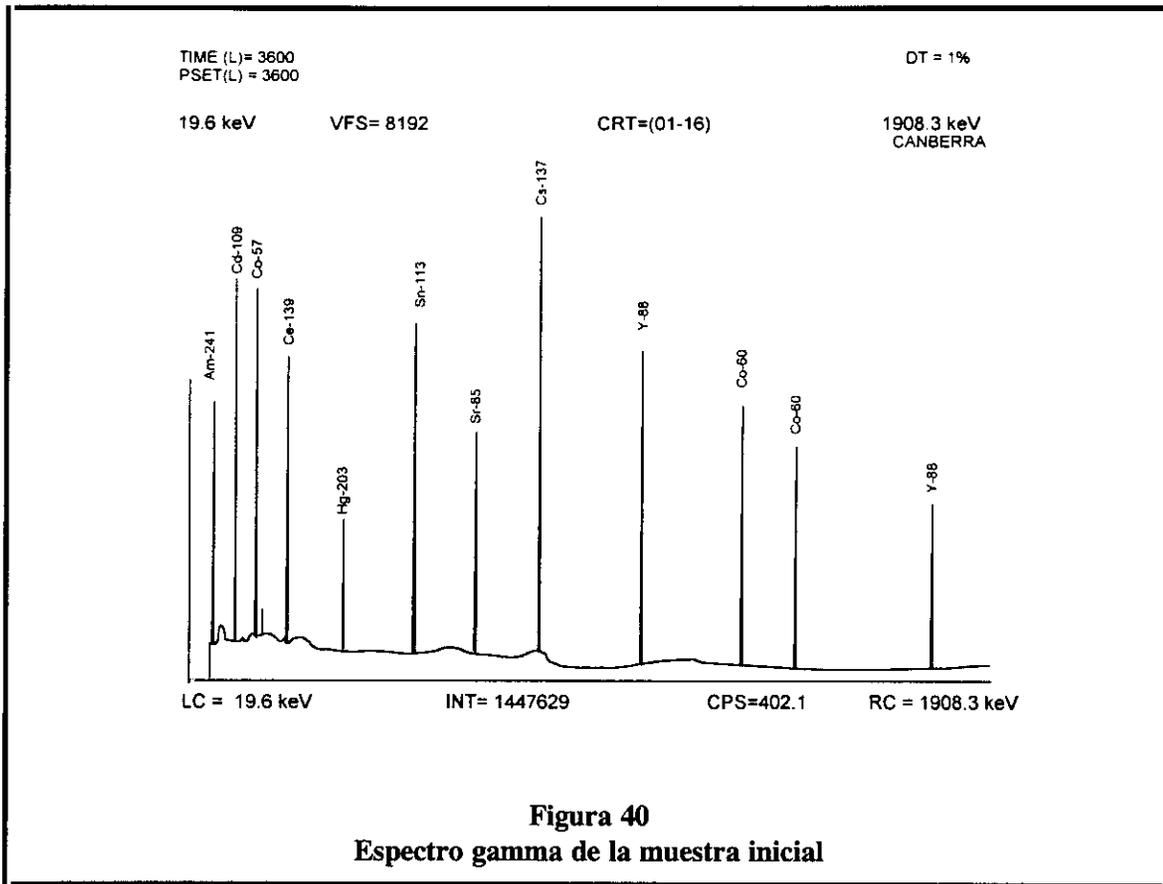
Referencia	⁵⁵ Fe	⁶³ Ni	²⁴¹ Pu
Inicial	1.22x10 ³	2.32x10 ³	2.36x10 ²
Carga	9.26x10 ²	2.03x10 ³	<3.3x10 ⁻¹
Lavado 1	1.28x10 ¹	2.15x10 ¹	<3.3x10 ⁻¹
Lavado 2	8.03x10 ⁰	7.57x10 ⁰	1.46x10 ²
Lavado 3	<7.05x10 ⁰	<6.80x10 ⁰	7.85x10 ¹
Lavado 4	<7.05x10 ⁰	<6.80x10 ⁰	9.20x10 ⁰
Lavado 5	<7.05x10 ⁰	<6.80x10 ⁰	<5.00x10 ⁻¹
Lavado 6	<7.05x10 ⁰	<6.80x10 ⁰	<5.00x10 ⁻¹
Lavado 7	<7.05x10 ⁰	<6.80x10 ⁰	<5.00x10 ⁻¹
Eluido	<7.05x10 ⁰	<6.80x10 ⁰	<5.00x10 ⁻¹
%Separación	>99.42	>99.71	>99.79

En este caso se observa cómo prácticamente la totalidad del plutonio es eliminado en los dos primeros lavados con HNO₃ 8M-ácido oxálico 0.5M, consiguiéndose una total descontaminación del ²⁴¹Pu y por consiguiente sus otros isótopos emisores alfa en el eluido final.

En la **Figura 39** se expone el espectro de la misma muestra que la correspondiente a la **Figura 38** una vez realizados los lavados con HNO_3 8M-ácido oxálico 0.5M.



Por lo que se refiere al número de lavados a realizar, la efectividad de éstos se puede observar en las **Tablas XXIX a XXXI** y de los resultados obtenidos se considera necesario realizar cinco lavados para una buena descontaminación de las muestras. De esta forma, todos los radionucleidos ensayados, excepto el ^{60}Co , se encuentran por debajo del límite de detección. La concentración de ^{60}Co es insignificante en este punto, permaneciendo constante a partir de este lavado. Los espectros gamma de las **Figuras 40** y **41** confirman la efectividad de los distintos lavados realizados, obteniéndose un espectro del eluido final libre de radionucleidos interferentes, con la única presencia de ^{85}Sr , cuya separación es efectiva y presenta una total descontaminación en el eluido final.



Los resultados obtenidos en el análisis de las muestras procedentes de la mineralización de resinas de intercambio iónico y concentrados de evaporador como se indica en el apartado 2.4.5.1 aparecen en la **Tabla XXXII**.

Tabla XXXII
Selectividad del procedimiento de separación del $^{89/90}\text{Sr}$

Radionucleido	Resina 1 (%Sep. ¹)	Resina 2 (%Sep. ¹)	Concentrado 1 (%Sep. ¹)	Concentrado 2 (%Sep. ¹)
^{54}Mn	> 99.977	> 99.961	> 89.345	> 89.563
^{57}Co	-	> 99.558	-	-
^{58}Co	> 99.927	> 99.986	-	-
^{60}Co	> 99.996	> 99.988	> 99.152	> 99.166
^{65}Zn	-	-	-	> 87.483
^{125}Sb	-	98.028	-	-
^{134}Cs	> 99.964	> 99.983	> 98.730	> 99.220
^{137}Cs	> 99.974	99.986	> 99.979	> 99.989
^{241}Pu	> 99.851	> 99.930	-	> 99.783

¹Separación calculada de la relación de actividades en el eluido y en la disolución inicial.

De esta forma se confirman los resultados obtenidos con la disolución patrón.

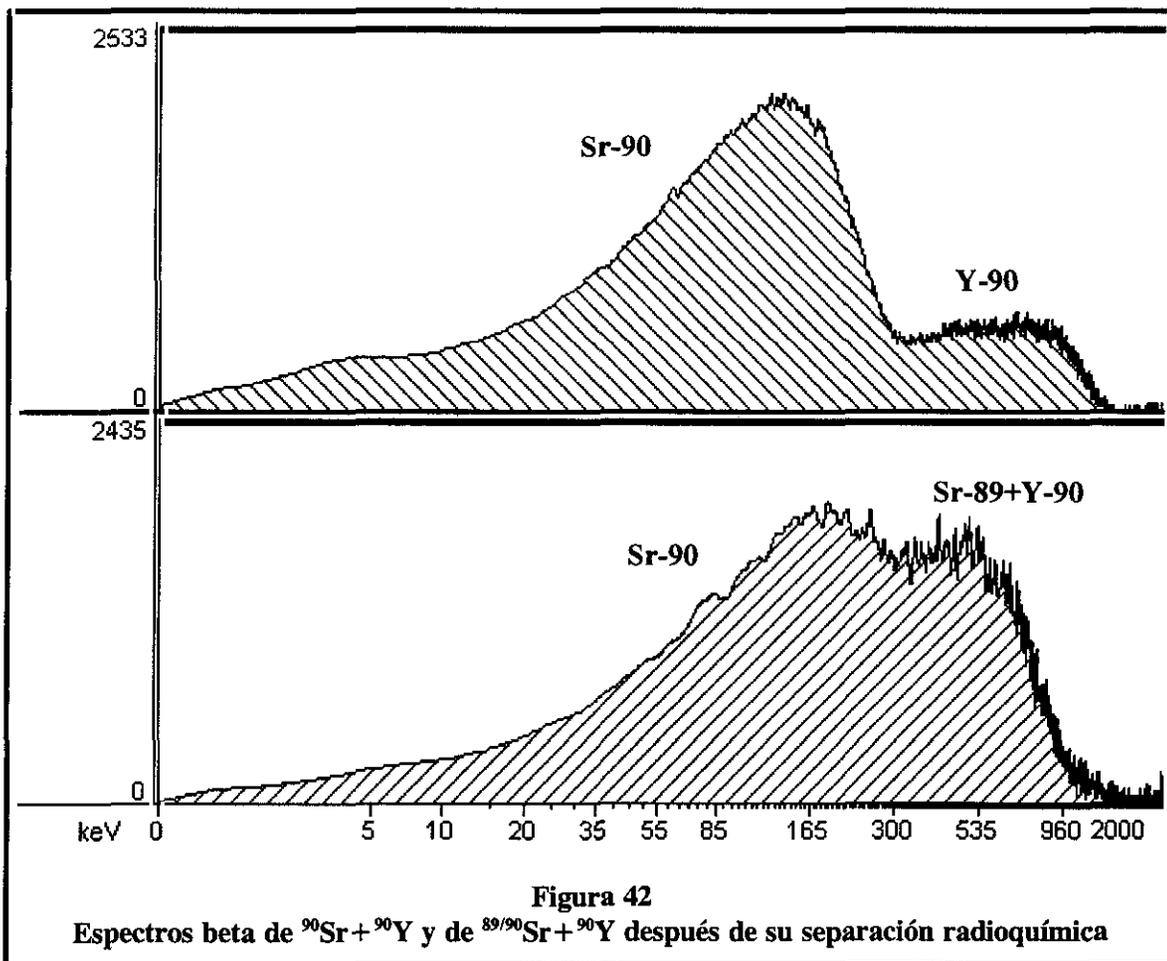
3.4.2. Cálculos para la determinación de la actividad

Una vez aislado el estroncio radiactivo se debe analizar su actividad. Para este análisis se utiliza como se ha indicado en el apartado 2.4.5.2. un espectrómetro de centelleo en fase líquida.

En las muestras procedentes de las centrales nucleares pueden encontrarse dos isótopos del estroncio, el ^{89}Sr y el ^{90}Sr . Por otro lado, una vez aislado el estroncio,

incluso de su hijo el ytrio, éste comienza a crecer inmediatamente por lo que en la disolución que queremos analizar tendremos $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Estos tres emisores beta puros originan unos espectros continuos que se solapan por lo que resulta muy difícil calcular la actividad.

En la **Figura 42** se muestran dos espectros correspondientes a muestras reales una vez realizado el proceso de separación radioquímica, en uno se observa el espectro correspondiente al ^{90}Sr más el ^{90}Y que ha crecido desde la separación hasta el contaje y en el otro espectro se observan el ^{90}Sr , ^{89}Sr e ^{90}Y .



En esta Memoria se han aplicado dos métodos de cálculo, determinándose finalmente cuál es el más aconsejable según la relación de actividades de $^{89/90}\text{Sr}$ que presenten las muestras que se analizan.

A. Método de medida en dos etapas

Para la realización de las medidas se establece, en función de la energía de la radiación emitida por el $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ en equilibrio, la región de conteo entre 4.0-2000.0 keV. La región se considera a partir de 4.0 keV para evitar el conteo anómalo causado por las deformaciones que se pueden producir en el espectro, como consecuencia de la posible adsorción del estroncio en el vial. Por otro lado la eficiencia de conteo para $^{89/90}\text{Sr}$ e ^{90}Y permanece constante en los valores de extinción en los que normalmente se trabaja, siendo su valor prácticamente del 100%. Sin embargo, y como consecuencia de que la región de conteo no se ha fijado a lo largo de todo el espectro dicha eficiencia disminuirá siendo necesario calcularlo en esas condiciones. Para ello se realiza la medida de los patrones preparados como se ha indicado en el apartado 2.4.5.2. en la región fijada (4.0-2000.0 keV). La eficiencia de conteo obtenido con los diferentes patrones preparados tiene un valor prácticamente constante, siendo éste aproximadamente de un 96%.

Para calcular la actividad del ^{90}Sr y ^{89}Sr simultáneamente se realizan dos medidas, una inmediatamente después de efectuar la separación radioquímica y la otra transcurridos ocho días después de la separación.

Finalmente, la actividad se calcula mediante la siguiente expresión:

$$A_{90\text{Sr}} = \frac{E_{90\text{Sr}}}{60 \times P \times R_g}$$

$$A_{89\text{Sr}} = \frac{E_{89\text{Sr}}}{60 \times P \times R_q}$$

donde:

R_q es el rendimiento químico calculado según se indica en el apartado 3.4.1.3.

P alícuota (g o mL) tomada para el análisis teniendo en cuenta las diferentes diluciones realizadas durante el proceso.

$D_{90\text{Sr}}$ y $D_{89\text{Sr}}$ son las desintegraciones por minuto (dpm) del ^{90}Sr y ^{89}Sr respectivamente y se calculan según el siguiente sistema de ecuaciones formado por los resultados de las dos medidas:

$$\text{cpm}(t_1) = D_{90\text{Sr}} E_{90\text{Sr}} + D_{90\text{Sr}} (1 - e^{-\lambda t_1}) E_{90\text{Y}} + D_{89\text{Sr}} E_{89\text{Sr}}$$

$$\text{cpm}(t_2) = D_{90\text{Sr}} E_{90\text{Sr}} + D_{90\text{Sr}} (1 - e^{-\lambda t_2}) E_{90\text{Y}} + D_{89\text{Sr}} E_{89\text{Sr}} e^{-\lambda_{89\text{Sr}}(t_2 - t_1)}$$

donde:

$E_{90\text{Sr}} = E_{90\text{Y}} = E_{89\text{Sr}} = 0.96$ son las eficiencias de contaje para ^{90}Sr , ^{90}Y y ^{89}Sr .

$\text{cpm}(t_1)$ cuentas por minuto de la muestra problema, descontado el fondo, transcurridas t_1 horas después de la separación radioquímica.

$\text{cpm}(t_2)$ cuentas por minuto de la muestra problema, descontado el fondo, transcurridas t_2 horas después de la separación radioquímica.

t_1 horas transcurridas desde la separación radioquímica hasta el primer contaje beta por centelleo líquido.

t_2 horas transcurridas desde la separación radioquímica hasta el segundo contaje beta por centelleo líquido.

$$\lambda = 0.0108 \text{ horas}^{-1}$$

$$\lambda_{^{89}\text{Sr}} = 5.55 \times 10^{-4} \text{ horas}^{-1}$$

La actividad así calculada tiene como unidades Bq/g para las resinas de intercambio iónico y Bq/mL para los concentrados de evaporador.

B. Método de interpolación-descomposición espectral

Los espectrómetros de centelleo líquido actuales hacen posible la adquisición numérica de los espectros, por lo que las posibilidades de análisis tanto cualitativo como cuantitativo se ven incrementadas considerablemente respecto a los antiguos contadores de centelleo líquido. La información contenida en el espectro de altura de impulsos puede ser de gran utilidad. Desde el punto de vista cualitativo, es fácil comprobar la naturaleza de un radionucleido dado únicamente a partir de su forma característica. Desde el punto de vista cuantitativo, es factible la utilización de procedimientos de análisis espectral para separar mezclas complejas de radionucleidos. En esta línea se ha desarrollado por parte de Grau Carles y Grau Malonda (patente española P8903300) un nuevo procedimiento de descomposición espectral que permite obtener de forma inmediata la actividad de cada uno de los componentes presentes en una mezcla. La ventaja fundamental de la aplicación de este método para el análisis de mezclas radiactivas está en la posibilidad de poder detectar cualquier tipo de radiación, tanto alfa, beta como gamma; por lo que el procedimiento puede considerarse general en el caso de que se desee aplicar a mezclas de radionucleidos.

El método de interpolación-descomposición espectral se ha aplicado a multitud de mezclas diferentes con excelentes resultados: $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y} + ^{89}\text{Sr}$ (40), $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y} + ^{204}\text{Tl} + ^{45}\text{Ca} + ^{35}\text{S}$ (123), $^{14}\text{C} + ^{35}\text{S}$ (124), $^{234}\text{Th} + ^{234\text{m}}\text{Pa} + ^{230}\text{Th}$ (125), $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y} + ^{241}\text{Am}$ (126); incluso el programa se encuentra disponible en la biblioteca de programas de Computer Physics Communication (127). Sin embargo, su aplicación a

muestras reales de residuos radiactivos no se había realizado hasta el momento, y las conclusiones de este trabajo se indican como novedad en la presente memoria.

En esencia, el método consta de las siguientes etapas:

- a) Ajuste espectral de un conjunto de muestra componente con diferente extinción (tSIE). Con ello se pretende convertir el espectro en una función matemática cuya manipulación es mucho más simple.
- b) Búsqueda del espectro componente para el valor de tSIE de la mezcla. Empleando diversas transformaciones matemáticas es posible encontrar la forma del espectro para el tSIE de la mezcla.
- c) Cálculo de la proporción de cada componente. Mediante mínimos cuadrados se pueden obtener la proporción para cada componente de tal forma que se reproduzca el espectro mezcla.

3.4.3. Comparación de los métodos de medida en dos etapas y descomposición espectral

Los métodos de cálculo desarrollados se aplicaron a mezclas de patrones de ^{89}Sr y ^{90}Sr preparadas en el laboratorio, obteniéndose los resultados que se muestran en la **Tabla XXXIII**:

Tabla XXXIII
Actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr calculada mediante el método de medida en dos etapas A) y el
método de interpolación- descomposición espectral (B)
Resultados en Bq/mL

Referencia	$A_{\text{real}}^{89}\text{Sr}$	$A_{\text{calculada}}^{89}\text{Sr}$	Discrepancia (%)	$A_{\text{real}}^{89}\text{Sr}$	$A_{\text{calculada}}^{89}\text{Sr}$	Discrepancia (%)
M-1	2.15×10^2	2.15×10^2 A)	—	1.00×10^2	9.82×10^1 A)	-1.8
		2.16×10^2 B)	0.5		9.78×10^1 B)	-2.2
M-2	1.49×10^2	1.49×10^2 A)	—	1.00×10^2	9.93×10^1 A)	-0.7
		1.51×10^2 B)	1.3		9.74×10^1 B)	-2.6
M-3	8.60×10^1	8.73×10^1 A)	1.6	1.00×10^2	9.88×10^1 A)	-1.2
		9.99×10^1 B)	16		9.77×10^1 B)	-2.3
M-4	5.98×10^1	6.12×10^1 A)	2.4	1.00×10^2	9.88×10^1 A)	-1.2
		7.06×10^1 B)	18		9.69×10^1 B)	-3.1
M-5	4.30×10^1	4.25×10^1 A)	-1.2	1.00×10^2	9.89×10^1 A)	-1.1
		4.75×10^1 B)	10.5		9.72×10^1 B)	-2.8
M-6	3.30×10^1	3.66×10^1 A)	11.1	1.00×10^2	9.66×10^1 A)	-3.4
		5.10×10^1 B)	54		8.93×10^1 B)	-10.7
M-7	2.99×10^1	2.97×10^1 A)	-0.56	4.02×10^1	3.98×10^1 A)	-1.0
		2.90×10^1 B)	-3.01		3.90×10^1 B)	-3.0
M-8	1.65×10^1	1.74×10^1 A)	5.45	4.02×10^1	3.88×10^1 A)	-3.5
		2.98×10^1 B)	80.6		3.55×10^1 B)	-11.7

Posteriormente se aplicaron ambos métodos a muestras reales. Los resultados obtenidos son los valores medios de los análisis realizados por cuadruplicado y se muestran en la **Tabla XXXIV**:

Tabla XXXIV
Actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr calculada mediante el método de medida en dos etapas (A) y el método de interpolación- descomposición espectral (B)
Resultados en Bq/g para resinas y Bq/mL para concentrados

Referencia	A ^{89}Sr ^{A)}	Error (%)	A ^{89}Sr ^{B)}	Error (%)	A ^{90}Sr ^{A)}	Error (%)	A ^{90}Sr ^{B)}	Error (%)
Resina 1	$<6.32 \times 10^{-1}$	-	$<4.09 \times 10^0$	-	8.58×10^2	3	8.18×10^2	3
Resina 2	$<6.11 \times 10^{-1}$	-	$<4.21 \times 10^0$	-	8.83×10^2	2	8.42×10^2	3
Resina 3	$<6.44 \times 10^{-1}$	-	7.43×10^1	5	2.45×10^3	3	2.33×10^3	2
Concent 1	3.06×10^1	10	2.48×10^1	8	6.76×10^1	6	6.47×10^1	5
Concent 2	2.94×10^1	12	2.65×10^1	10	6.73×10^1	5	6.38×10^1	5

En los resultados obtenidos en las mezclas de patrones se observa que el ^{90}Sr muestra valores totalmente concordantes por ambos métodos con el valor real. En el ^{89}Sr se observa que mediante el contaje en dos etapas los resultados son excelentes en relación al valor real, mientras que con el método de interpolación-descomposición espectral van aumentando las discrepancias a bajas concentraciones de ^{89}Sr . Esta circunstancia se confirma con el estudio de los resultados de las muestras reales.

Por lo que se refiere a los límites de detección obtenidos mediante el método basado en dos contajes, aplicando el criterio de Currie para un tiempo de contaje de 60 minutos y 0.12 g de resina ó 1.6 mL de concentrado de evaporador son 4.06×10^{-1} Bq/g para las resinas gastadas de intercambio iónico y 4.02×10^{-2} Bq/mL para los concentrados de evaporador. En el caso del método de interpolación-descomposición espectral el programa da el límite de detección cuando no puede distinguir en el espectro que se

obtiene la forma de alguno de los espectros de cada radionucleido individual. En este caso el límite depende de la actividad que presente el radionucleido con mayor número de cuentas, dándose como límite de detección un valor 200 veces menor que el valor de la actividad del radionucleido más activo.

3.4.4. Comparación con los métodos existentes en la bibliografía

En la mayoría de los procesos de separación descritos en la bibliografía se tiene en cuenta una interferencia química común debida a la posible presencia de calcio, que al pertenecer a la misma familia alcalinotérrea del estroncio, acompaña a éste hasta la etapa final, lo que falsea el valor del rendimiento químico y disminuye, a causa de la autoabsorción, la eficiencia de contaje cuando se utiliza un contador proporcional como método de contaje.

En la mayor parte de estos métodos se evita este inconveniente con el ácido nítrico fumante que insolubiliza el $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Sin embargo, la manipulación del ácido nítrico fumante es sumamente engorrosa y produce un ambiente tan corrosivo que su utilización es peligrosa para el trabajador y destructiva para el material de laboratorio que se emplea (vitrina, placa eléctrica, centrífuga, etc.)

Por otro lado, la mayoría de los procedimientos descritos en la bibliografía aunque precisos, presentan sin embargo, varias limitaciones. La precipitación, por ejemplo, es tediosa y a menudo debe ser repetida dos veces para obtener la adecuada descontaminación del estroncio radiactivo. La extracción líquido-líquido es incómoda para usar simultáneamente con varias muestras y a menudo requiere el uso de disolventes tóxicos como el dicloroetano. Los procedimientos de intercambio iónico requieren un cuidadoso control del pH, ya que las separaciones óptimas se logran dentro de un estrecho margen de pH.

Por lo que se refiere a los métodos de cálculo aplicados con mayor frecuencia en la bibliografía son:

El método donde se utilizan dos regiones de contaje, cuyo inconveniente principal es el elevado error que se comete como consecuencia del gran solapamiento que se produce entre los tres espectros.

Una combinación del método de radiación Cerenkov y centelleo líquido con la región de contaje entre 0-2000 keV, de esta forma se determina primero el ^{90}Y mediante Cerenkov y por consiguiente el ^{90}Sr por estar estos radionucleidos en equilibrio, y segundo mediante centelleo líquido y por diferencias se determina el ^{89}Sr . En este caso su principal inconveniente es que hay que esperar aproximadamente 30 días para que el ^{90}Sr esté en equilibrio con el ^{90}Y .

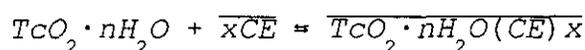
Finalmente, los límites de detección obtenidos mediante los métodos empleados en el desarrollo de esta Memoria son mejores si se comparan con los métodos existentes en la bibliografía (16) para un tipo de muestra similar y teniendo en cuenta el pequeño volumen de muestra que se puede tomar.

3.5. DETERMINACIÓN DE ^{99}Tc

Una vez que se tiene el tecnecio en disolución en forma de TcO_4^- y habiendo comprobado que no hay pérdidas de este radionucleido (apartado 3.1.2.) se estudia su separación radioquímica del resto de radionucleidos interferentes.

3.5.1. Separación radioquímica mediante extracción líquido-líquido

De los datos encontrados en la bibliografía estudiada (77, 80-82, 84, 86, 90, 95) se deduce que los métodos de extracción líquido-líquido son rápidos y presentan una elevada recuperación del tecnecio. Por ello, en primer lugar se revisaron los medios orgánicos que hicieran sencillas las condiciones de trabajo, que condujeran a rendimientos elevados, y que presentaran elevados factores de descontaminación de los radionucleidos interferentes que se encuentran en el tipo de muestras que se analizan en esta Memoria. Se encontró que los éteres corona tienen excelentes condiciones para su aplicación a las separaciones radioquímicas del tecnecio (128), siendo el éter corona dibenzo-18-corona-6 disuelto en tolueno-acetona el más selectivo para la extracción del Tc(IV) una vez reducido el Tc(VII) presente en la disolución con ácido ascórbico. LeTuong Minh y colaboradores (129) han propuesto el siguiente equilibrio una vez reducido el TcO_4^- a $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



CE representa el éter corona y las barras indican la fase orgánica.

Una vez elegido el éter corona con el que se realiza la separación se optimiza el pH de la extracción, los volúmenes de disolución acuosa de ácido ascórbico y de disolución orgánica de éter corona y la forma de determinar el rendimiento químico. Para ello se toman como punto de partida las condiciones estudiadas por Nelder y colaboradores (130) en disoluciones patrón de ^{99}Tc .

3.5.1.1. Influencia de la relación de fases disolución acuosa de ácido ascórbico/disolución orgánica de éter corona

En disoluciones patrón de ^{99}Tc se realiza el procedimiento descrito en 2.4.6. con diferentes relaciones de fases. El volumen de disolución de éter corona se mantiene constante, tratándose de que sea el menor posible principalmente por dos razones: el precio del reactivo y principalmente porque se intenta generar poco volumen de residuos.

Los resultados que se obtienen se muestran en la **Tabla XXXV**.

Tabla XXXV
Rendimientos de extracción del Tc variando la relación de fases

V_a (mL) Ac. Ascórbico 0.5N	V_o (mL) Éter corona 0.0065M	Rendimiento extracción (%)
2	10	85.68
4	10	98.55
6	10	42.18
8	10	4.56

De dichos resultados se deduce que la mejor relación es 4 mL de fase acuosa (disolución de ácido ascórbico) y 10 mL de fase orgánica (disolución de éter corona en tolueno/acetona).

3.5.1.2. Influencia del pH

En disoluciones patrón de ^{99}Tc se realiza el procedimiento descrito en 2.4.6, manteniéndose constante la relación de fases y variando el pH mediante la adición de diferentes volúmenes de NaOH 4M.

Los resultados se muestran en la **Tabla XXXVI**:

Tabla XXXVI
Influencia del pH en la extracción

pH	Rendimiento extracción (%)
9	84.89
10	98.35
11	96.08
12	99.98

Según los datos obtenidos se considera válido el intervalo comprendido entre pH 10 y 12, que se consigue añadiendo un volumen de 0.5 mL de NaOH 4M.

3.5.1.3. Selectividad del proceso de separación

La selectividad del proceso se determina, en las muestras de resinas gastadas de intercambio iónico y concentrados de evaporador a las que se añade patrón de ^{99}Tc , mediante el análisis por espectrometría gamma de los viales preparados tras la separación radioquímica para la determinación del ^{99}Tc mediante centelleo en fase líquida (apartado 2.4.6.2).

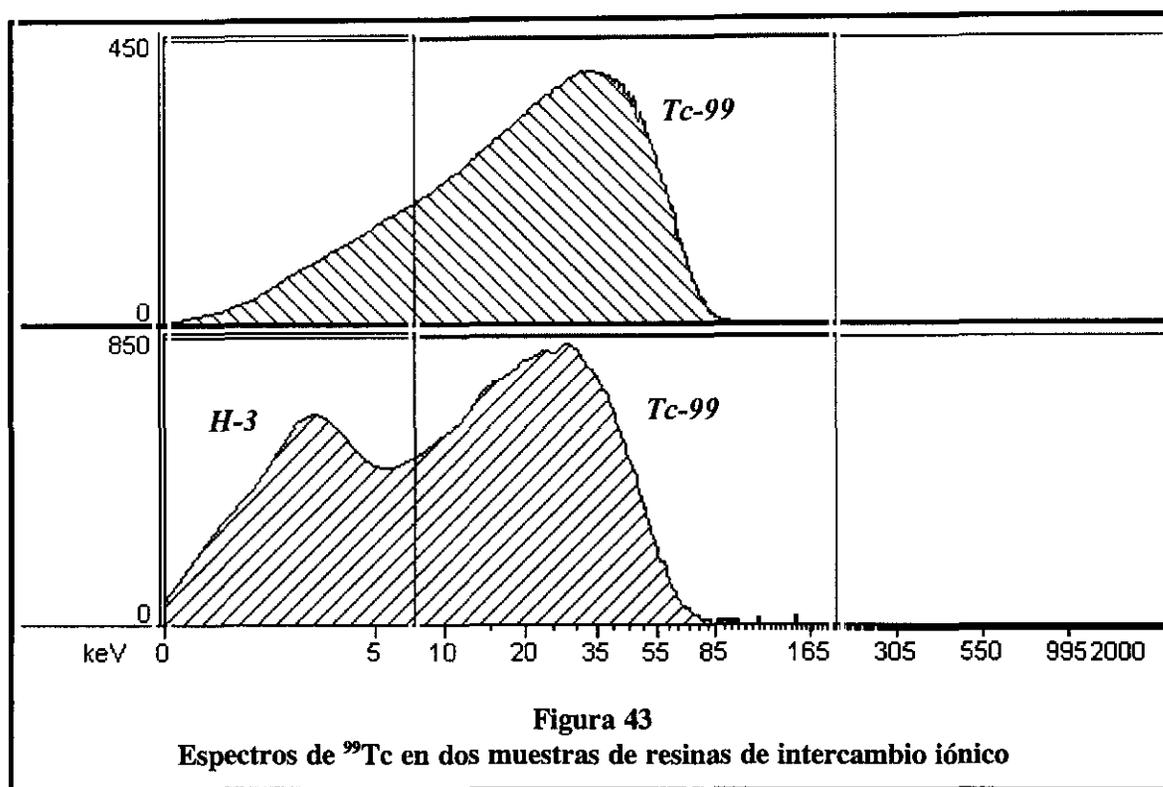
Los resultados obtenidos en el análisis de dos muestras de resina y dos de concentrado se detallan en la **Tabla XXXVII**.

Tabla XXXVII
Selectividad del proceso de separación del tecnecio

Radionucleido	Resina 1 (%Sep.¹)	Resina 2 (%Sep.¹)	Concentrado 1 (%Sep.¹)	Concentrado 2 (%Sep.¹)
⁵⁴ Mn	> 99.94	> 99.89	> 99.90	> 99.78
⁶⁰ Co	> 99.89	> 99.75	> 99.86	> 99.98
⁶⁵ Zn	> 99.65	> 99.70	> 99.50	> 99.92
¹³⁴ Cs	> 99.98	> 99.54	> 99.30	> 99.25
¹³⁷ Cs	> 99.99	> 99.97	> 99.96	> 99.98

¹Separación calculada de la relación de actividades en el extracto orgánico de la extracción y en la disolución inicial.

Por otro lado, a dichas muestras se les realiza un espectro beta mediante centelleo líquido para comprobar la calidad de la separación radioquímica, observándose los espectros que se muestran en la **Figura 43**. En uno de dichos espectros se observa la presencia de ³H una vez realizada la extracción. Posteriormente dicho espectro se ha observado en el análisis de todas aquellas resinas o concentrados que presentan un valor de ³H superior a 1.10×10^2 Bq/g o Bq/mL.



Sin embargo, este radionucleido no interfiere en la determinación de la actividad del ^{99}Tc ya que al ser el ^3H un radionucleido mucho menos energético que el ^{99}Tc (16 veces) esto quiere decir, tal como se ha indicado en el apartado 1.3.4., que se puede realizar el análisis mediante la técnica de doble marcaje.

3.5.1.4. Determinación del rendimiento químico

El método empleado normalmente en la bibliografía en la determinación del rendimiento químico es la adición de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (79, 81, 82, 84, 90-92, 94) y su análisis por espectrometría gamma, sin embargo este método requiere una espera de una semana para la determinación del ^{99}Tc como consecuencia de la interferencia que se produce en la medida por centelleo en fase líquida al ser el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ un emisor beta-gamma. Además es un radionucleido de vida corta (6.02 h), lo que encarece en exceso el proceso de separación radioquímica.

Por otro lado, algunos métodos utilizan el renio como portador (88), al tener un comportamiento químico similar al tecnecio, aunque su utilización se descarta dado que el empleo de dicho portador implica la necesidad de pasar el Tc/Re a una fase acuosa y en esta Memoria se mezcla directamente la fase orgánica con la mezcla centelleadora con el fin de disminuir la duración del proceso.

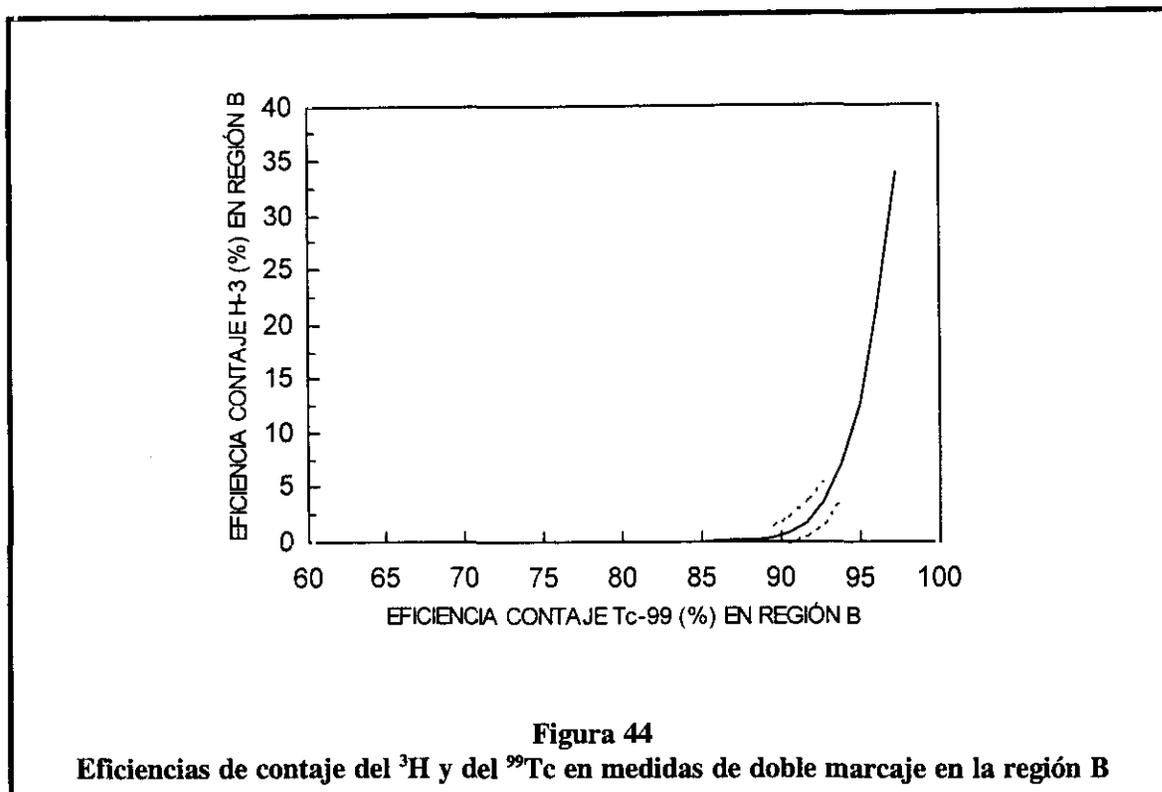
Por todo lo expuesto, se ha decidido utilizar la adición de patrón interno para la determinación del rendimiento químico. Para ello es necesario realizar la separación radioquímica en cuatro alícuotas, añadiendo a dos de ellas una cantidad conocida de patrón de ^{99}Tc . El rendimiento químico se determina por diferencia de las desintegraciones obtenidas mediante el contaje por centelleo líquido en la alícuota a la que se añade el patrón y las desintegraciones obtenidas en las alícuotas sin patrón.

Los rendimientos químicos obtenidos oscilan entre 95-99%.

3.5.2. Medida de la actividad del ^{99}Tc

Como se ha indicado previamente en la extracción del tecnecio puede pasar ^3H , por lo que para la medida de las muestras se utiliza la técnica del doble marcaje.

Inicialmente se fijan las regiones del ^3H y ^{99}Tc . Para ello se sigue el procedimiento descrito en el apartado 1.3.4., pero utilizando un patrón de ^3H y un patrón de ^{99}Tc sin agente extintor y con una geometría de contaje 1 mL patrón/10 mL de Instagel. Se calcula la eficiencia de contaje del patrón de ^3H y del patrón de ^{99}Tc en diferentes regiones seleccionadas en función de la energía emitida por ambos radionucleidos (19-200, 18-200,....., 2-200 keV) y se representa en ordenadas la eficiencia obtenida para el ^3H y en abscisas la eficiencia obtenida para el ^{99}Tc . Los resultados se representan en la **Figura 44**.



Dado que el radionucleido que interesa analizar es el ^{99}Tc se seleccionan las regiones de forma que la incidencia del ^3H en la región del ^{99}Tc sea menor del 0.1%, manteniendo la eficiencia del tecnecio lo más elevada posible; esto ocurre en el intervalo que está por debajo de la zona punteada. En función de esto, para el límite inferior de la región B se toman 8 keV, quedando por consiguiente las regiones de conteo fijadas entre 0-8 y 8-200 keV.

Las curvas de calibrado en las condiciones mencionadas en el apartado 2.4.6.3. se muestran en la **Figura 45**.

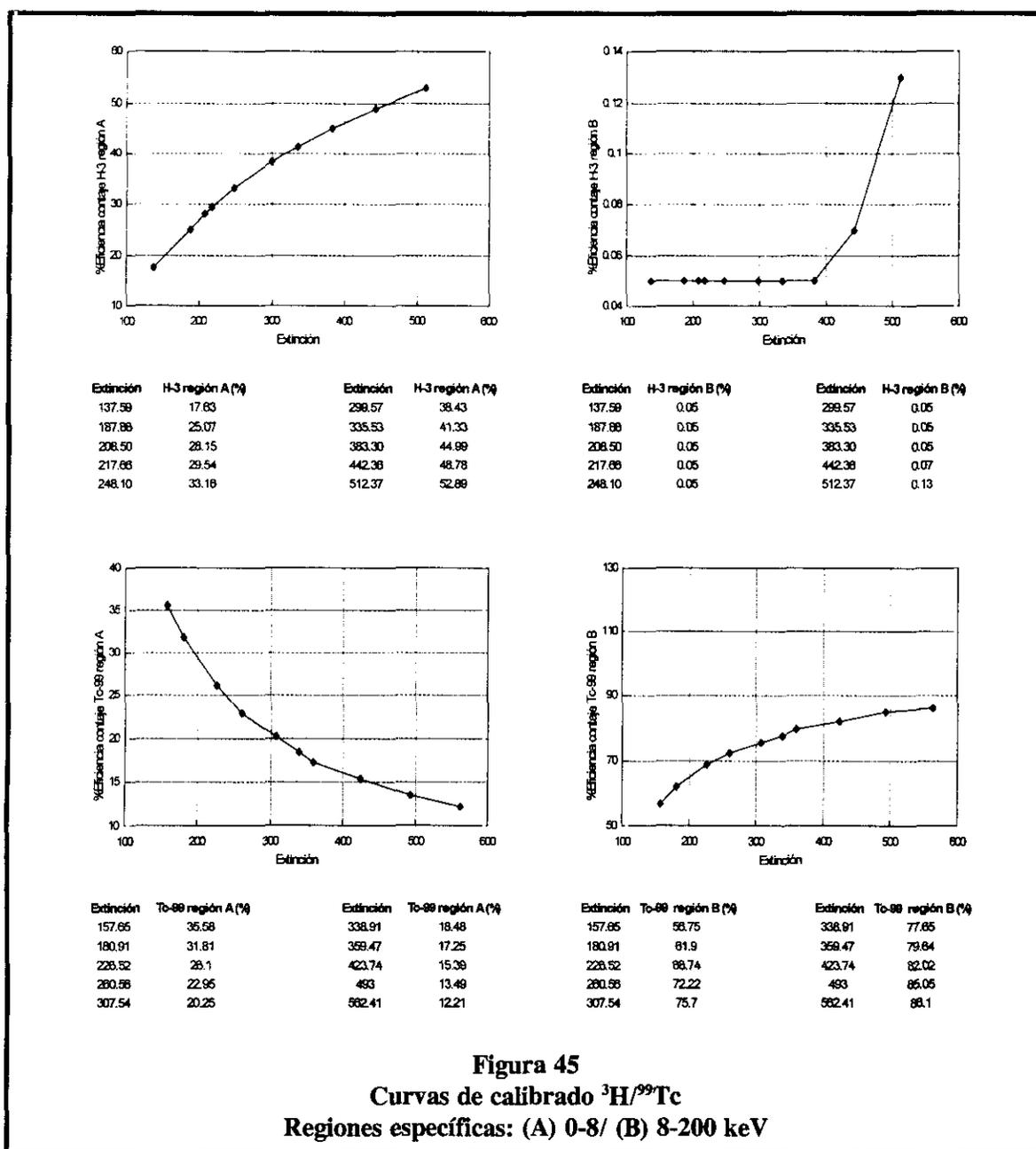


Figura 45
Curvas de calibrado $^3\text{H}/^{99}\text{Tc}$
Regiones específicas: (A) 0-8/ (B) 8-200 keV

El cálculo de la actividad se lleva a cabo mediante la resolución de un sistema de ecuaciones similar al definido en el apartado 1.3.4. considerando las diferentes regiones de conteo.

Finalmente, los límites de detección alcanzados mediante este método, aplicando el criterio de Currie son, 1.36×10^2 Bq/g para resinas de intercambio iónico y

1.6×10^1 Bq/mL para concentrados de evaporador, para un tiempo de conteo de 180 minutos, una alícuota de 0.200 mg de resina y 2.5×10^{-3} mL de concentrado y un rendimiento químico medio del 95%.

3.5.3. Comparación del método de separación con los existentes en la bibliografía

Como se ha indicado en el apartado de antecedentes bibliográficos (apartado 1.4.5.), los métodos más empleados para la determinación de ^{99}Tc son: espectrometría de masas una vez realizada previamente una separación radioquímica normalmente por cromatografía de intercambio iónico o extracción líquido-líquido (75, 76, 89, 91, 93), activación neutrónica (85,87) y extracciones líquido- líquido (80-82, 84, 86, 90, 95).

Por lo que se refiere a la espectrometría de masas, el alto precio y la complejidad del instrumento representa una severa restricción para extender el uso de esta técnica.

La activación neutrónica, tiene el inconveniente de que se necesitan reactores nucleares experimentales para la irradiación de la muestra. Este tipo de reactores están siendo clausurados en la mayoría de los países.

En cuanto a los métodos de extracción líquido-líquido encontrados, tienen los inconvenientes respecto al empleado en esta Memoria de:

- Necesidad de reextracción de tecnecio de la fase orgánica a la acuosa, lo que incrementa el tiempo de análisis y disminuye la eficiencia de conteo.
- Rendimientos químicos más bajos.
- Uso de ^{99m}Tc como trazador para la determinación del rendimiento químico, lo que aumenta en exceso el tiempo de análisis y encarece el proceso al tener el ^{99m}Tc un período de semidesintegración de tan solo 6.02 horas.

Por otro lado, la mayoría de los métodos encontrados se aplican a muestras ambientales cuya problemática en cuanto a interferencias de otros emisores beta-gamma presentes en las muestras, es totalmente diferente de la planteada en las resinas gastadas de intercambio iónico y concentrados de evaporador procedentes de centrales nucleares.

En los métodos aplicados a este tipo de muestras (82,90,94) se encuentran los siguientes inconvenientes:

- Peores rendimientos químicos
- Eficiencias de contaje inferiores
- Tiempos de análisis superiores al utilizar ^{99m}Tc como trazador para la determinación del rendimiento químico del proceso.

3.6. DETERMINACIÓN DE ^{241}Pu

Mientras en la bibliografía existen numerosos métodos de análisis para la determinación de actínidos emisores alfa, sin embargo no existen demasiados estudios para la determinación de un actínido como el ^{241}Pu (emisor beta). En esta Memoria se desarrollan dos métodos de análisis para la determinación de ^{241}Pu en las resinas gastadas de intercambio iónico y concentrados de evaporador procedentes de las centrales nucleares, tomando como punto de partida los métodos desarrollados en los laboratorios del CIEMAT para los emisores alfa (111). Finalmente y una vez realizada la discusión de ambos métodos, éstos se comparan entre sí y con los existentes en la bibliografía.

3.6.1. Separación radioquímica del plutonio

Antes de cualquier separación radioquímica y para poder determinar el rendimiento químico del proceso que se realiza, a la alícuota que se toma para su análisis se añade una cantidad conocida de un isótopo del plutonio como trazador. La cantidad que se añade debe ser del mismo orden de la que se supone, por una medida aproximada realizada previamente mediante el análisis del índice de radiactividad alfa total, tiene cada uno de los radionucleidos de interés, con el fin de reducir las interferencias entre las colas de baja energía de los picos en el espectro, facilitando de esta forma su interpretación.

Los isótopos del plutonio que se suelen encontrar en el tipo de muestras objeto de análisis en esta Memoria son ^{238}Pu , $^{239/40}\text{Pu}$ y ^{241}Pu por lo tanto, como trazadores se pueden emplear el ^{236}Pu y ^{242}Pu .

El ^{236}Pu , presenta un pico de energía 5.78 MeV suficientemente separado del de 5.50 MeV del ^{238}Pu , pero se debe tener cuidado de que el espectro no esté muy degradado para evitar las interferencias. Esto puede suceder cuando no sea buena la fuente o cuando se añade el trazador en una cantidad excesiva. El ^{236}Pu tiene un período

muy corto, 2.6 años, y sus descendientes crecen rápidamente en la disolución trazadora haciendo necesaria la separación química.

El ^{242}Pu , al tener la energía de sus partículas alfa menor que la de las partículas emitidas por los demás isótopos del plutonio, se sitúa a la izquierda en el espectro no interfiriendo en el análisis; además, al no tener descendientes de vida corta se mantiene puro durante mucho tiempo. En esta Memoria se utiliza el ^{236}Pu como trazador debido a que el ^{242}Pu es muy caro de producir en un alto estado de pureza y muy difícil de encontrar en los laboratorios suministradores de isótopos.

3.6.1.1. Separación mediante cromatografía de intercambio aniónico

El procedimiento de separación para la determinación de los emisores alfa del plutonio mediante cromatografía de intercambio aniónico (111) como se ha indicado previamente es un método aplicado en los laboratorios del CIEMAT en los últimos años. El procedimiento se basa en la retención o fijación de complejos aniónicos del plutonio a partir de un medio ácido nítrico o clorhídrico, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ y PuCl_6^{2-} en el intercambiador aniónico, es decir, los complejos se forman con el plutonio en estado de oxidación +4. Sin embargo, aunque el estado de oxidación del plutonio es variable ($\text{Pu}^{3,4,5,6+}$), el Pu^{3+} se oxida fácilmente a Pu^{4+} con NaNO_2 por lo tanto, el plutonio en estado de oxidación 4,5 y 6 se reduce a Pu^{3+} mediante clorhidrato de hidroxilamina; y luego el Pu^{3+} se oxida a Pu^{4+} con NaNO_2 .

Por otro lado, el método aplicado presenta unos factores de separación excelentes (>99.9%) para los radionucleidos emisores β - γ que se presentan normalmente en el tipo de muestras que se analizan. Dichos factores se han calculado en diferentes muestras de resinas gastadas de intercambio iónico y concentrados de evaporador mostrándose los resultados en la **Tabla XL**.

Tabla XL
Selectividad del proceso de separación del plutonio

Radionucleido	Resina 1 (%Sep.¹)	Resina 2 (%Sep.¹)	Concentrado 1 (%Sep.¹)	Concentrado 2 (%Sep.¹)
⁵⁴ Mn	> 99.996	> 99.950	> 99.958	> 99.850
⁵⁸ Co	-	> 99.860	-	> 99.110
⁶⁰ Co	> 99.820	> 99.250	> 99.766	> 99.938
⁶⁵ Zn	> 99.997	> 99.839	> 99.940	> 99.823
¹³⁴ Cs	> 99.980	> 99.978	> 99.975	> 99.795
¹³⁷ Cs	> 99.983	> 99.990	> 99.984	> 99.990

¹Separación calculada de la relación de actividades en el eluido y en la disolución inicial.

Una vez comprobada la excelente descontaminación β - γ de las muestras se preparan las fuentes radiactivas y se miden por espectrometría alfa para comprobar la descontaminación de otros emisores alfa distintos al plutonio y calcular el rendimiento químico del proceso. A partir de un espectro alfa se puede determinar la presencia de un determinado isótopo, mediante la identificación de la energía de las partículas emitidas, y la cantidad del mismo por el cálculo del área del pico. Un espectro obtenido para la determinación de plutonio se presenta en la **Figura 46**.

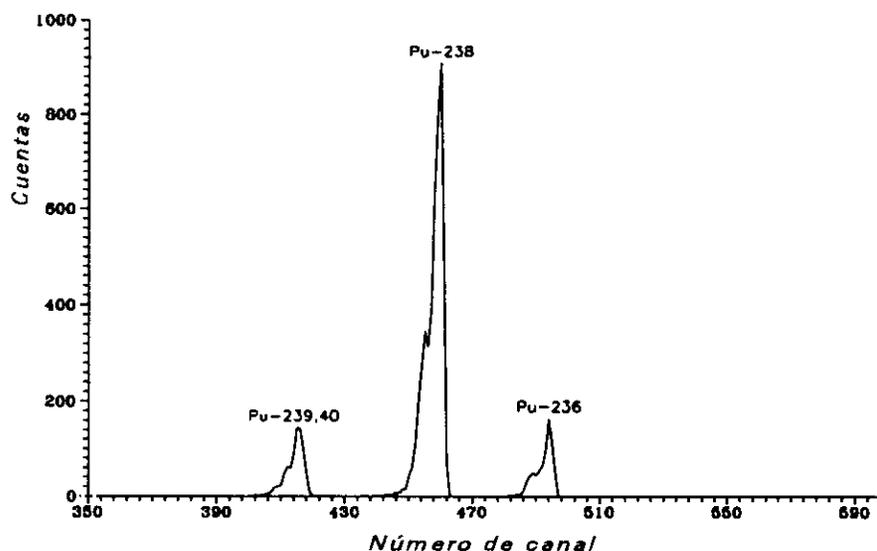


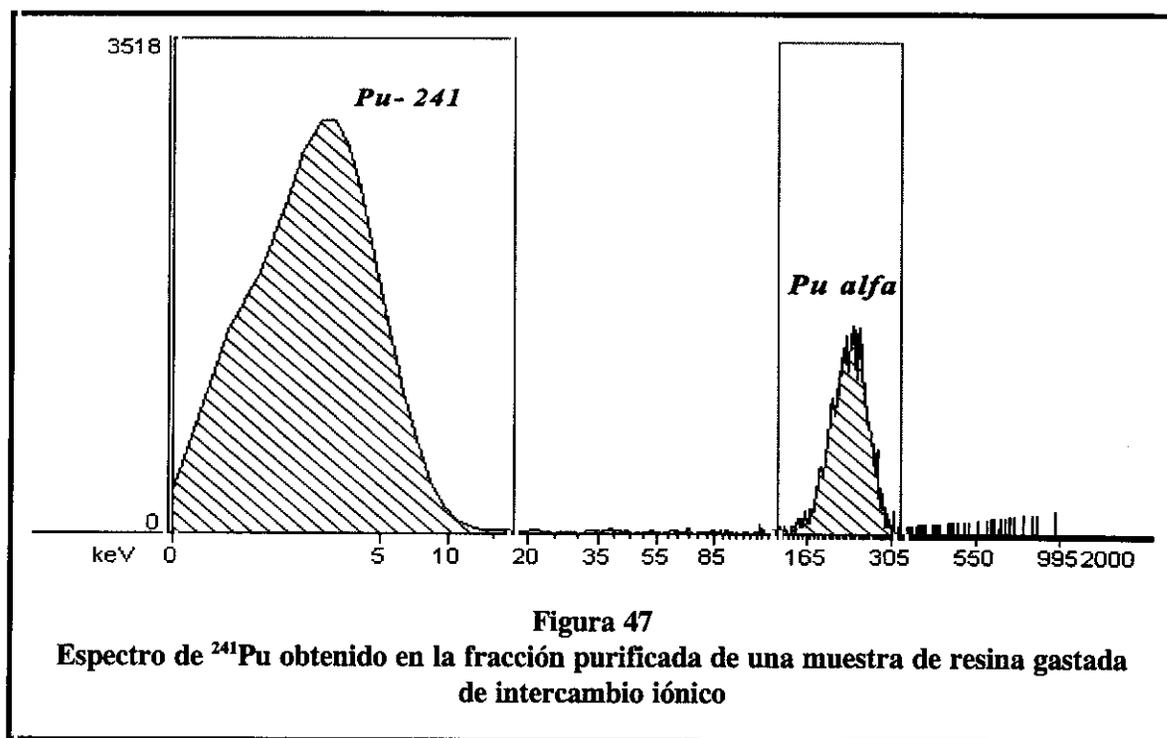
Figura 46

Espectro de los isótopos del plutonio obtenidos mediante el análisis por cromatografía de intercambio aniónico

En el espectro se puede observar la presencia de los isótopos ^{238}Pu , $^{239/40}\text{Pu}$ y el trazador ^{236}Pu , y la ausencia de isótopos de americio que pudieran interferir en la determinación del rendimiento químico. La buena resolución de los picos, 21 keV, facilita la interpretación del espectro y demuestra que ha habido una adecuada preparación de la fuente radiactiva. Los rendimientos químicos obtenidos están comprendidos entre 80 y 100%.

Llegados a este punto, no debe olvidarse que el isótopo del plutonio que se analiza en esta Memoria es el ^{241}Pu , emisor beta, por lo que se debe comprobar que los emisores que puedan interferir en el análisis mediante la técnica de centelleo en fase líquida no están presentes en la fracción purificada del plutonio.

Por lo tanto, una vez comprobada la ausencia de emisores β - γ (Tabla XL) y de otros emisores alfa (Figura 46) que pueden interferir en la determinación del rendimiento químico, el único radionucleido presente en este tipo de muestras que podría interferir en el análisis de ^{241}Pu es el ^{55}Fe , al ser el hierro un potencial interferente en el análisis de los actínidos. El ^{55}Fe es un emisor de captura electrónica y por lo tanto presenta su espectro en la zona de bajas energías (entre 0-10 keV) superponiéndose en caso de estar presente con el del ^{241}Pu . Sin embargo, del estudio a lo largo del proceso de este radionucleido se observan unos factores de separación $>99.99\%$, comprobándose mediante el análisis del eluido final por espectrometría gamma la ausencia total del ^{55}Fe . Todo lo anteriormente expuesto indica la calidad radiológica de la separación. El espectro de ^{241}Pu que se obtiene en las muestras en las que se ha realizado el procedimiento indicado se muestra en la Figura 47.



3.6.1.2. Separación mediante cromatografía de extracción

El método descrito en esta Memoria para la separación de actínidos mediante cromatografía de intercambio aniónico proporciona excelentes resultados en cuanto a

factores de descontaminación y rendimiento químico. Sin embargo se trata de un método largo y que genera un gran volumen de residuos radiactivos y orgánicos. Por dicho motivo, se buscó un método que además de ser rápido y generar pequeños volúmenes de residuos fuera fiable y preciso.

En los últimos años Horwitz y colaboradores han hecho considerables esfuerzos por adaptar los métodos selectivos de extracción líquido-líquido para producir nuevos materiales cromatográficos que determinaran simultáneamente los diferentes actínidos (Pu, Am y Cm), encontrando que cuando el óxido octil(fenil)-N, N-diisobutilcarbamilmetil fosfina (CMPO) se combina con tributil fosfato (TBP) se produce una extracción efectiva de los actínidos trivalentes, tetravalentes y hexavalentes. Este compuesto se soporta en un sustrato inerte polimérico (Amberlite XAD-7) formando un adsorbente sólido utilizable en columna. Este tipo de materiales se dispone comercialmente bajo el nombre TRU-Spec (de Transuranium Specific) de Industrias Eichrom y adsorben selectivamente los actínidos del medio ácido. Dicho material es el empleado en esta Memoria.

3.6.1.2.1. Recuperación del plutonio en el proceso de separación

El procedimiento de separación (apartado 2.4.7.1.2) se aplica a disoluciones patrón conteniendo ^{241}Pu y ^{243}Am para determinar el rendimiento químico del proceso y para controlar la eficiencia de separación del plutonio y americio al estar presente este último junto con el curio, cuyo comportamiento químico es similar, como componentes alfas mayoritarios en el tipo de muestras que se analizan. Este control es importante para evitar errores en la determinación del rendimiento químico. Los diferentes lavados y eluciones realizadas se controlan y miden mediante centelleo en fase líquida, una vez preparadas las distintas muestras en las mismas condiciones y con la misma geometría de contaje.

Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla XLI**. Para el cálculo de la actividad del ^{241}Pu se emplea la curva de calibrado del apartado 3.6.3.2, mientras que en el caso del cálculo de la actividad del ^{243}Am se considera una eficiencia de contaje del 100% tal como se indica en el apartado 3.6.3.4.

Tabla XLI
Rendimiento químico (Rq) del proceso de separación del Pu/Am en una disolución patrón
Resultados en Bq

Etapa	^{241}Pu	^{243}Am
Inicial	3.26×10^2	1.29×10^1
Carga	$< 6.93 \times 10^{-2}$	$< 1.70 \times 10^{-2}$
Lavados 1-5 (HNO_3 1M- NaNO_2 0.05M)	$< 6.93 \times 10^{-2}$	$< 1.70 \times 10^{-2}$
Lavados 6-8 (HNO_3 2M- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.5M)	$< 6.93 \times 10^{-2}$	$< 1.70 \times 10^{-2}$
Lavados 9-11 (HNO_3 1M- NaNO_2 0.05M)	$< 6.93 \times 10^{-2}$	$< 1.70 \times 10^{-2}$
Lavados 12-17 (HCl 8M)	3.67×10^{-1}	4.03×10^0
Lavados 18-22 (HCl 2M)	2.61×10^1	8.07×10^0
Eluido Pu	1.62×10^2	4.17×10^{-2}
Rq (%)	49	62

Se observa que con este método se consiguen rendimientos químicos de aproximadamente el 50% para el plutonio. Por otro lado, se observa que cuando se eluye el plutonio, el americio que se encuentra en disolución es el 0.32%, valor que se considera despreciable. La pérdida de plutonio en los lavados con HCl 2M se explica por la presencia de una pequeña cantidad de Pu(III) en la disolución de carga del plutonio, a pesar de la adición de NaNO_2 (131).

Por otro lado, la resina debe ser acondicionada en medio HCl 8M porque el Pu(IV) no se eluye de una columna TRU-Spec usando sólo ácido nítrico. En el

acondicionamiento con ácido clorhídrico la pérdida de plutonio es aproximadamente tan solo de un 3.5%.

3.6.1.2.2. Selectividad del proceso de separación

El procedimiento se realiza en muestras líquidas procedentes de la destrucción de resinas de intercambio iónico gastadas para comprobar la separación de los radionucleidos emisores beta-gamma y los elementos estables que pueden interferir en la medida. En este caso se añade trazador de ^{236}Pu a la disolución para conocer el rendimiento químico del proceso. Los diferentes lavados y eluciones realizadas se controlan y miden mediante espectrometría gamma.

Los resultados obtenidos en el análisis de una muestra de una resina gastada de intercambio iónico se detallan en la **Tabla XLII**.

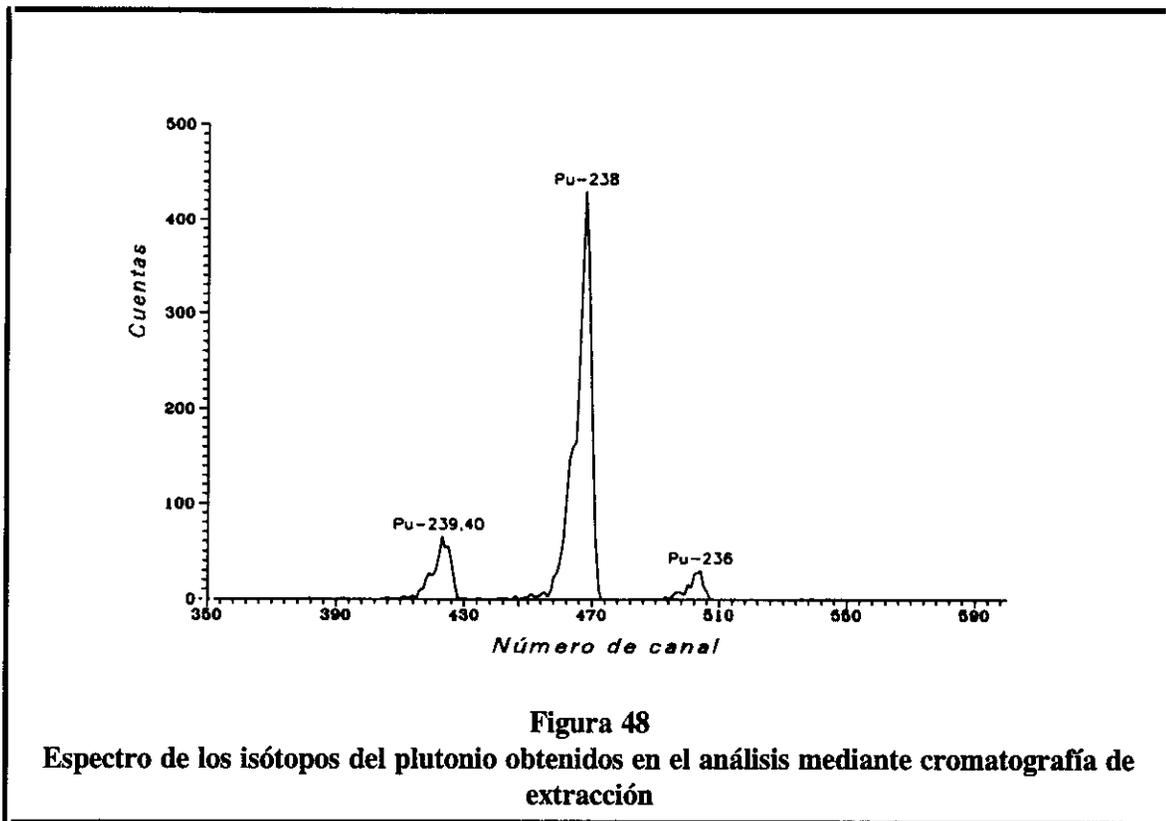
Tabla XLII
 Selectividad del proceso de separación para Pu/Am/Cm en muestras de resinas gastadas de intercambio iónico
 (resultados en Bq)

Etapa	^{54}Mn	^{60}Co	^{65}Zn	^{134}Cs	^{137}Cs
Inicial	2.47×10^4	7.39×10^4	2.56×10^4	9.77×10^3	2.17×10^4
Carga	1.37×10^4	4.72×10^4	1.43×10^4	5.68×10^3	1.39×10^4
Lavados 1-5	4.50×10^3	1.42×10^4	4.40×10^3	1.73×10^3	4.10×10^3
Lavados 6-8	$< 1.45 \times 10^0$	$< 1.69 \times 10^0$	$< 3.52 \times 10^0$	$< 1.38 \times 10^0$	$< 2.43 \times 10^0$
Lavados 9-11	$< 1.36 \times 10^0$	$< 2.14 \times 10^0$	$< 4.10 \times 10^0$	$< 1.25 \times 10^0$	$< 2.43 \times 10^0$
Lavados 12-17	$< 1.30 \times 10^0$	$< 1.79 \times 10^0$	$< 3.52 \times 10^0$	$< 1.19 \times 10^0$	$< 2.43 \times 10^0$
Lavados 18-22	$< 1.59 \times 10^0$	$< 1.64 \times 10^0$	$< 3.90 \times 10^0$	$< 1.39 \times 10^0$	$< 2.43 \times 10^0$
Eluido Pu	$< 1.36 \times 10^0$	$< 1.77 \times 10^0$	$< 1.47 \times 10^0$	$< 1.47 \times 10^0$	$< 2.43 \times 10^0$

Se observa que en los cinco primeros lavados, es decir con diez volúmenes de columna, se consiguen factores de separación que oscilan entre 73 a 83%. Con los 34 restantes volúmenes de columna se observa una total ausencia de los principales radionucleidos presentes en el tipo de muestras que se analizan. Esto significa que aproximadamente el 25% de radionucleidos interferentes permanecen en la columna. Los resultados indican que se obtiene una buena separación de los radionucleidos interferentes y se confirma la selectividad y efectividad del procedimiento de separación.

Por otro lado y por lo que se refiere a la separación del ^{55}Fe se observan unos factores $>99.31\%$, por lo que este radionucleido no debe interferir en la determinación del ^{241}Pu .

Finalmente, la **Figura 48** muestra el espectro alfa de los isótopos del plutonio, donde se pone de manifiesto la buena separación de cualquier otro radionucleido emisor alfa que pudiera interferir en la determinación del ^{236}Pu y por lo tanto en el cálculo del rendimiento químico del proceso. La resolución de los espectros es 33 keV para el pico del plutonio en términos de anchura a mitad de altura.



3.6.2. Preparación de la fuente radiactiva para la determinación del rendimiento químico del proceso

Para la determinación cualitativa y cuantitativa de isótopos por espectrometría alfa, los picos del espectro deben tener buena resolución. Para ello, el depósito del elemento sobre un soporte adecuado debe ser muy fino y homogéneo. El conjunto del soporte con el elemento depositado es lo que se llama fuente radiactiva.

La preparación de la fuente puede hacerse por varios métodos (132). Los más utilizados son la evaporación directa, la electrodeposición y la coprecipitación, siendo la electrodeposición el que da mejores resultados para las medidas por espectrometría alfa, siendo el procedimiento que se ha utilizado en esta Memoria.

El soporte que se utiliza en la preparación de fuentes por electrodeposición debe tener unas características adecuadas, como:

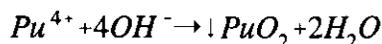
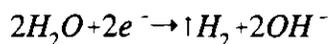
1. El material del que está constituido el soporte no debe ser atacado por el medio ácido que se emplee en el proceso (nitríco o sulfúrico).
2. Debe tener un peso atómico bajo para que la retrodispersión sea baja, a pesar de que si la medida se realiza con un detector de baja geometría la retrodispersión es ya muy pequeña.
3. Debe tener una cierta resistencia mecánica y un punto de fusión alto, porque en la preparación se calcina la fuente.
4. Su precio debe ser económico porque en caso contrario la realización de series de análisis sería muy costosa.

El material que más se ajusta a estas características es el acero inoxidable. Su precio es bajo, tiene una resistencia mecánica y un punto de fusión adecuados, un peso atómico bajo (una media ponderada de 55) y no es atacado por el ácido nítrico o el sulfúrico.

La electrodeposición puede realizarse en soluciones orgánicas o acuosas y aunque se han descrito muchos procedimientos ninguno es universalmente aceptado. En esta Memoria se ha elegido el método publicado por Hallstadius (112) con algunas modificaciones (133). Los actínidos se depositan con rendimientos superiores al 90% y el radio no se deposita prácticamente.

El elemento no se deposita porque sufra un cambio en su estado de oxidación, sino por el efecto de la reducción de la concentración de protones en el cátodo que crea

en sus inmediaciones una gran concentración de OH^- , precipitando el hidróxido del elemento. Por ello, la disolución debe de estar libre de elementos pesados (hierro, manganeso, etc.) que al precipitar darían lugar a fuentes de espesor grueso.



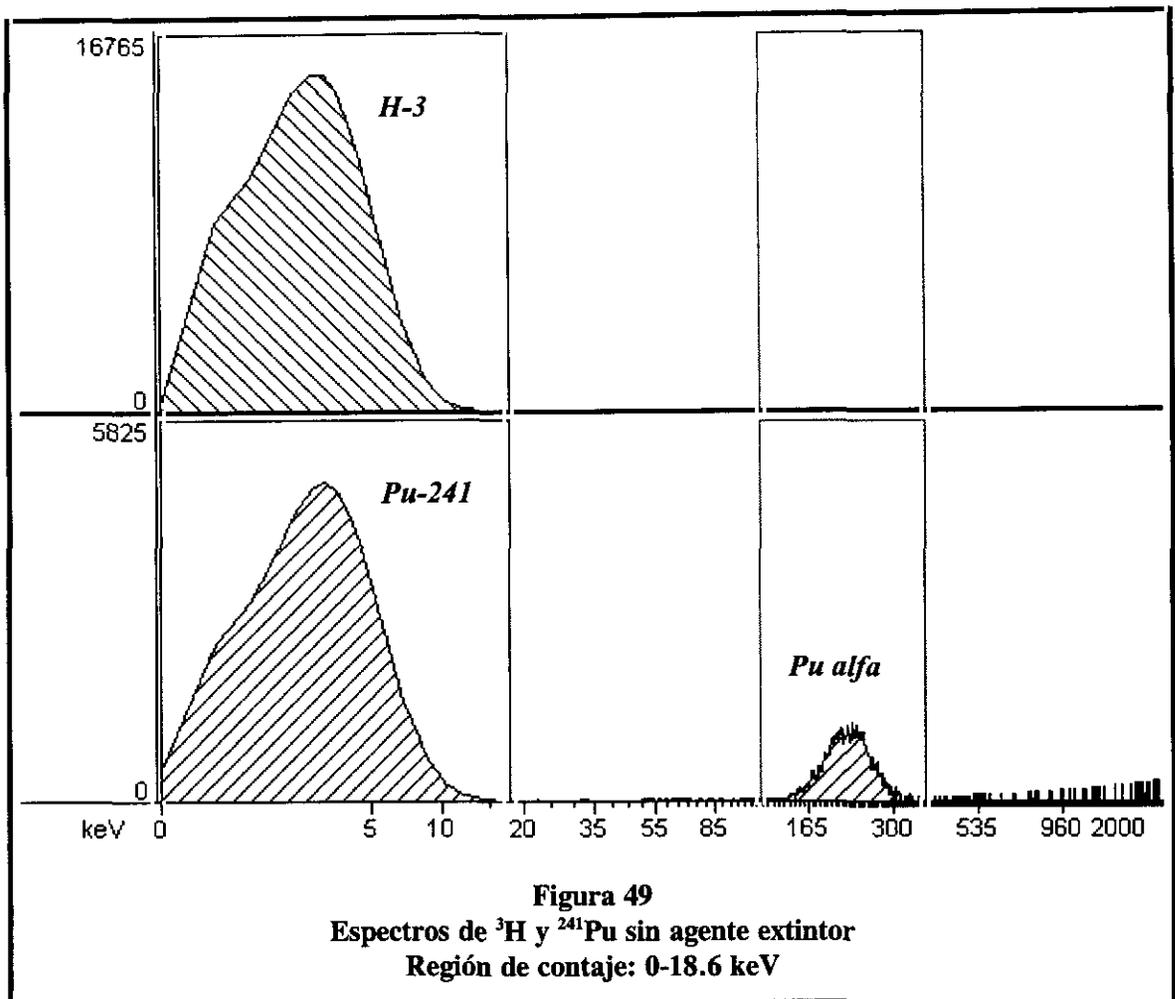
3.6.3. Medida de la actividad del ^{241}Pu

El proceso de medida consiste en el contaje mediante el equipo de centelleo líquido de las partículas beta débiles emitidas por el ^{241}Pu presente en las muestras. Antes de realizar la medida de la muestra que contiene el radionucleido a determinar es necesario fijar una serie de parámetros:

3.6.3.1. Ajuste de la región específica del ^{241}Pu

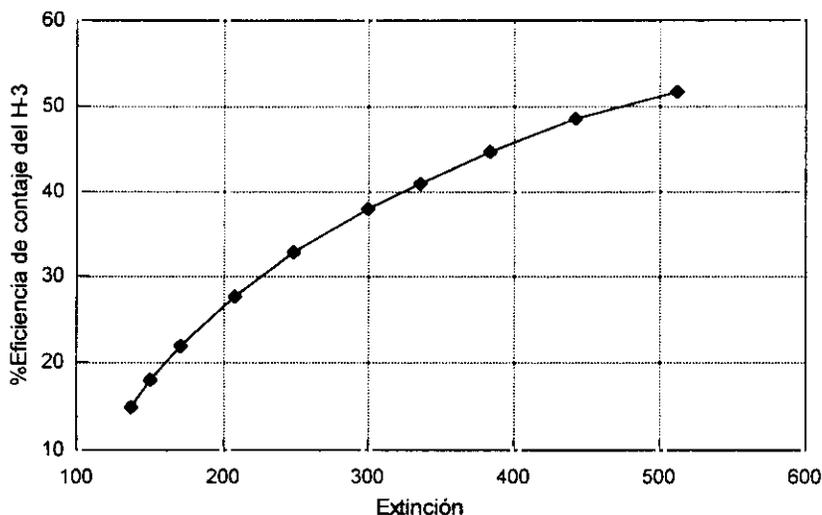
El patrón de ^{241}Pu es muy caro de producir en un alto estado de pureza y muy difícil de encontrar en los laboratorios suministradores de isótopos. Por tal motivo, y debido a la similitud entre la energía beta del ^{241}Pu ($E_{\text{máx}} = 20.8 \text{ keV}$) y la del ^3H ($E_{\text{máx}} = 18.6 \text{ keV}$) se ajusta la región del ^{241}Pu con un patrón de ^3H , sin añadir ningún tipo de agente extintor, entre 0 y 18.6 keV.

En la **Figura 49** se muestra el espectro beta del ^{241}Pu junto al alfa de otros isótopos del plutonio al no ser un patrón puro de ^{241}Pu y el espectro del ^3H , observándose la similitud entre ambos.



3.6.3.2. Curva de calibrado

La curva de calibrado obtenida con los patrones de ^3H en la región de 0-18.6 keV y en las condiciones y geometría de contaje fijadas en el apartado 2.4.7.4. se muestra en la **Figura 50**.



Extinción	Eficiencia (%)	Extinción	Eficiencia (%)
137.00	14.94	299.57	38.00
150.66	18.04	335.53	40.92
171.17	21.96	383.30	44.61
208.50	27.71	442.36	48.43
248.10	32.71	512.37	51.62

Figura 50
Curva de calibrado del ^3H

3.6.3.3. Elección del medio más adecuado para la preparación de las muestras

La fracción obtenida en el apartado 2.4.7.1.1. (punto 8) no se puede analizar directamente por centelleo en fase líquida ya que presenta un valor de extinción al cual no se puede trabajar mediante esta técnica ($t\text{SIE}=12$). Como consecuencia se decide llevar la alícuota tomada a sequedad y posteriormente disolverlo en un medio adecuado para el análisis por centelleo líquido y en el que no se produzca adsorción del radionucleido a analizar (^{241}Pu y los emisores alfa del plutonio) en el vial. La disolución se realiza para obtener una fase homogénea (apartado 3.2.1.2.) y en el menor volumen posible, de forma que se obtenga un valor de extinción ($t\text{SIE}$) aproximadamente de 450. La experiencia se realiza con patrón de ^{241}Pu y con 0.5 mL de agua, HCl 1M y HNO_3 1M. Los resultados se muestran en la **Tabla XLIII**.

Tabla XLIII
Estudio del medio más adecuado para la preparación de muestras y su posterior medida por centelleo líquido (Actividad patrón $^{241}\text{Pu} = 1.49 \times 10^3 \text{ Bq/mL}$)

Disolvente	Actividad centelleo líquido ^{241}Pu (Bq/mL) $\pm 2\sigma$ (%)	Discrepancia (%)
H ₂ O	$1.28 \times 10^3 \pm 0.2$	-14.1
HCl 1M	$1.44 \times 10^3 \pm 2.2$	-3.36
HNO ₃ 1M	$1.47 \times 10^3 \pm 1.4$	-1.34

De los datos que se muestran en la tabla se concluye que el mejor medio es HNO₃ 1M, no produciéndose en este caso adsorción en el vial de vidrio utilizado para el análisis por centelleo líquido.

3.6.3.4. Ajuste de la región para la medida alfa total del plutonio por centelleo líquido

Como consecuencia de que la eficiencia de contaje para los emisores alfa es prácticamente 100% y que no tiene efecto la extinción en dicha eficiencia y sí la tiene sobre la energía (134) la región de trabajo para la medida alfa total por centelleo líquido se determina para cada muestra. El nivel inferior y superior de la región viene dado, según se muestra en la **Figura 49**, por las energías inferior y superior del espectro obtenido y depende en cada caso del grado de extinción que presente la muestra. Al estar preparadas las muestras en iguales condiciones, normalmente presentan una extinción prácticamente constante, por lo que la región se suele fijar entre 135-340 keV. A pesar de que las partículas alfa son monoenergéticas, en centelleo líquido se observa un espectro bastante ancho debido a la pobre resolución que se obtiene actualmente mediante esta técnica.

3.6.3.5. Cálculo de la actividad específica del ^{241}Pu y métodos utilizados para la determinación del rendimiento químico en la separación del ^{241}Pu .

La actividad específica del ^{241}Pu , C_{41} , se calcula según la siguiente expresión:

$$C_{41} = \frac{A_{41}}{R_s * M * F}$$

donde:

F = fracción (tanto por uno) de la disolución de plutonio utilizada en la medida por centelleo líquido.

A_{41} = actividad, en Becquerelios, del ^{241}Pu calculada por centelleo líquido.

M = alícuota, en gramos o mililitros, tomada para el análisis teniendo en cuenta las diferentes diluciones realizadas durante el proceso.

R_s = rendimiento de separación radioquímica del ^{241}Pu el cual puede ser calculado usando dos métodos diferentes:

Método A. El rendimiento de separación química del ^{241}Pu es el mismo que el del ^{236}Pu antes de la electrodeposición. Para aplicar este método se preparan dos fuentes radiactivas, una procedente de las fracciones obtenidas en el apartado 2.4.7.1.1. (punto 8) y la segunda en la disolución utilizada en la primera electrodeposición a la que se añade una cantidad conocida de ^{238}Pu , el cual se encuentra presente. El rendimiento de separación química del ^{236}Pu viene dado por la expresión:

$$R_s = \frac{R_T}{R_E * (1 - F)}$$

siendo:

R_T = rendimiento total del ^{236}Pu , se determina por espectrometría alfa.

1-F = fracción (tanto por uno) utilizada para la electrodeposición.

R_E = rendimiento de la electrodeposición. Se calcula con la expresión:

$$R_E = \frac{A_{6D}}{A_{6D} + A_{6N}}$$

siendo:

A_{6D} = actividad del ^{236}Pu electrodepositado. Se calcula por espectrometría alfa.

A_{6N} = actividad del ^{236}Pu no electrodepositado. Para calcularla se realiza una segunda electrodeposición con la disolución utilizada en la primera y una cantidad conocida de un trazador. El mejor trazador sería el ^{242}Pu , pero éste no se encuentra disponible en los laboratorios del CIEMAT. Por lo tanto se usa como trazador ^{238}Pu , el cual tiene la ventaja de que su período de semidesintegración y el de su hijo el ^{234}U es elevado, por lo que una vez purificado el trazador se encuentra sustancialmente puro durante mucho tiempo.

$$A_{6N} = \frac{T_8}{R_{86}^T - R_{86}}$$

siendo:

T_8 = actividad (Bq) de ^{238}Pu añadida en la segunda electrodeposición.

R_{86} = relación $^{238}\text{Pu}/^{236}\text{Pu}$ en la primera fuente radiactiva, determinada por espectrometría alfa.

R_{86}^T = relación $^{238}\text{Pu}/^{236}\text{Pu}$ en la segunda fuente radiactiva, determinada por espectrometría alfa.

Método B. El rendimiento químico de la separación del ^{241}Pu se calcula a partir de las medidas de las relaciones isotópicas de los emisores alfa del plutonio medidos por espectrometría alfa y de la actividad alfa total medida por centelleo en fase líquida (apartado 3.6.3.4.). Para aplicar este método se utiliza la fuente preparada para el

método A y se prepara un vial de vidrio de 22 mL de capacidad donde se transfiere la fracción purificada de plutonio y al que se le añaden 10 mL de mezcla centelleadora (Instagel) analizándose las partículas alfa en el intervalo que se fije para cada muestra. Este intervalo suele ser constante, al estar las muestras preparadas en condiciones iguales, y está comprendido entre 135-340 keV.

El rendimiento de la separación radioquímica del ^{236}Pu viene dado por la expresión:

$$R_S = \frac{A_6}{T_6 * F}$$

siendo:

T_6 = actividad (Bq) del trazador ^{236}Pu añadido.

F = fracción (tanto por uno) de la disolución de plutonio medida por centelleo líquido.

A_6 = actividad (Bq) de ^{236}Pu en la fracción F . Se calcula con la expresión:

$$A_6 = \frac{A_T}{1 + R_{86} + R_{96}}$$

siendo:

A_T = actividad (Bq) alfa total determinada por centelleo líquido.

R_{86} = relación $^{238}\text{Pu}/^{236}\text{Pu}$ determinada por espectrometría alfa.

R_{96} = relación $^{239,40}\text{Pu}/^{236}\text{Pu}$ determinada por espectrometría alfa.

Los resultados de ^{241}Pu de los análisis de distintas muestras procedentes de centrales nucleares obtenidos por ambos métodos se recogen en la **Tabla XLIV**. Los análisis fueron realizados por duplicado reflejándose en la tabla el valor medio de las medidas.

Tabla XLIV
Resultados de los análisis de plutonio en resinas gastadas de intercambio iónico y
concentrados de evaporador
Resultados de resinas en Bq/g y concentrados en Bq/mL

REFERENCIA	(Método A)		(Método B)	
	^{241}Pu	2σ (%)	^{241}Pu	2σ (%)
Resina 1	8.69×10^2	6	7.77×10^2	5
Resina 2	2.39×10^3	6	2.40×10^3	4
Resina 3	2.81×10^3	8	2.60×10^3	6
Concentrado 1	1.60×10^1	25	1.70×10^1	18
Concentrado 2	3.40×10^1	9	3.60×10^1	8
Concentrado 3	1.00×10^1	0.6	9.00×10^0	6

Los resultados obtenidos con uno u otro método de cálculo del rendimiento químico de separación, coinciden dentro de los errores experimentales. Cualquiera de los dos métodos permite realizar de una forma sencilla y rápida la determinación de ^{241}Pu .

El método A de cálculo del rendimiento químico de separación, tiene el inconveniente de que hay que realizar una segunda electrodeposición y una segunda medida de la fuente radiactiva por espectrometría alfa, con lo que el tiempo de análisis es mayor que mediante el método de cálculo B.

3.6.4. Comparación de los métodos de cromatografía de intercambio aniónico y de cromatografía de extracción

Se comparan los resultados de ambos métodos en la misma muestra en la que se ha determinado la efectividad del proceso. Los resultados de ^{241}Pu y los emisores alfa del plutonio se muestran en la **Tabla XLV**.

Tabla XLV

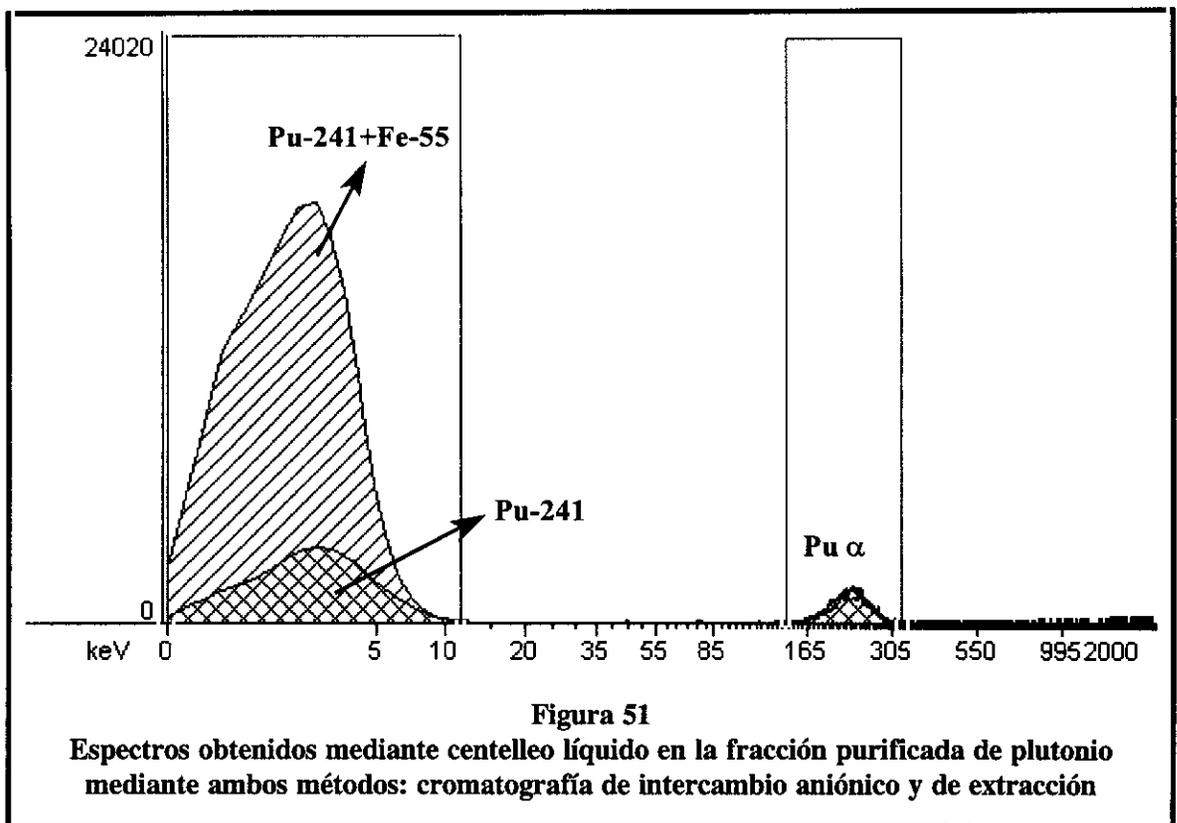
Comparación de los resultados obtenidos en una muestra de una resina gastada de intercambio iónico mediante cromatografía de intercambio aniónico (C.I.) y cromatografía de extracción (C.E.)

Método	Rendimiento químico	^{238}Pu (Bq/g)	2σ (%)	$^{239/40}\text{Pu}$ (Bq/g)	2σ (%)	^{241}Pu (Bq/g)	2σ (%)
C.I.	90	4.40×10^1	11	7.90×10^0	10	8.58×10^2	3
C.E.	50	4.00×10^1	10	7.00×10^0	14	4.14×10^3	3

Se observa que los resultados obtenidos mediante ambos métodos para el ^{238}Pu y $^{239/40}\text{Pu}$ son coincidentes dentro de los errores experimentales. El rendimiento químico obtenido mediante cromatografía de extracción es aproximadamente del 50% mientras que mediante cromatografía de intercambio iónico se obtienen valores de aproximadamente 90%.

Con relación al valor del ^{241}Pu se observa que mediante cromatografía de extracción el valor es mucho mayor que mediante cromatografía de intercambio aniónico. La **Figura 51** muestra los espectros del plutonio obtenidos mediante el conteo por centelleo en fase líquida de la fracción de plutonio separada mediante ambos métodos. Se observa que los espectros alfa del plutonio son coincidentes mientras los espectros de ^{241}Pu presentan una gran discrepancia, por lo tanto la relación $^{241}\text{Pu}/\text{Pu}\alpha$ no permanece constante (mediante cromatografía de intercambio la relación es 11.9 y mediante cromatografía de extracción es 76.9) esto implica que el espectro que se

observa en bajas energías debe ser consecuencia de cualquier otro radionucleido presente en la muestra. Según la forma del espectro y conociendo los diferentes radionucleidos presentes es posible indicar que la contaminación solo se puede deber a ^{54}Mn o ^{55}Fe , radionucleidos que como se ha indicado anteriormente presentan emisión por captura electrónica y por lo tanto presentan sus espectros en la zona de más baja energía.



El ^{54}Mn según los resultados que se muestran en la **Tabla XLII** queda totalmente descartado. Por otro lado, la muestra que contiene la fracción de plutonio, previamente analizada por centelleo líquido, se mide mediante espectrometría gamma de bajas energías obteniéndose el espectro que se muestra en la **Figura 52** donde se confirma la presencia de ^{55}Fe .

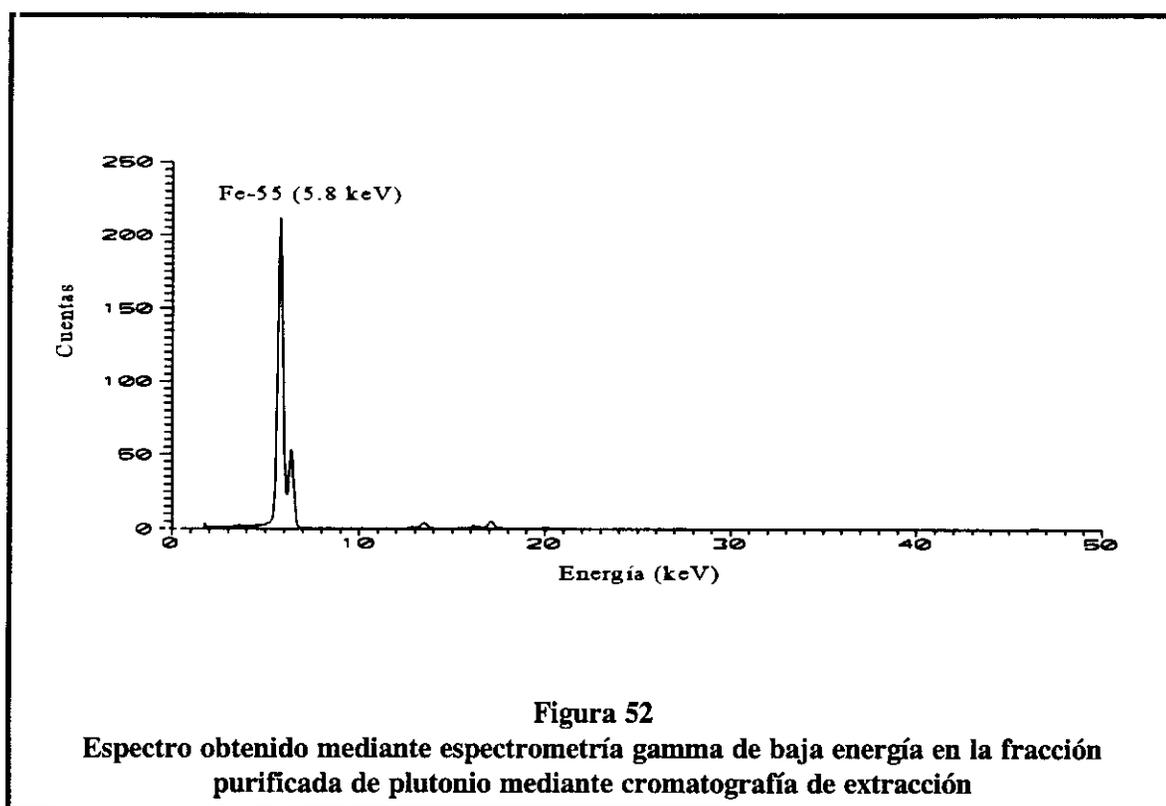


Figura 52

Espectro obtenido mediante espectrometría gamma de baja energía en la fracción purificada de plutonio mediante cromatografía de extracción

Esto indica que a pesar del bajo porcentaje (0.69%) de la actividad de la muestra inicial de ^{55}Fe (aproximadamente 10^5 Bq/g) que permanece en la disolución purificada de ^{241}Pu , la actividad de ^{55}Fe es un valor alto que afecta a la determinación de ^{241}Pu , ya que se parte de una actividad de ^{55}Fe 10^5 - 10^6 veces superior a la de ^{241}Pu , por lo tanto el ^{55}Fe es un potencial interferente mediante el método de cromatografía de extracción.

Todo lo anteriormente expuesto indica que aunque el método de cromatografía de extracción es un método rápido y que genera poco volumen de residuos, se puede aplicar para la determinación de los emisores alfa del plutonio pero no así para la determinación del ^{241}Pu , radionucleido de interés en esta Memoria.

Finalmente, se debe indicar que los límites de detección obtenidos con el método de cromatografía de intercambio aniónico, aplicando el criterio de Currie, son 2.85×10^0 Bq/g para las resinas gastadas de intercambio iónico y 2.17×10^{-1} Bq/mL para

los concentrados de evaporador, para un tiempo de contaje de 60 minutos, un rendimiento químico del 95% y 0.019 g de resina ó 0.25 mL de concentrado de evaporador.

3.6.5. Comparación del método de separación con los existentes en la bibliografía

En la bibliografía estudiada existen numerosos métodos de separación para la determinación de actínidos (principalmente ^{238}Pu , $^{239/40}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{242}Cm y ^{244}Cm) entre los que destacan las técnicas de intercambio iónico (135,136), extracción líquido-líquido (137,138), precipitación (139), cromatografía de extracción (140) y combinaciones de las distintas técnicas (141,142). Algunos de los métodos mencionados aunque fiables y precisos para la determinación de los actínidos emisores alfa no lo son para la determinación de ^{241}Pu .

El método de intercambio iónico y coprecipitación elegido (143,144), con las variaciones necesarias para su aplicación en resinas de intercambio iónico y concentrados de evaporador procedentes de las centrales nucleares españolas, a pesar de su complejidad, resulta específico, pudiéndose determinar la actividad del ^{241}Pu sin interferencias al obtenerse unos excelentes factores de separación de actínidos frente a las tierras raras y al hierro, si se compara con otros métodos basados principalmente en técnicas de extracción líquido-líquido (145,146).

Una vez separado el plutonio, como se ha indicado en el apartado de antecedentes bibliográficos, no son muchos los métodos que existen para la determinación del ^{241}Pu , sobre todo si se considera la aplicación de los métodos a muestras procedentes de residuos radiactivos y no solo a muestras ambientales que contienen pocos elementos radiactivos interferentes. Además, los métodos mencionados presentan ciertas desventajas con relación al que se ha fijado en esta Memoria.

Así, la medida por espectrometría alfa del ^{241}Am formado en la muestra del plutonio una vez separado el americio requiere tiempos muy largos de espera (2-3 años) no pudiéndose utilizar en situaciones de emergencia.

En cuanto a los métodos que realizan la medida por centelleo líquido, aquellos que disuelven con HNO_3 la muestra electrodepositada en discos de acero inoxidable, presentan el inconveniente de elevadas impurezas, lo que lleva consigo una elevada extinción, fenómenos de quimioluminiscencia y por consiguiente grandes errores en la medida.

En la extracción del plutonio con centelleadores extractantes se obtienen peores rendimientos químicos (40-70%) que con el método desarrollado en esta Memoria (80-100%).

Por lo que se refiere al método en el que se sumergen los discos de acero inoxidable procedentes de la electrodeposición en soluciones centelleadoras, se obtienen bajas eficiencias de contaje por lo que se debe emplear bastante tiempo en la medida (24 horas) para obtener valores que no estén afectados por un gran error.

Finalmente, el método por el que se analiza el plutonio mediante espectrometría de masas resulta muy costoso.

Se debe indicar que el método de extracción líquido-líquido encontrado en la bibliografía, que se aplica al mismo tipo de muestras que las analizadas en esta Memoria, presenta eficiencias de contaje (18%) y rendimientos químicos (60%) más bajos que los obtenidos en este estudio (40% y un intervalo que oscila entre 80-100%, respectivamente). Por otro lado, en dicho procedimiento no se produce una total descontaminación del ^{60}Co , produciéndose importantes interferencias y por consiguiente errores en la determinación de la actividad.

3.7. CORRELACIÓN ENTRE EMISORES DE RADIACIÓN BETA Y EMISORES DE RADIACIÓN GAMMA (^{60}Co y ^{137}Cs)

Como se ha puesto de manifiesto a lo largo de la Memoria, los radionucleidos emisores beta puros son, en la actualidad, imposibles de medir mediante técnicas de contaje directo, requiriéndose para su determinación métodos destructivos del residuo y por consiguiente análisis complejos. Es por ello, por lo que se trata de establecer unas funciones que correlacionen la actividad de los radionucleidos que se pueden cuantificar fácilmente por espectrometría gamma (principalmente ^{60}Co y ^{137}Cs) sin necesidad de separaciones radioquímicas previas, con la actividad de aquellos radionucleidos para los que es necesario realizar separaciones complejas y costosas. De esta forma una vez conocida la actividad de ^{60}Co o ^{137}Cs será posible calcular indirectamente, a través de la función de correlación, las actividades de los radionucleidos que se consideran “críticos” y que en esta Memoria son ^3H , ^{14}C , ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{99}Tc y ^{241}Pu .

Una vez establecida la validez del modelo empleado para la determinación de las correlaciones, en el futuro y teniendo en cuenta la configuración (geometría, materiales y blindajes) de los bidones donde se acondicionan los residuos (resinas gastadas de cambio iónico y concentrados de evaporador), será posible mediante la medida de los radionucleidos fáciles de medir asegurar el inventario de los radionucleidos “críticos”.

En esta Memoria se realiza un estudio preliminar, con los datos experimentales obtenidos en los análisis destructivos de las muestras procedentes de las corrientes de residuos definidas previamente, que permita asegurar la aplicabilidad del método de correlación escogido. Las muestras analizadas se resumen en la **Tabla XLVI**:

Tabla XLVI
Número de resinas y concentrados analizados

Tipo de reactor	Corrientes de residuos	
	Resinas	Concentrados
PWR	21	17
BWR	25	25
Total	46	42

En cada una de estas muestras se han realizado los análisis de los radionucleidos objeto de estudio en esta Memoria. Aquellos resultados obtenidos que están por debajo del límite de detección del método se han excluido ya que su posible correlación con aquéllos que están por encima de dicho límite no proporciona información significativa. A modo de resumen, el número de datos con el que se han realizado las correlaciones se muestra en la **Tabla XLVII**.

Tabla XLVII
Número de radionucleidos analizados en diferentes tipos de residuos y centrales nucleares

Tipo de reactor	Resinas					
	³ H	¹⁴ C	⁶³ Ni	⁹⁰ Sr	⁹⁹ Tc	²⁴¹ Pu
PWR	21	21	21	18	10	15
BWR	22	23	21	21	10	21
Tipo de reactor	Concentrados					
	³ H	¹⁴ C	⁶³ Ni	⁹⁰ Sr	⁹⁹ Tc	²⁴¹ Pu
PWR	15	15	15	14	8	6
BWR	21	23	24	25	16	19

Según los datos encontrados en la bibliografía (147,148), se requiere al menos 15 pares de medidas para que este tipo de correlaciones se consideren de una calidad aceptable.

3.7.1. Selección de radionucleidos fáciles de medir

La existencia de correlación entre un radionucleido fácil de medir y uno considerado “crítico” implica que ambos se comportan de forma comparable desde su origen hasta la corriente de residuos.

Los radionucleidos ^{60}Co , ^{137}Cs y ^{144}Ce se utilizan en diferentes estudios de correlación (16,147-149) como fáciles de medir.

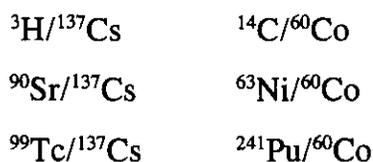
El ^{60}Co es un producto de activación que se origina en la interacción de neutrones térmicos con los materiales estructurales empleados en la Centrales Nucleares. Dicho radionucleido se encuentra casi siempre presente en los residuos radiactivos, tienen un período de semidesintegración relativamente elevado (5 años) y se analiza fácilmente por espectrometría gamma. Por lo tanto se puede estudiar la correlación de este radionucleido con los productos de activación ^{14}C y ^{63}Ni emisores beta.

El ^{137}Cs es un producto de fisión que está casi siempre presente en los residuos radiactivos, tiene un período de semidesintegración elevado (31 años) y se analiza fácilmente por espectrometría gamma. Se puede estudiar su correlación con otros productos de fisión como ^{90}Sr y ^{99}Tc .

El ^3H , que se produce por fisión o activación (11), se ha comprobado que se relaciona mejor con ^{137}Cs . Los elementos transuránicos, incluyendo ^{241}Pu , presentan su mejor correlación con el ^{144}Ce (producto de fisión con un período de semidesintegración de 285 días) (100) ya que el comportamiento químico del cerio es similar al de los elementos transuránicos en el refrigerante del reactor y en los sistemas de tratamiento de residuos. Sin embargo es difícil realizar las medidas gamma de ^{144}Ce porque los rayos gamma de bajas energías (0.13 MeV) pueden ser enmascarados por el elevado fondo de las interacciones Compton producidas por otros emisores gamma presentes en las muestras procedentes de Centrales Nucleares. La interferencia Compton podría

minimizarse si se miden las emisiones gamma (0.696 ó 2.186 MeV) producidas por el hijo del cerio, ^{144}Pr que se encuentra en equilibrio con él. Sin embargo, estas emisiones se producen en tan pequeña proporción (1.5 y 0.7%, respectivamente) que sólo se podría medir en muestras que presentan el ^{144}Ce en muy alta concentración radiactiva, aunque incluso para éste tipo de muestras, es aconsejable la medida de las emisiones gamma (0.13 MeV) incluso con la interferencia Compton debido a su mayor intensidad (11%) y mayor eficiencia de contaje. Sin embargo, el ^{144}Ce no ha sido detectado en ninguna de las muestras analizadas para este estudio por lo que se ha realizado la correlación del ^{241}Pu con ^{60}Co y ^{137}Cs obteniéndose los mejores resultados con ^{60}Co .

En resumen, los radionucleidos escogidos como fáciles de medir han sido ^{60}Co y ^{137}Cs , estudiándose las relaciones entre las siguientes parejas:



3.7.2. Método de evaluación de las correlaciones

La evaluación de los datos obtenidos se ha realizado utilizando un método que consiste en la regresión lineal ponderada de las variables en forma logarítmica (16, 150). Se ha escogido este método principalmente por los siguientes motivos:

1º. La función entre las variables que se expresa como:

$$c(c) = a * c(k)^b$$

donde $c(c)$ es la actividad de los radionucleidos “críticos” y,

$c(k)$ es la actividad de los radionucleidos fáciles de medir

puede representarse mediante una línea recta en escala logarítmica:

$$y = A + B * x$$

con $y = \log c(c)$, $x = \log c(k)$

$A = \log a$, ordenada en el origen y, $B = b$, pendiente.

La representación logarítmica interesa ya que las actividades de los distintos radionucleidos varían en un amplio margen (de 6 a 10 órdenes de magnitud).

2º. La regresión ponderada permite tener en cuenta las variaciones de precisión en las medidas de actividad, tanto en x como en y.

En la resolución de un ajuste de este tipo se requieren cálculos numéricos muy complejos al presentarse errores en ambas variables. Sin embargo existe una aproximación que, según se indica en la bibliografía (151-154), proporciona valores de la pendiente y la ordenada en el origen que difieren en un tanto por ciento muy pequeño de la solución. El único inconveniente en este tratamiento es que en casos extremos se puede llegar a sobreestimar aproximadamente en un 40% el error de la pendiente y la ordenada en el origen. En dicha aproximación se utilizan las siguientes expresiones:

$$A = \frac{\sum x_i^2 w_i \sum y_i w_i - \sum x_i w_i \sum x_i y_i w_i}{\sum w_i \sum x_i^2 w_i - (\sum x_i w_i)^2}$$

$$B = \frac{\sum w_i \sum x_i y_i w_i - \sum x_i w_i \sum y_i w_i}{\sum w_i \sum x_i^2 w_i - (\sum x_i w_i)^2}$$

$$\text{Varianza de } A \quad \sigma_A^2 = \frac{\sum x_i^2 w_i \sum d_i^2 w_i}{(n-2)(\sum w_i \sum x_i^2 w_i - (\sum x_i w_i)^2)}$$

$$\text{Varianza de } B \quad \sigma_B^2 = \frac{\sum w_i \sum d_i^2 w_i}{(n-2)(\sum w_i \sum x_i^2 w_i - (\sum x_i w_i)^2)}$$

$$\text{Coeficiente de correlación } R = \frac{\sum w_i \sum x_i y_i w_i - \sum x_i w_i \sum y_i w_i}{(\sum w_i \sum x_i^2 w_i - (\sum x_i w_i)^2)^{1/2} (\sum w_i \sum y_i^2 w_i - (\sum y_i w_i)^2)^{1/2}}$$

donde:

$$d_i = y_i - A - B * x_i$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} = \frac{1}{\sigma_{y_i}^2 + B^2 * \sigma_{x_i}^2} \quad (\text{Función de ponderación})$$

Los sumatorios están extendidos desde $i=1$ a n , donde n es el número de puntos, σ_{y_i} representa la desviación estándar de la variable y_i , σ_{x_i} la desviación estándar en la variable x_i , y B es la pendiente obtenida a partir de un ajuste convencional por mínimos cuadrados, donde se asume que los valores del eje y contienen todo el error en cada pareja de puntos. Al resolver el ajuste, la nueva estimación de B que se obtiene se introduciría en w_i , repitiéndose el proceso hasta que se consigue la convergencia. En los distintos casos estudiados en esta Memoria solo se realiza una iteración ya que $\sigma_{y_i}^2 > B^2 * \sigma_{x_i}^2$.

3.7.3. Validez de las correlaciones

En un análisis de regresión se debe verificar la validez de la hipótesis representada por el modelo matemático mediante un test estadístico. Esto es aconsejable porque incluso cuando las concentraciones de dos radionucleidos son independientes y no están relacionadas, mediante un ajuste de los datos por mínimos cuadrados se obtiene una recta con una pendiente determinada. En la práctica habitual, la bondad del ajuste lineal se estima por el **coeficiente de correlación, R**, cuyo valor oscila desde 0, cuando no hay correlación, a ± 1 , cuando hay una completa correlación. Cuando el coeficiente de correlación no es significativamente distinto de cero no implica necesariamente que no exista correlación entre las dos variables, sino sólo que no hay una correlación lineal.

Una segunda estimación de la bondad del ajuste se puede realizar a través del **ensayo F**. Este ensayo evalúa la validez de la relación entre las concentraciones de los dos radionucleidos más que la incertidumbre en el factor de correlación (155). Dicho ensayo es una análisis de varianzas donde se relaciona:

- (1) una suma de cuadrados debido a la regresión (diferencia entre los valores ajustados y la media), y

- (2) una suma de cuadrados sobre la regresión (distancias entre los datos y el valor ajustado, residuos).

Por lo tanto, el factor F para el ajuste es la relación de la media de los cuadrados de la regresión y la media de los cuadrados de los residuos:

$$F = \frac{\text{Suma de los cuadrados de la regresión / grados de libertad del modelo}}{\text{Suma de los cuadrados de los residuos / grados de libertad de los residuos}}$$

Para una correlación significativa estadísticamente, el cuadrado de los residuos, es decir, el ajuste de la recta a los valores (el denominador) debe ser relativamente pequeño, dando un valor elevado de F, esto significa que el ajuste entre el modelo y los datos es bueno y, por consiguiente, que cualquier desviación sería debida a las incertidumbres que existen entre las medidas y no a la falta de ajuste entre el modelo y los datos. Por otro lado, la integral de la función f desde 0 al valor de F indica la probabilidad de un ajuste significativo, es decir, el nivel de confianza de que exista una correlación entre las actividades de los dos radionucleidos.

3.7.4. Correlaciones

Con el fin de estudiar las posibles correlaciones con el tipo de corriente y con el tipo de central se han formado los siguientes grupos de datos en cada pareja estudiada:

- 1°. Resinas y concentrados de las centrales PWR y BWR.
- 2°. Resinas y concentrados de las centrales PWR.
- 3°. Resinas y concentrados de las centrales BWR.
- 4°. Resinas de las centrales PWR y BWR.
- 5°. Concentrados de las centrales PWR y BWR.
- 6°. Resinas de las centrales PWR.
- 7°. Concentrados de las centrales PWR.
- 8°. Resinas de las centrales BWR.
- 9°. Concentrados de las centrales BWR.

En el estudio de las correlaciones no se ha eliminado los valores de ninguna muestra que presente resultados superiores al límite de detección.

3.7.5. Resultados de las correlaciones con ^{60}Co

3.7.5.1. $^{14}\text{C}/^{60}\text{Co}$

La mayor producción de ^{14}C en una central se origina por activación neutrónica del $^{14}\text{N}(n, p)$ y $^{17}\text{O}(n, \alpha)$ presente en el agua de refrigeración. La mayor parte de la actividad se libera en forma de gas ($^{14}\text{CO}_2$ en las centrales BWR y como hidrocarburos en las PWR). Otra parte de la actividad se encontraría formando parte de compuestos insolubles, principalmente como carbonato (24), lo que indica que el ^{14}C con toda probabilidad se encuentra tanto en las resinas como en concentrados en dicha forma. Los datos obtenidos en la **Tabla XLVIII** muestran:

- Muy baja correlación cuando se mezclan los datos de distinto tipo de central (PWR+BWR) y corriente, debido al diferente comportamiento del ^{14}C y ^{60}Co tanto en las resinas como en los concentrados. Así por ejemplo, en el caso de las resinas, se ha observado durante el manejo y muestreo una gran tendencia a perder ^{14}C (156), efecto que se pone de manifiesto cuando se combinan los datos de las resinas procedentes de diferentes centrales aunque éstas sean del mismo tipo.

- Muy baja correlación en los concentrados debido a que el comportamiento del ^{14}C en el proceso de la concentración por evaporación de los residuos es diferente al seguido por el ^{60}Co , como consecuencia de la emisión del ^{14}C en forma de gas.

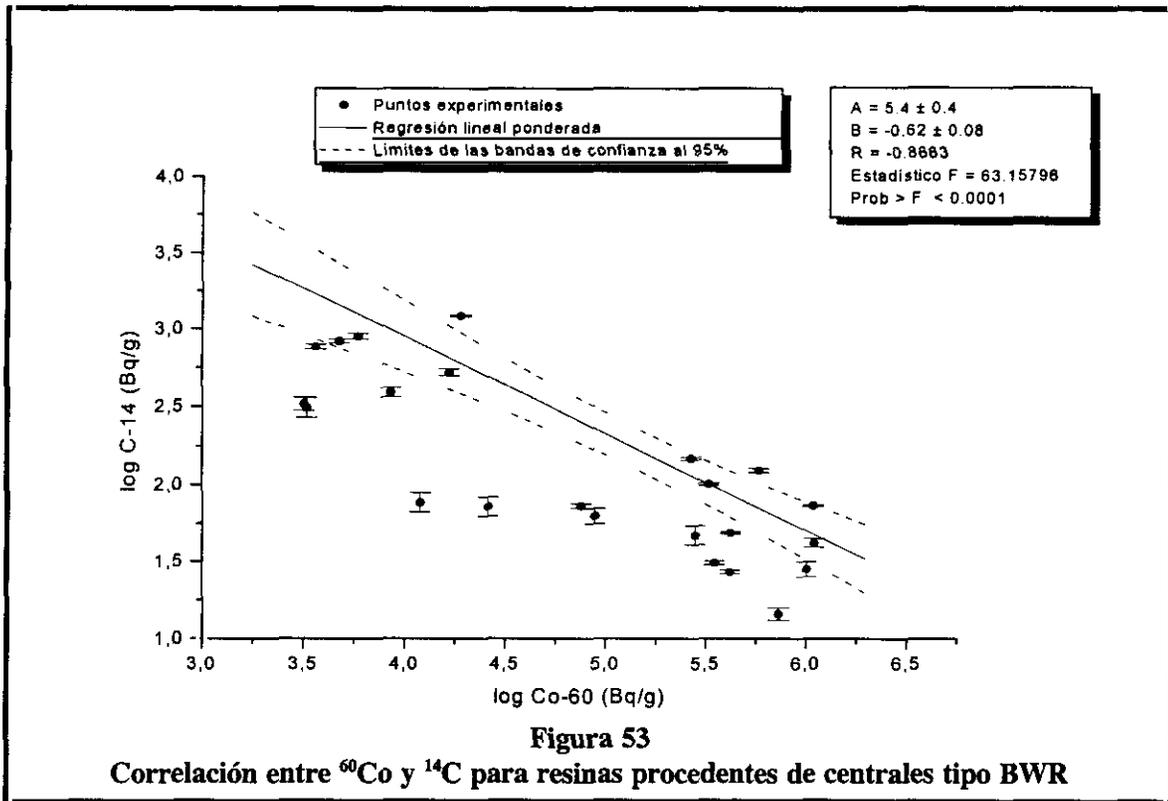
- Buena correlación en las resinas que proceden de las centrales tipo BWR probablemente debido a que en este caso todos los datos proceden de la misma central y por consiguiente el manejo y tratamiento de las resinas será igual en todos los casos, por lo que el comportamiento del ^{14}C y ^{60}Co será comparable.

Como se observa en la Tabla XLVIII, la correlación obtenida muestra un valor negativo en la pendiente, esto es consecuencia de que dada la poca afinidad de los carbonatos por las resinas (25) a medida que éstas se saturan, los carbonatos son desplazados y sustituidos por aniones que presentan mejor capacidad de intercambio. Esto explica que a mayor actividad de ^{60}Co la actividad del ^{14}C sea menor.

En la Figura 53 se observa la representación gráfica de la correlación obtenida para el ^{14}C en las resinas procedentes de las centrales tipo BWR, donde las líneas de puntos muestran, para el ajuste realizado, los límites de las bandas de confianza con una probabilidad del 95%. El valor expresado en la gráfica como Prob > F equivale a un nivel de confianza para la correlación de $1 - \text{Prob} > F$.

Tabla XLVIII
Correlaciones $^{14}\text{C}/^{60}\text{Co}$

Procedencia	Nº datos	Factor de correlación R	ordenada origen $\log a \pm \sigma_a$	pendiente $b \pm \sigma_b$	Nivel de Confianza %
Resinas + Concentrados (PWR+BWR)	82	-0.0612	2.3 ± 0.2	-0.03 ± 0.05	41.53
Resinas + Concentrados (PWR)	36	0.4178	1.6 ± 0.3	0.23 ± 0.08	98.88
Resinas + Concentrados (BWR)	46	-0.3586	3.0 ± 0.4	-0.19 ± 0.08	98.56
Resinas (PWR+BWR)	44	-0.6509	5.3 ± 0.5	-0.6 ± 0.1	> 99.99
Concentrados (PWR+BWR)	38	-0.1267	2.3 ± 0.3	-0.07 ± 0.09	55.15
Resinas (PWR)	21	0.3745	1.3 ± 1.1	0.4 ± 0.2	90.56
Concentrados (PWR)	15	-0.3445	2.5 ± 0.4	-0.2 ± 0.1	79.14
Resinas (BWR)	23	-0.8663	5.4 ± 0.4	-0.62 ± 0.08	> 99.99
Concentrados (BWR)	23	0.1232	1.5 ± 1.0	0.2 ± 0.3	42.46



3.7.5.2. $^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$

Al igual que el cobalto, el níquel está presente en los aceros empleados habitualmente en las centrales nucleares tanto de agua a presión como en ebullición. En la interacción de los neutrones térmicos con dichos aceros se obtiene tanto ^{60}Co como ^{63}Ni , con un período de semidesintegración en ambos casos relativamente elevado (5 y 100 años, respectivamente); los dos elementos son relativamente insolubles en un medio acuoso neutro. Debido a que su producción y sus propiedades en el transporte son similares, se espera que dichos radionucleidos presenten una buena correlación.

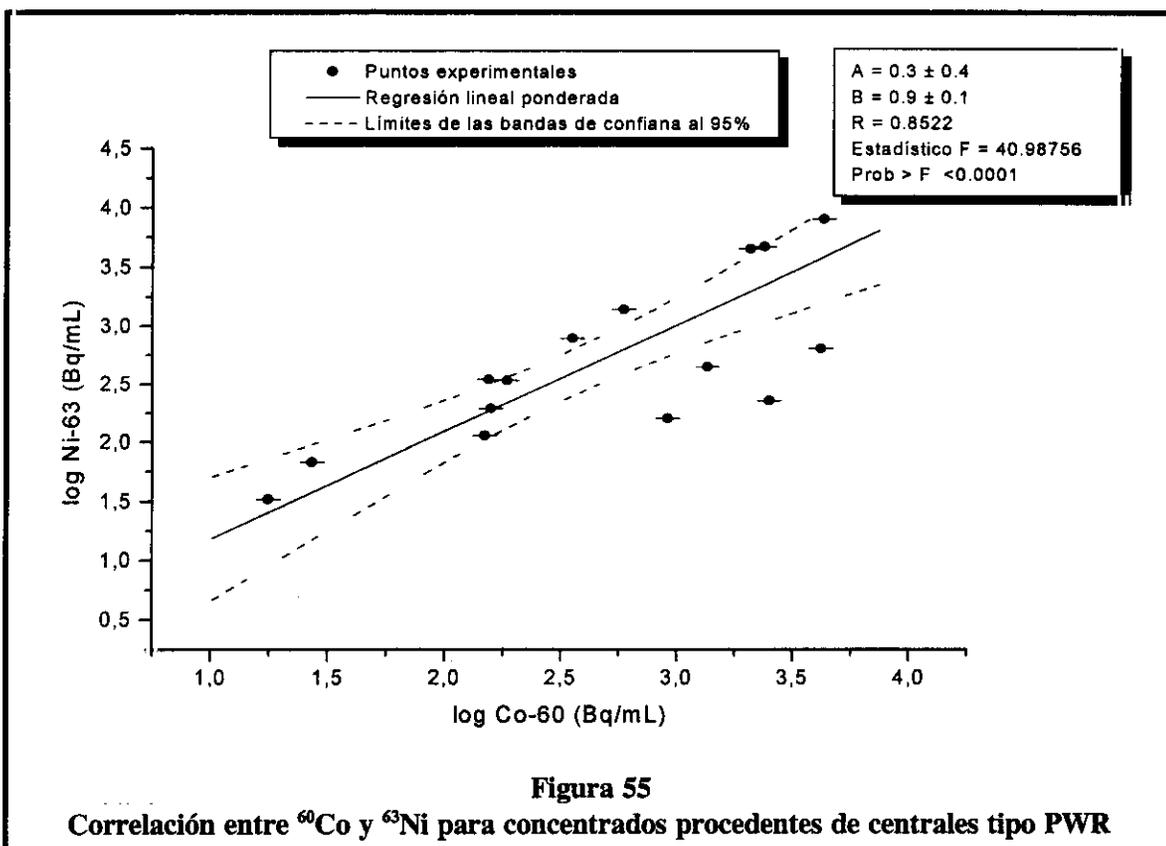
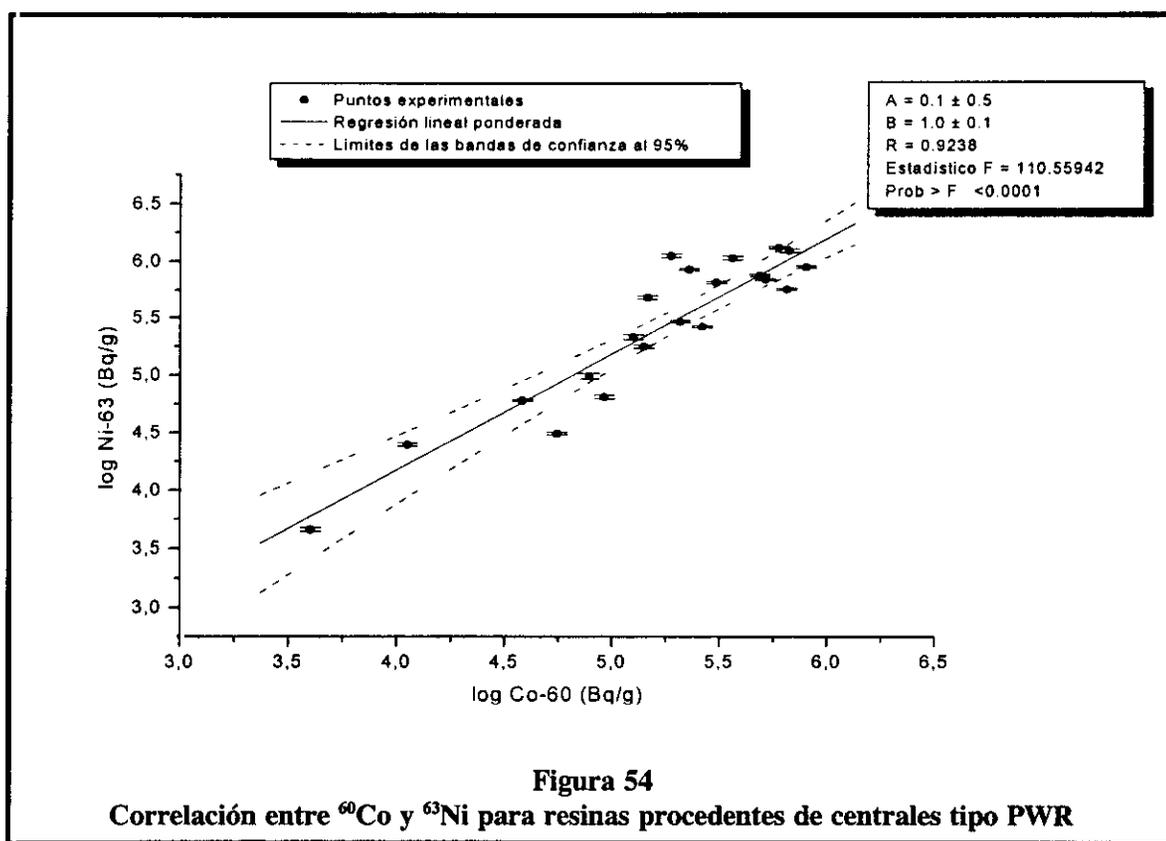
Según los resultados que se muestran en la **Tabla XLIX** se puede indicar que existe una buena correlación en todos los casos, con una probabilidad de que exista un ajuste entre el modelo estudiado y los datos mayor del 99.99%. Las distintas pendientes que se observan cuando se mezclan los datos de las corrientes y de los distintos tipos de central son consecuencia de la diferente composición que presentan los materiales

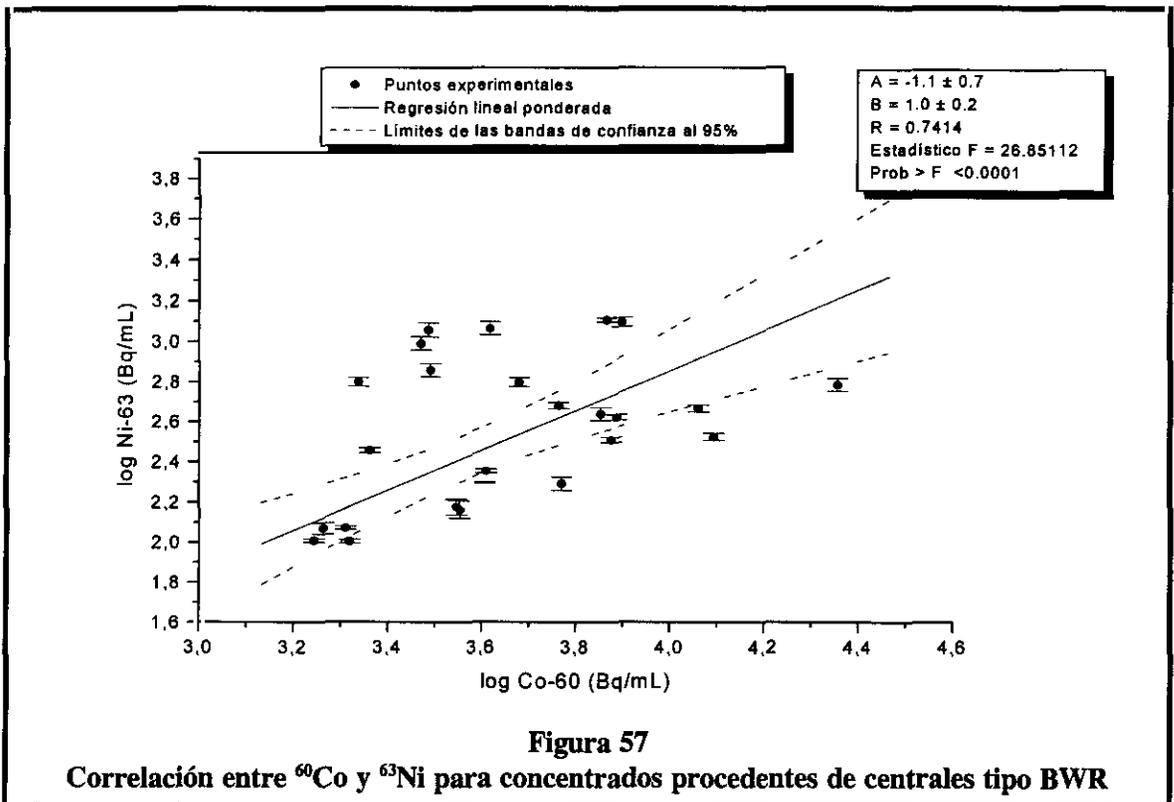
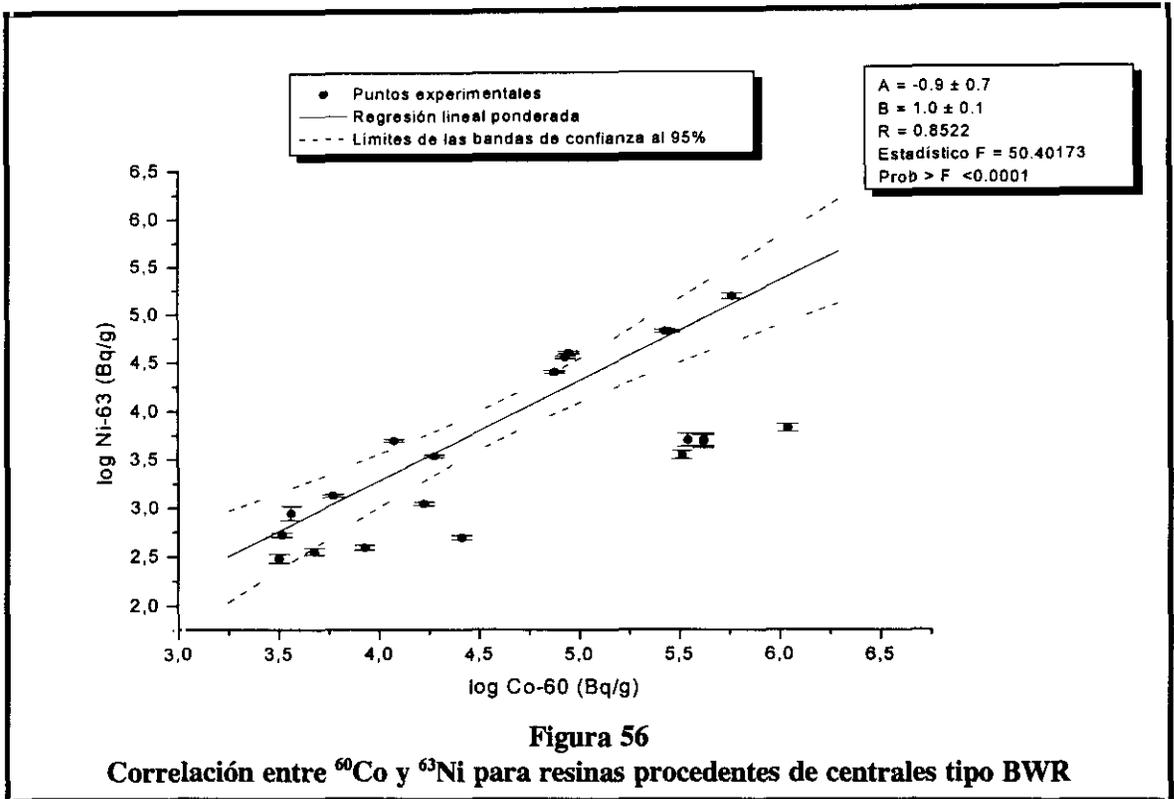
empleados en las distintas centrales (principalmente distintos tipos de aceros inoxidables, Inconel e Incolloy) y los distintos tratamientos químicos realizados en las distintas corrientes de residuos. Los mejores factores de correlación se presentan cuando se estudia cada corriente de cada tipo de central de forma individualizada, dichos factores están comprendidos entre 0.74 y 0.92.

Tabla XLIX
Correlaciones $^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co}$

Procedencia	Nº datos	Factor de correlación R	ordenada origen $\log a \pm \sigma_a$	pendiente $b \pm \sigma_b$	Nivel de Confianza %
Resinas + Concentrados (PWR+BWR)	81	0.5657	1.0 ± 0.3	0.60 ± 0.09	> 99.99
Resinas + Concentrados (PWR)	36	0.5656	1.0 ± 0.4	0.6 ± 0.1	99.97
Resinas + Concentrados (BWR)	45	0.6775	0.8 ± 0.4	0.53 ± 0.08	> 99.99
Resinas (PWR+BWR)	42	0.2230	2.5 ± 1.3	0.4 ± 0.2	86.37
Concentrados (PWR+BWR)	39	0.5647	1.0 ± 0.4	0.6 ± 0.1	99.98
Resinas (PWR)	21	0.9238	0.1 ± 0.5	1.01 ± 0.09	> 99.99
Concentrados (PWR)	15	0.8713	0.3 ± 0.4	0.9 ± 0.1	> 99.99
Resinas (BWR)	21	0.8522	-0.9 ± 0.7	1.0 ± 0.1	> 99.99
Concentrados (BWR)	24	0.7414	-1.1 ± 0.7	1.0 ± 0.2	> 99.99

En las Figuras 54 a 57 se muestran las representaciones gráficas de las funciones de correlación del ^{63}Ni para las dos corrientes (resinas y concentrados) y para los dos tipos de centrales (PWR y BWR).





3.7.5.3. $^{241}\text{Pu}/^{60}\text{Co}$

Se controla la aplicabilidad y capacidad del método de evaluación con ^{60}Co como consecuencia de la dificultad en la determinación del ^{144}Ce mediante espectrometría gamma sin separación radioquímica previa, tal como se ha indicado en el apartado 3.7.1.

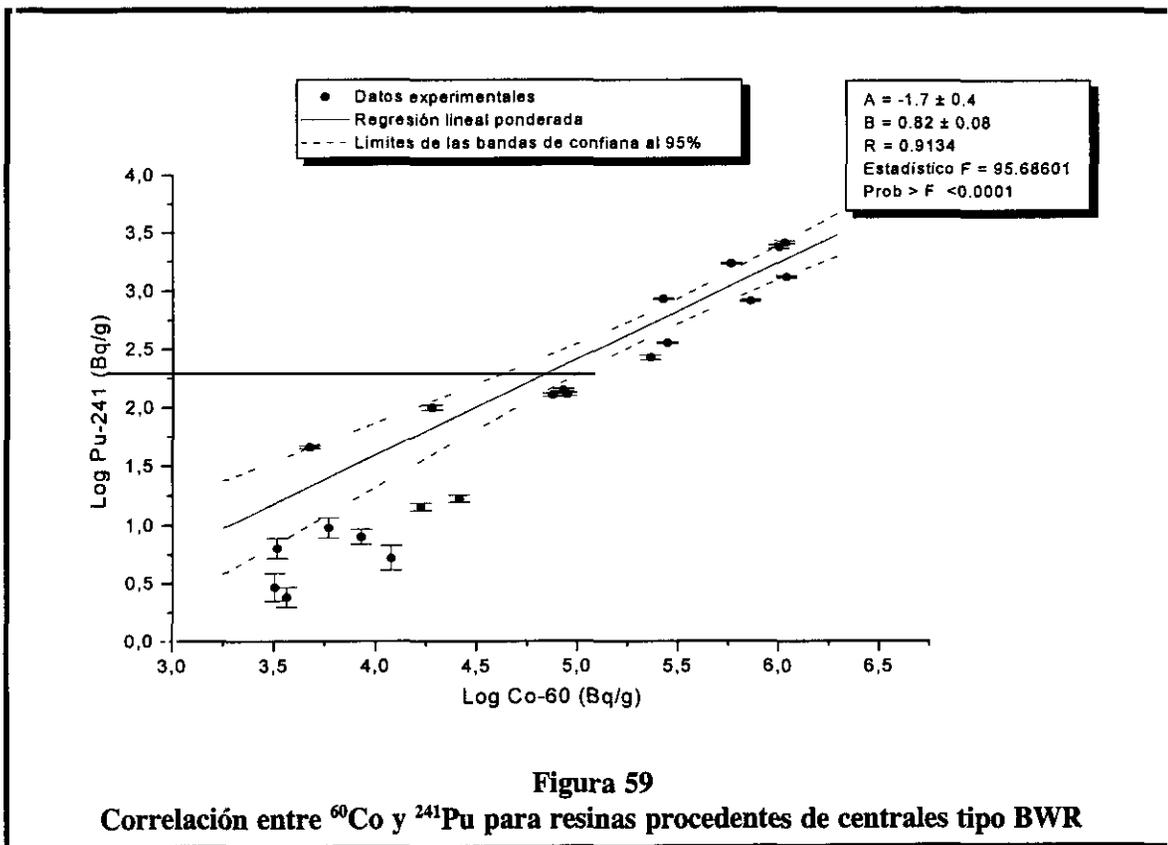
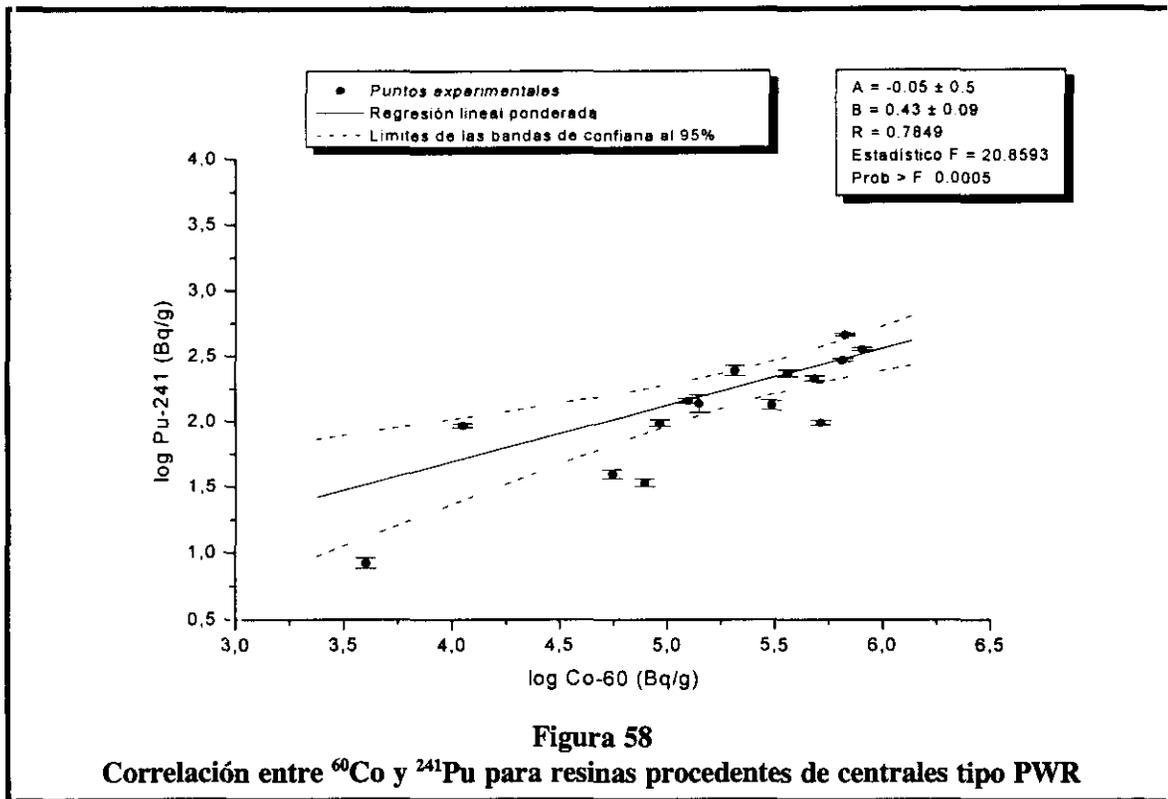
En los residuos radiactivos procedentes de centrales nucleares tanto el plutonio como el cobalto se presentan en estados relativamente insolubles y se espera que su comportamiento en las distintas corrientes de residuos sea comparable. En la **Tabla L** se presentan las distintas funciones de correlación obtenidas observándose una excelente correlación cuando se mezclan todas las muestras procedentes de distintas corrientes y centrales, sin embargo al encontrarse valores de pendientes diferentes, se considera que los resultados obtenidos a partir de las funciones determinadas individualmente para cada corriente en cada tipo de central son más fiables. En este último caso, los factores de correlación obtenidos oscilan entre 0.78 y 0.94 siendo el nivel de confianza del modelo estudiado mayor del 99.99%.

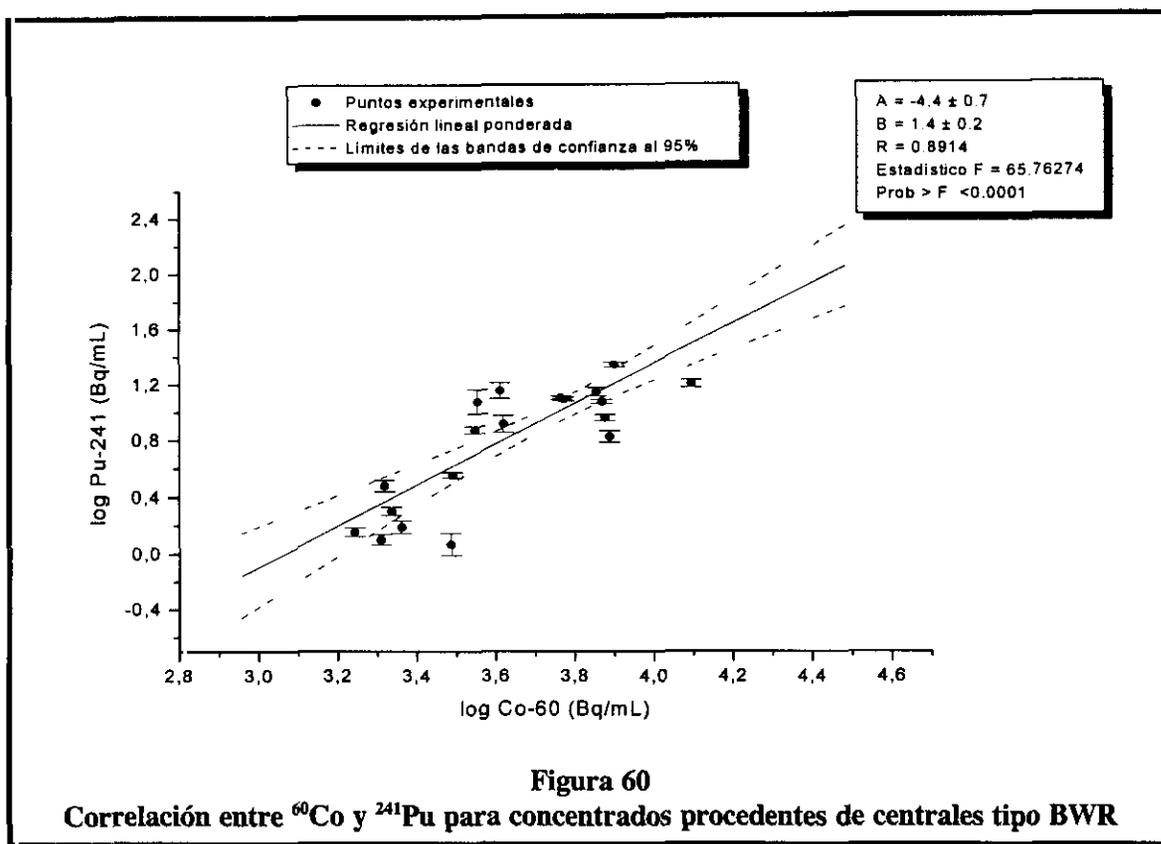
En el caso de los concentrados procedentes de las centrales PWR no hay un número suficiente de muestras que presenten valores superiores al límite de detección por lo que no es posible indicar una tendencia del comportamiento de dichos radionucleidos.

En las **Figuras 58 a 60** se muestran las representaciones gráficas de las funciones de correlación del ^{241}Pu para las dos corrientes (resinas y concentrados) y para los dos tipos de centrales (PWR y BWR).

Tabla L
Correlaciones $^{241}\text{Pu}/^{60}\text{Co}$

Procedencia	Nº datos	Factor de correlación R	ordenada origen $\log a \pm \sigma_a$	pendiente $b \pm \sigma_b$	Nivel de Confianza %
Resinas + Concentrados (PWR + BWR)	61	0.9128	-1.7 ± 0.2	0.82 ± 0.05	> 99.99
Resinas + Concentrados (PWR)	21	0.8671	-1.0 ± 0.4	0.67 ± 0.08	> 99.99
Resinas + Concentrados (BWR)	40	0.9655	-2.6 ± 0.2	0.98 ± 0.04	> 99.99
Resinas (PWR + BWR)	36	0.7570	-1.1 ± 0.5	0.71 ± 0.09	> 99.99
Concentrados (PWR + BWR)	25	0.6244	-1.1 ± 0.6	0.6 ± 0.2	99.89
Resinas (PWR)	15	0.7849	-0.05 ± 0.5	0.43 ± 0.09	99.95
Concentrados (PWR)	6	0.9826	-2.8 ± 0.4	1.2 ± 0.1	99.96
Resinas (BWR)	21	0.9134	-1.7 ± 0.4	0.82 ± 0.08	> 99.99
Concentrados (BWR)	19	0.8914	-4.4 ± 0.7	1.4 ± 0.2	> 99.99





3.7.6. Resultados de las correlaciones con ^{137}Cs

3.7.6.1. $^3\text{H}/^{137}\text{Cs}$

La producción de ^3H en centrales tipo BWR se origina principalmente por fisión ternaria y por activación neutrónica del boro presente en las barras de control. Otras fuentes de generación de ^3H de menor importancia son: activación del deuterio presente en el agua del circuito de refrigeración y de las impurezas de litio y boro en los materiales estructurales.

En cuanto a las centrales PWR el ^3H se genera igualmente por fisión ternaria, siendo en este caso muy importantes las reacciones de activación del boro ya que el control de la reactividad en este tipo de centrales se lleva a cabo regulando la concentración del boro soluble en el circuito de refrigeración (11).

Las funciones de correlación de este radionucleido se han obtenido estudiando su relación con ^{137}Cs ya que la cantidad de ^3H que aparece en el refrigerante y en otros efluentes líquidos de la central es debida principalmente al proceso de fisión. Los resultados obtenidos (Tabla LI) muestran que:

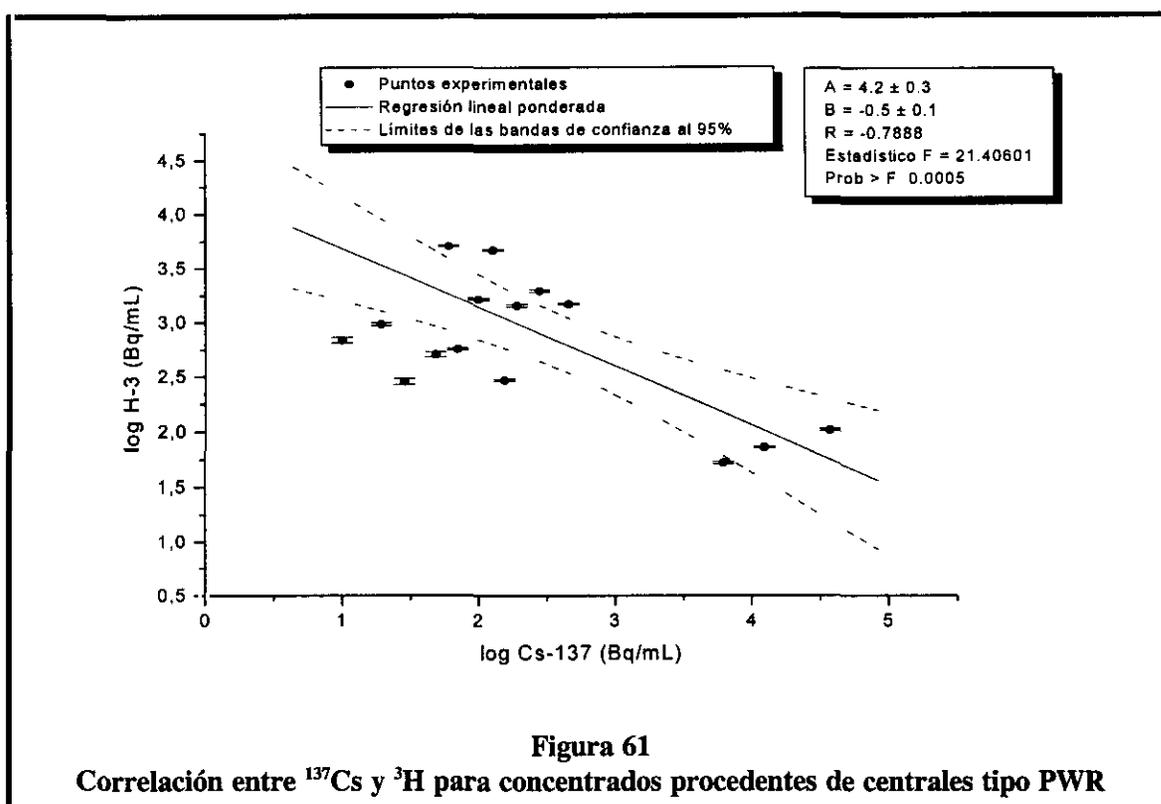
- Las resinas presentan muy baja correlación debido al diferente comportamiento del ^3H y ^{137}Cs como consecuencia de la baja afinidad del ^3H por las resinas si se compara con el ^{137}Cs . La actividad que se detecta de ^3H en dicha corriente se presenta principalmente en el agua que impregna la resina y que se recoge junto con ella en la toma de alícuota para la realización del análisis.

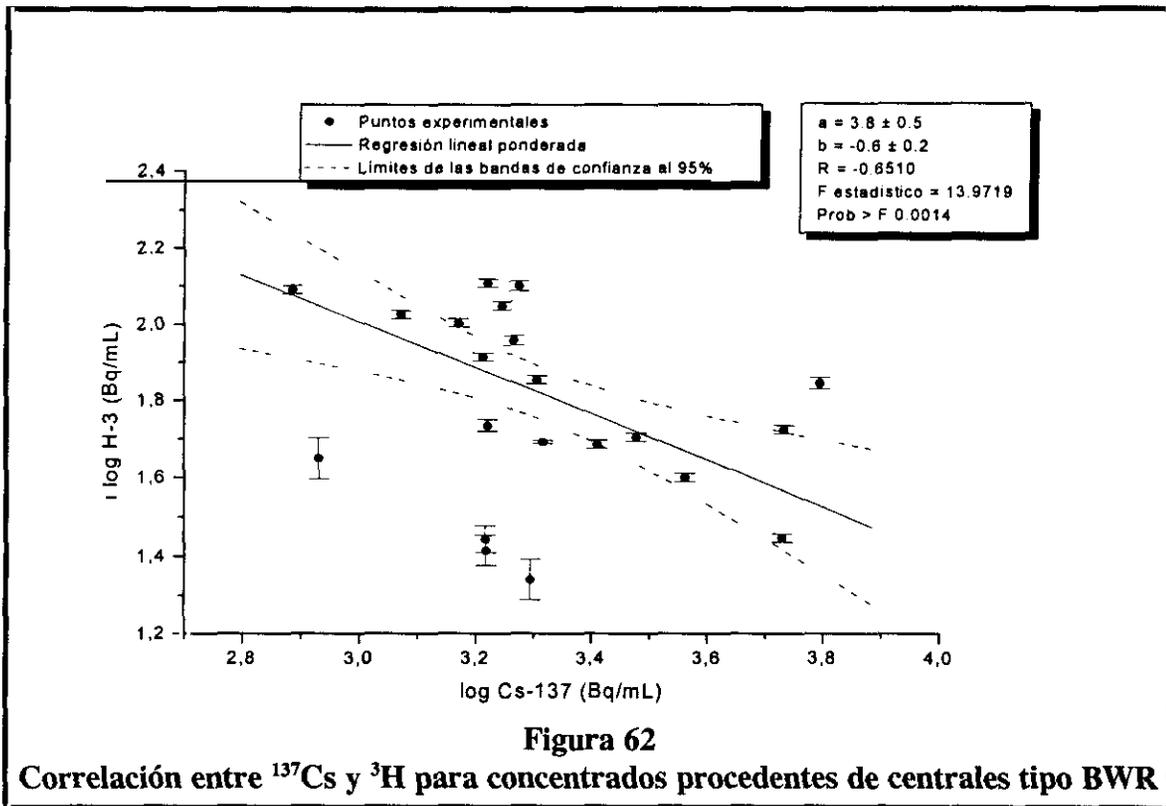
Tabla LI
Correlaciones $^3\text{H}/^{137}\text{Cs}$

Procedencia	Nº datos	Factor de correlación R	ordenada origen $\log a \pm \sigma_a$	pendiente $b \pm \sigma_b$	Nivel de Confianza %
Resinas+Concentrados (PWR+BWR)	79	-0.2631	2.6 ± 0.2	-0.16 ± 0.06	98.31
Resinas+Concentrados (PWR)	36	-0.5178	3.5 ± 0.4	-0.32 ± 0.09	99.88
Resinas+Concentrados (BWR)	43	0.4968	1.1 ± 0.2	-0.21 ± 0.05	99.96
Resinas (PWR+BWR)	43	-0.0828	2.3 ± 0.7	-0.08 ± 0.1	40.23
Concentrados (PWR+BWR)	36	-0.6640	3.8 ± 0.3	-0.6 ± 0.1	>99.99
Resinas (PWR)	21	-0.1762	3.1 ± 1.6	-0.2 ± 0.3	55.50
Concentrados (PWR)	15	-0.7888	4.2 ± 0.3	-0.5 ± 0.1	99.95
Resinas (BWR)	22	0.3294	1.8 ± 0.2	0.08 ± 0.05	86.56
Concentrados (BWR)	21	-0.6510	3.8 ± 0.5	-0.6 ± 0.2	99.86

- Los concentrados presentan una buena correlación con niveles de confianza $>99.8\%$ y factores de correlación entre -0.65 y -0.79 . Los valores de las pendientes obtenidas son negativos debido a que durante el proceso de evaporación se produce una pérdida de los radionucleidos volátiles (en este caso el ^3H) y una concentración del resto de radionucleidos no volátiles (en este caso el ^{137}Cs).

En las Figuras 61 y 62 se muestran las representaciones gráficas de las funciones de correlación del ^3H para los concentrados de los dos tipos de centrales (PWR y BWR).





3.7.6.2. $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$

El ^{90}Sr , al ser un producto de fisión, se compara con el ^{137}Cs a pesar de que químicamente el comportamiento de ambos radionucleidos es diferente, así por ejemplo, los factores de descontaminación del cesio a través de las resinas son más bajos y variables si se comparan con los del estroncio.

En los residuos radiactivos procedentes de centrales nucleares tanto el estroncio como el cesio existen en forma iónica en disolución; sin embargo, en las centrales PWR, cuyas disoluciones son a veces ligeramente alcalinas, algo del estroncio puede estar como carbonato en forma insoluble (16).

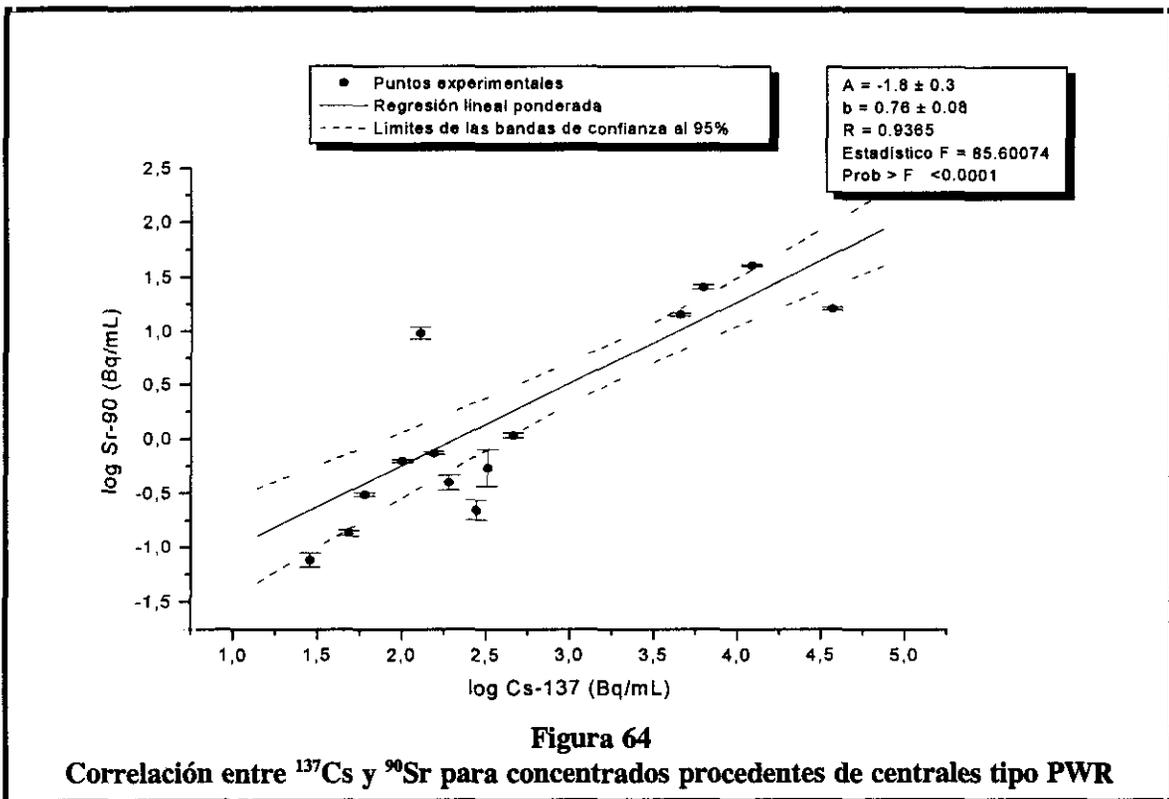
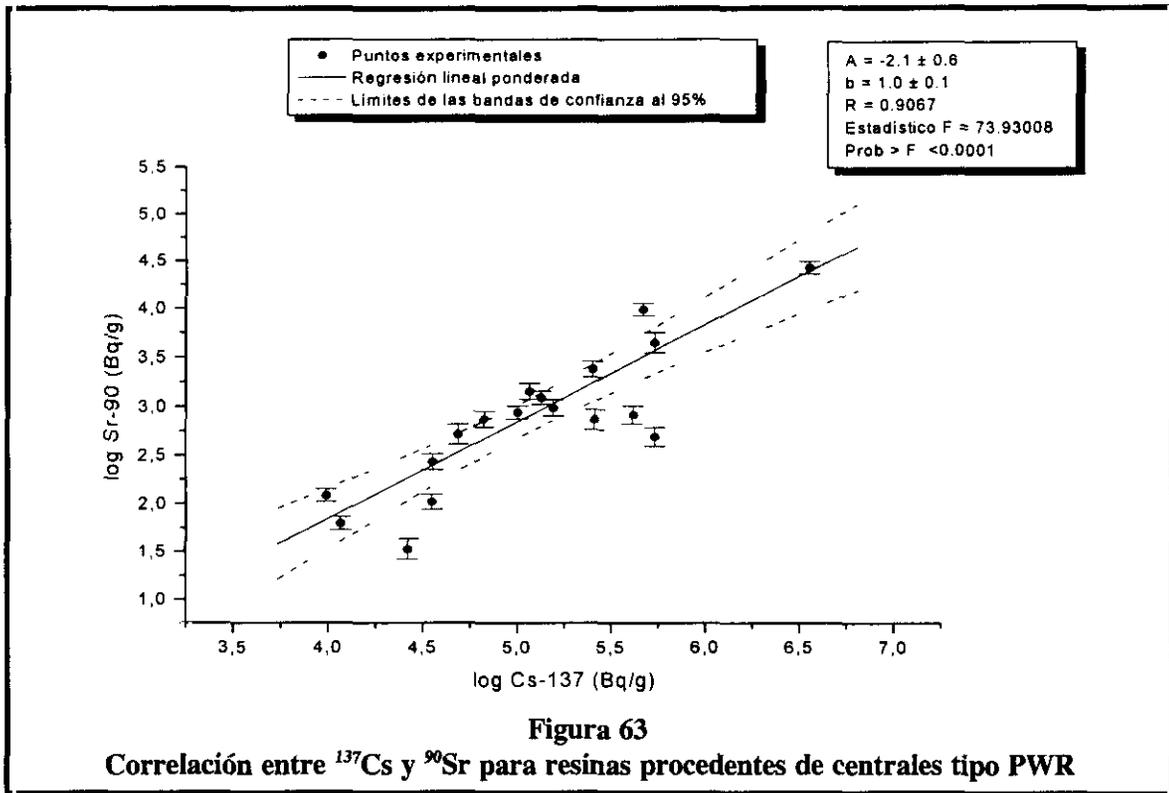
A pesar de las diferencias mencionadas en el comportamiento químico, en la **Tabla LII** se observa una excelente correlación en todos los casos, aunque al ser los valores de las pendientes diferentes, se considera que los resultados obtenidos a partir de las funciones determinadas individualmente para cada corriente en cada tipo de central

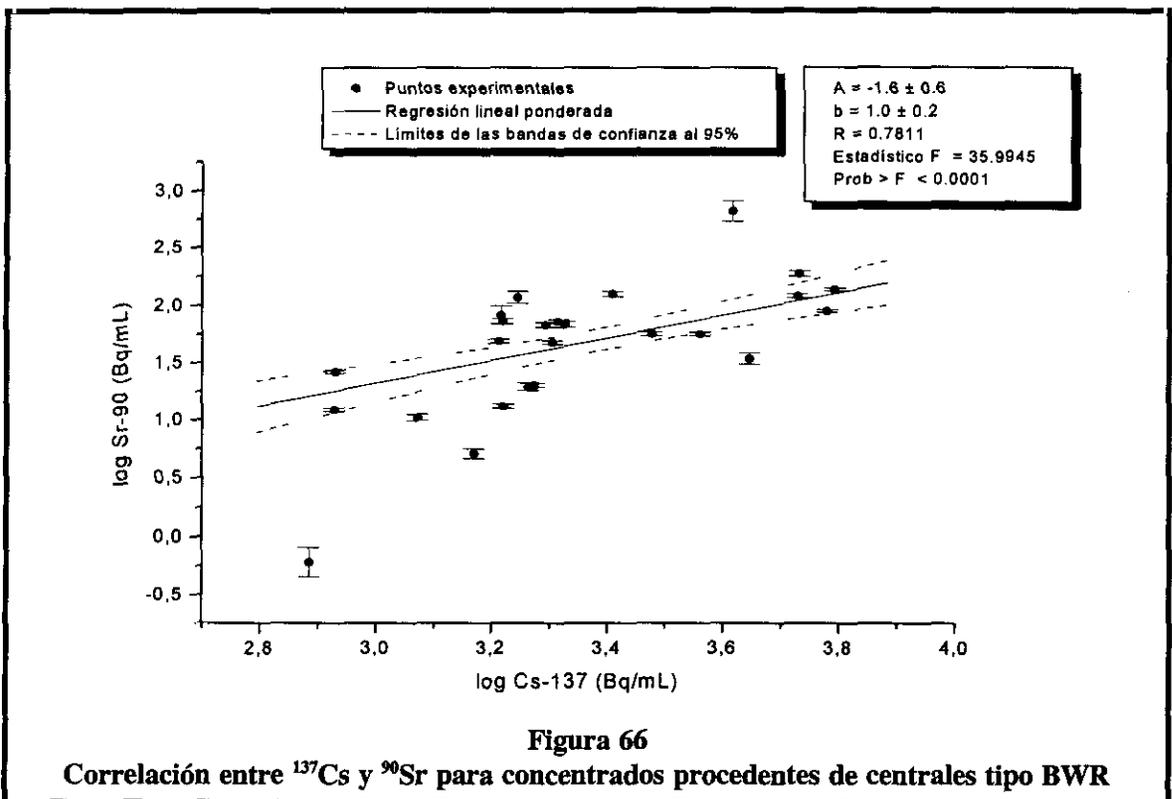
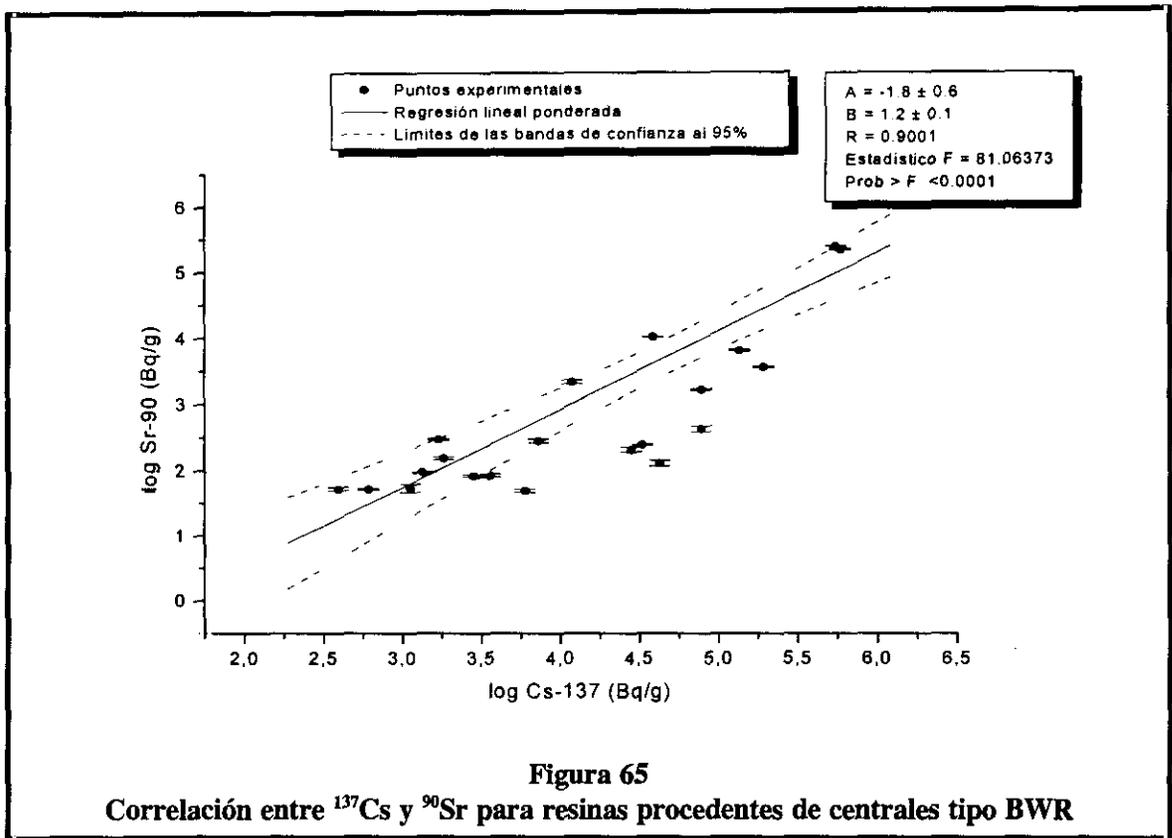
son más fiables. En estos casos, los factores de correlación obtenidos oscilan entre 0.78 y 0.94 siendo el nivel de confianza del modelo estudiado $> 99.99\%$. Los concentrados tipo BWR muestran el valor más bajo de correlación, sin embargo, el nivel de confianza de que exista una correlación entre los dos radionucleidos estudiados es también $> 99.99\%$. Esto indica que las desviaciones observadas pueden ser debidas a las incertidumbres en todas las etapas asociadas al proceso analítico: toma de muestra, tratamiento y medida.

Tabla LII
Correlaciones $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$

Procedencia	Nº datos	Factor de correlación R	ordenada origen $\log a \pm \sigma_a$	pendiente $b \pm \sigma_b$	Nivel de Confianza %
Resinas + Concentrados (PWR+BWR)	78	0.8992	-2.8 ± 0.3	1.31 ± 0.08	> 99.99
Resinas + Concentrados (PWR)	33	0.9106	-1.8 ± 0.2	0.79 ± 0.07	> 99.99
Resinas + Concentrados (BWR)	45	0.9313	-2.6 ± 0.3	1.33 ± 0.08	> 99.99
Resinas (PWR+BWR)	39	0.8822	-1.6 ± 0.5	1.1 ± 0.1	> 99.99
Concentrados (PWR+BWR)	39	0.7361	-1.4 ± 0.4	0.8 ± 0.1	> 99.99
Resinas (PWR)	18	0.9067	-2.1 ± 0.6	1.0 ± 0.1	> 99.99
Concentrados (PWR)	14	0.9365	-1.8 ± 0.3	0.76 ± 0.08	> 99.99
Resinas (BWR)	21	0.9001	-1.8 ± 0.6	1.2 ± 0.1	> 99.99
Concentrados (BWR)	25	0.7811	-1.6 ± 0.6	1.0 ± 0.2	> 99.99

En las Figuras 63 a 66 se muestran las representaciones gráficas de las funciones de correlación del ^{90}Sr para las dos corrientes (resinas y concentrados) y para los dos tipos de centrales (PWR y BWR).





3.7.6.3. $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$

Las cantidades de ^{99}Tc producidas en las centrales nucleares pueden variar de unas a otras debido a las diferencias que existen en los materiales del núcleo, en el diseño del reactor y en las características operacionales; sin embargo, en la práctica se ha observado que la producción de ^{99}Tc es aproximadamente la misma para los reactores tipo PWR y BWR (79). Aunque el ^{99}Tc es uno de los radionucleidos más abundantes producidos durante el proceso de fisión, la mayoría de éste permanece dentro de los elementos de combustible. Debido a sus formas volátiles a la temperatura de operación, algo de ^{99}Tc se escapa a través de posibles grietas al circuito de refrigeración y por consiguiente se acumula como el ión no volátil TcO_4^- en el sistema de tratamiento de residuos. Sin embargo, según los resultados que se obtienen en esta Memoria, la presencia de ^{99}Tc , en condiciones normales de operación, en los residuos radiactivos de media y baja actividad podría considerarse prácticamente despreciable. Así, de un total de 88 muestras analizadas, sólo 44 (20 resinas y 24 concentrados) presentan valores superiores al límite de detección, estando los valores obtenidos muy cercanos a dicho límite, por lo que los errores cometidos en su determinación son muy elevados. Todo esto hace muy difícil el estudio de una correlación entre estos radionucleidos.

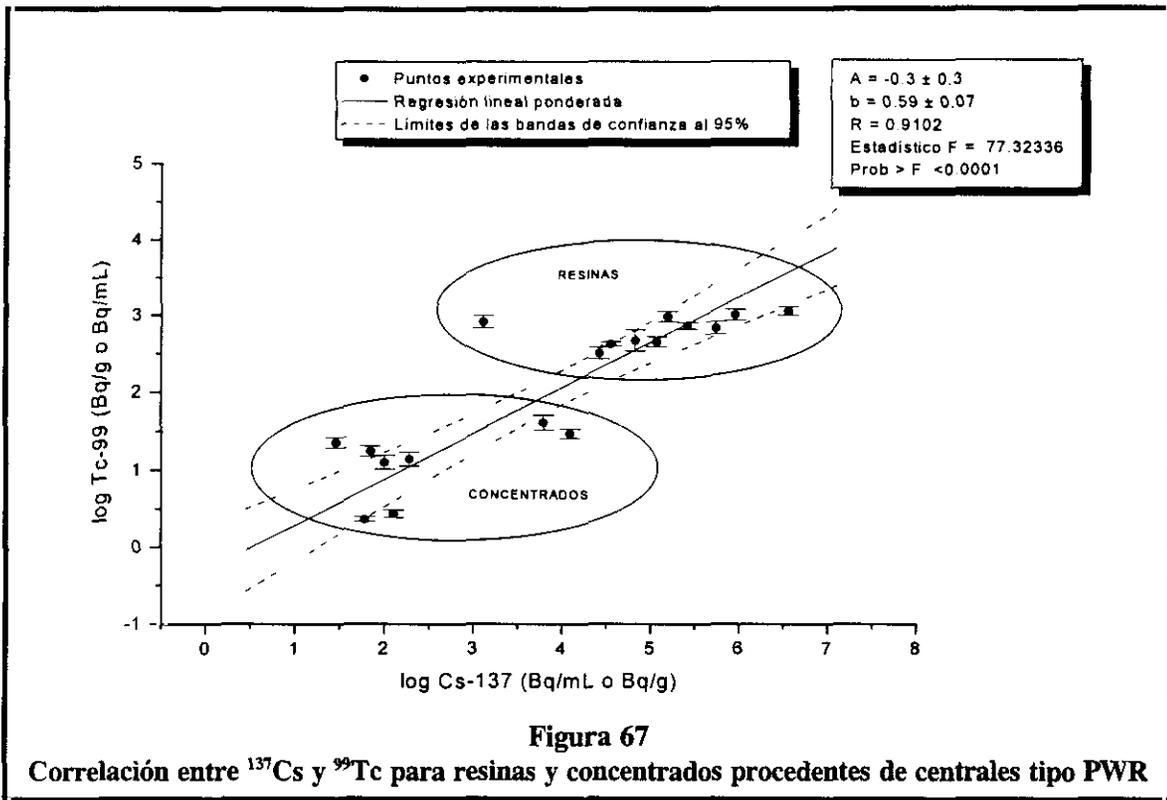
Los resultados de la **Tabla LIII** muestran que cuando se agrupan los datos de las dos corrientes en las centrales PWR (**Figura 67**) y en las BWR existe una gran tendencia a la correlación, con una probabilidad de que exista un ajuste entre el modelo estudiado y los datos obtenidos experimentalmente mayor del 99.7%. Sin embargo en la agrupación de datos de las centrales BWR se observa un factor de correlación que indica que existe una baja probabilidad de que la regresión que se está analizando sea lineal.

El número de datos existentes cuando se realiza un estudio individualizado, excepto en los concentrados de las centrales tipo BWR, no son suficientes para hacer una evaluación estadística adecuada. Sin embargo, parece existir en las resinas cierta tendencia a la correlación (nivel de confianza > 91%).

En los concentrados BWR se observa una falta de correlación y, además, el valor del ^{99}Tc es independiente de la actividad de ^{137}Cs presente en el residuo, lo que indica que el comportamiento del ^{99}Tc y ^{137}Cs no es igual durante la concentración de residuos por evaporación.

Tabla LIII
Correlaciones $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$

Procedencia	Nº datos	Factor de correlación R	ordenada origen $\log a \pm \sigma_a$	pendiente $b \pm \sigma_b$	Nivel de Confianza (%)
Resinas + Concentrados (PWR+BWR)	44	0.6632	-0.9 ± 0.4	0.7 ± 0.1	> 99.99
Resinas + Concentrados (PWR)	18	0.9102	-0.3 ± 0.3	0.59 ± 0.07	> 99.99
Resinas + Concentrados (BWR)	26	0.4715	-1.1 ± 0.8	0.7 ± 0.2	99.68
Resinas (PWR+BWR)	20	0.3872	2.3 ± 0.2	0.09 ± 0.04	96.20
Concentrados (PWR+BWR)	24	0.1834	0.3 ± 0.4	0.1 ± 0.1	67.67
Resinas (PWR)	10	0.6640	2.0 ± 0.3	0.14 ± 0.06	94.88
Concentrados (PWR)	8	0.4265	0.7 ± 0.4	0.2 ± 0.2	74.77
Resinas (BWR)	10	0.5654	2.3 ± 0.3	0.11 ± 0.06	91.15
Concentrados (BWR)	16	0.0216	0.7 ± 1.1	0.02 ± 0.3	6.34



4. CONCLUSIONES

Los estudios realizados en las resinas gastadas de intercambio iónico tipo granular procedentes de la purificación del agua del circuito primario de las centrales nucleares del tipo de agua a presión, en las resinas gastadas de intercambio iónico tipo pulverulento procedentes del sistema de limpieza del agua en un reactor de agua en ebullición y en los concentrados producidos en la evaporación de residuos líquidos en centrales del tipo de agua a presión y de agua en ebullición han permitido llegar a las siguientes conclusiones:

- La puesta en disolución de dichos residuos radiactivos se realiza mediante diferentes procedimientos dependiendo del radionucleido que se determina:

- Mineralización en caliente con agua oxigenada en medio ácido, a reflujo y con posterior tratamiento enérgico con HNO_3 , HCl y HClO_4 , aplicándose a ^{90}Sr , ^{63}Ni y ^{241}Pu .
- Mineralización en caliente con agua oxigenada en medio ácido, a reflujo y con destilación para el análisis de ^3H y recogida de dióxido de carbono en $\text{Ba}(\text{OH})_2$ para el análisis de ^{14}C . También se aplica a ^{99}Tc .

- La metodología empleada en la separación de ^3H , ^{14}C , ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{99}Tc y ^{241}Pu consiste en la aplicación de diferentes métodos basados en procesos de combustión para la determinación de ^3H y ^{14}C y precipitación, extracción líquido-líquido, cromatografía de extracción o cromatografía de intercambio iónico para el resto de radionucleidos. Una vez aislado el radionucleido, la disolución que lo contiene se somete a un control radiológico por espectrometría gamma, para comprobar la calidad de la separación. Comprobada ésta, el radionucleido se analiza por centelleo líquido, técnica que permite verificar la calidad de cada separación radioquímica mediante un programa de análisis de espectros beta. En el análisis del ^{241}Pu la calidad además se verifica mediante el análisis por espectrometría alfa. De esta forma se ha podido comprobar que los diferentes procedimientos específicos utilizados son muy selectivos y con una calidad

radiológica adecuada ya que se obtienen factores de descontaminación siempre superiores al 99%.

- Los valores de los rendimientos químicos, eficiencias de contaje y los límites de detección alcanzados para los diferentes radionucleidos analizados se muestran en la **Tabla LIV**. Se debe indicar que los valores que se muestran en dicha tabla corresponden a valores medios obtenidos en las diferentes determinaciones realizadas y que los valores de límites de detección están calculados aplicando el criterio de Currie.

Tabla LIV
Valores medios obtenidos para rendimientos químicos (Rq), eficiencias de contaje (E) y límites de detección (L.D.)

Radionucleido	Método	Rq (%)	E (%)	L.D. resinas (Bq/g)	L.D. concentrados (Bq/mL)
³ H	Destilación	100	26	4.27x10 ⁰	2.48x10 ⁻¹
	Horno combustión	90	46	6.26x10 ⁰	2.96x10 ⁻¹
¹⁴ C	Recogida CO ₂ en Ba(OH) ₂	100	92	3.80x10 ⁰	4.07x10 ⁰
	Horno combustión	90	62	8.15x10 ⁻¹	1.37x10 ⁻¹
⁶³ Ni	Extracción líquido-líquido	92	70	2.60x10 ¹	1.99x10 ⁰
⁹⁰ Sr	Cromatografía de extracción	70	100	4.06x10 ⁻¹	4.02x10 ⁻²
⁹⁹ Tc	Extracción líquido-líquido	95	80	1.36x10 ²	1.60x10 ¹
²⁴¹ Pu	Cromatografía intercambio aniónico	90	45	2.85x10 ⁰	2.17x10 ⁻¹

- Es difícil alcanzar límites de detección muy bajos debido al empleo de alícuotas pequeñas, como consecuencia de la concentración radiactiva de las muestras destinadas al análisis, lo cual no se compensa con la sensibilidad de los sistemas de detección empleados.

Del estudio de los diferentes métodos desarrollados se deduce que:

- En la separación del ^3H mediante horno de combustión, cuando se observa la presencia de emisores beta-gamma en el vial, se encuentra que:

Los emisores beta-gamma inciden en la región específica del ^3H en función de la energía de emisión, observándose un incremento de la incidencia a medida que la energía del emisor interferente es menor, además de existir una dependencia del tipo de esquema de desintegración que presenta el radionucleido estudiado, de forma que aquellos en los cuales se produce emisión por captura electrónica, y por consiguiente la formación de electrones Auger, tienen una gran influencia en la determinación directa del ^3H debido a la cantidad de impulsos que se recogen en la región específica de medida de éste.

Es posible correlacionar la influencia en la región del ^3H de los emisores beta-gamma por medio de ecuaciones lineales obtenidas a partir de los resultados experimentales que permiten realizar la corrección de las medidas directas realizadas para el ^3H en presencia de otros emisores beta-gamma, cuya concentración radiactiva se conoce mediante el análisis por espectrometría gamma. Dicha correlación es válida siempre y cuando la relación emisores beta-gamma/ ^3H , en el vial empleado en el análisis mediante la técnica de centelleo en fase líquida, sea < 40 .

Cuando no se puede realizar la correlación, se debe realizar una destilación como método de separación del ^3H .

- La separación del ^{14}C , realizada tanto mediante el proceso tradicional de recogida de CO_2 en $\text{Ba}(\text{OH})_2$ como mediante el horno de combustión automática, da lugar a resultados totalmente coincidentes dentro de los límites de validez de su error.

Asimismo, los factores de descontaminación de emisores beta-gamma obtenidos mediante ambos métodos son superiores al 99.9%. Por lo tanto la separación del ^{14}C se realiza mediante el horno de combustión, proceso rápido y efectivo, con lo que se limita notablemente el tiempo de realización del análisis y la complejidad de las operaciones que precisan los métodos clásicos.

- La separación del ^{63}Ni realizada mediante precipitación con dimetilglioxima y extracción con cloroformo tiene como ventaja principal, frente a los métodos existentes en la bibliografía, la rapidez y mejora de los rendimientos químicos como consecuencia del menor número de etapas que se realizan, y la mejora de la eficiencia de contaje al emplear como método de medida la técnica de centelleo en fase líquida.

En cuanto a la determinación del rendimiento químico, el método espectrofotométrico empleado en esta Memoria tiene ventajas en cuanto al coste, instalación y facilidad de manejo del equipo frente al método de absorción atómica habitualmente empleado.

En el control de la calidad radiológica de la separación se obtienen unos factores de descontaminación superiores al 99.9%.

- La separación del ^{90}Sr se realiza plenamente durante las etapas del método estudiado, obteniéndose un elevado factor de descontaminación durante el proceso con valores superiores al 99% en la mayoría de los casos.

Los rendimientos químicos obtenidos, tanto por medida gravimétrica como por la adición de un patrón interno, son prácticamente coincidentes, siendo su valor elevado respecto al obtenido con otros procedimientos radioquímicos.

Como conclusión final, es posible indicar que la separación del ^{90}Sr mediante cromatografía de extracción tiene muchas ventajas en cuanto a velocidad, rendimiento químico y descontaminación con respecto a los métodos tradicionales de separación, siendo el procedimiento en el que se determina el rendimiento químico por medida gravimétrica más ventajoso en cuanto a rapidez en el análisis y facilidad en el cálculo.

En cuanto a los métodos de cálculo, método de medida en dos etapas y método de interpolación-descomposición espectral, el método de interpolación-descomposición es más rápido aunque no es válido a bajas concentraciones de ^{89}Sr si el ^{90}Sr está en una concentración radiactiva 10^3 veces superior a la del ^{89}Sr .

- El procedimiento estudiado para la separación del ^{99}Tc tiene como principal ventaja la rapidez del proceso ya que pueden analizarse una serie de ocho muestras en treinta minutos. Esto es debido a que el análisis se realiza directamente en la fase orgánica, no siendo necesario reextraer el tecnecio a la fase acuosa.

Por otro lado, la determinación del rendimiento químico mediante la adición de ^{99}Tc como patrón interno agiliza el proceso de medida, si se compara con las alternativas existentes:

- Empleo de renio como portador, que implicaría la necesidad de pasar el Tc/Re a una fase acuosa y por consiguiente aumento de tiempo en la realización del proceso.
- Empleo de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (emisor beta-gamma) como patrón, lo que por un lado encarece el proceso como consecuencia del corto período de semidesintegración de dicho radionucleido (6.02 horas) y por otro incrementa el tiempo de análisis al tener que esperar una semana para que la elevada

actividad añadida del ^{99m}Tc no produzca interferencias en la medida por centelleo en fase líquida.

- En la separación del ^{241}Pu , de los dos métodos estudiados, puede decirse que el método de cromatografía de extracción es más rápido y genera menos volumen de residuos que el método de cromatografía de intercambio aniónico. Ahora bien, dicho método se aplica a la determinación de emisores alfa del plutonio, pero no así a la determinación de ^{241}Pu , ya que la fracción de ^{241}Pu analizada puede estar contaminada con ^{55}Fe , con lo cual la medida por centelleo líquido puede ser errónea. Por consiguiente, en esta Memoria se elige el método de intercambio iónico y coprecipitación con las variaciones necesarias para su aplicación en la determinación de la actividad del ^{241}Pu . Mediante este método se obtienen unos factores de descontaminación superiores al 99.9%. Por otro lado los rendimientos de separación química para el análisis de plutonio son menores cuando se utiliza la cromatografía de extracción que cuando se utiliza la cromatografía de intercambio aniónico.

Una vez separado el plutonio, el método estudiado para la determinación del ^{241}Pu es más sencillo de realizar y el tiempo necesario para el análisis es menor que en los otros métodos conocidos.

Los resultados obtenidos del rendimiento de la separación del ^{241}Pu , con los dos métodos de cálculo desarrollados en esta Memoria, coinciden dentro de los errores experimentales. Aunque cualquiera de los métodos permite realizar de una forma sencilla la determinación de ^{241}Pu , normalmente se utiliza el método de cálculo que emplea las medidas de las relaciones isotópicas de los emisores alfa del plutonio medidos por espectrometría alfa y de la actividad alfa total medida por centelleo en fase líquida, ya que requiere un menor tiempo de análisis.

Con los resultados obtenidos en el análisis de los residuos radiactivos estudiados procedentes de diferentes centrales nucleares se determinan unas funciones de correlación de cuyo estudio estadístico se deduce que:

- Para el ^3H , presente en las resinas, se obtienen unas funciones que muestran una correlación errática debido principalmente a su volatilidad y por consiguiente, por la diferencia de comportamiento frente al radionucleido con el que se relaciona. Sin embargo, existen ciertos indicios de correlación cuando se estudia cada central de forma individualizada, por lo que se considera imprescindible disponer de un número de datos muy superior al que se tiene en la actualidad.

Para el ^3H , presente en los concentrados, se obtienen unas funciones con un nivel de confianza de que se correlacionen las concentraciones de los radionucleidos estudiados mayores del 99.8%.

- Para el ^{14}C , presente en los concentrados, se obtienen unas funciones que muestran también correlaciones erráticas debido principalmente, como en el caso del ^3H , a su volatilidad.

Para el ^{14}C presente en las resinas de las centrales tipo BWR se obtienen unas funciones con un nivel de confianza de que se correlacionen las concentraciones de los radionucleidos estudiados mayores del 99.99%. Dado que todas las resinas pertenecen a una misma central se considera que existen indicios de correlación cuando se estudia cada central de forma individualizada, por lo que es imprescindible disponer de un número de datos muy superior al que se tiene en la actualidad.

- Para el ^{63}Ni , ^{90}Sr y ^{241}Pu se obtienen unas funciones, en los distintos casos analizados, que presentan una probabilidad mayor del 99.9% de que exista correlación entre las concentraciones de los radionucleidos estudiados. Dicha correlación se

aproxima en gran medida a la linealidad. Por otro lado, se observa una mayor fiabilidad cuando se analizan individualmente cada corriente y cada tipo de central.

- En el caso del ^{99}Tc existe una gran dificultad para realizar la evaluación estadística, y por consiguiente para obtener conclusiones, debido a que de las muestras analizadas el 50% presentan valores inferiores al límite de detección y los valores del otro 50% están muy próximos a dicho límite por lo que se obtienen unos resultados afectados por errores elevados.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. "Standardization of Radioactive Waste Categories". *Technical Reports Series n°101*. International Atomic Energy Agency. Vienna (1970).
2. "La Energía Nuclear en España". *Forum Atómico Español Madrid* (1981).
3. J. Sánchez Zapata., "Los sistemas de tratamiento de residuos en las instalaciones nucleares y radiactivas" *Curso sobre Gestión de Residuos Radiactivos, Volumen I*. Ciemat, Universidad Politécnica de Madrid y Enresa. Madrid (1990).
4. Dawson, J.K., Sowden, R.G., "Chemical Aspects of Nuclear Reactors", 2, *Water-Cooled Reactors*, Butterworths, London (1963).
5. "Technology of Radioactive Waste Management Avoiding Environmental Disposal". *Technical Reports Series n° 27*, International Atomic Energy Agency, Vienna (1964).
6. "Operation y Control of Ion-Exchange Processes for Treatment of Radioactive Wastes". *Technical Reports Series n° 78*, International Atomic Energy Agency, Vienna (1967).
7. J. Palomares López., "Preparación de muestras y separaciones radioquímicas". *Curso sobre Medidas de Radiactividad Ambiental*. Cedex, Ciemat y Mopu. Madrid (1990).
8. Alonso Santos, A., Barrachina Gómez, M., Caro Manso, R., Cerrolaza Asenjo, J.A., Granados González, C., López Rodríguez M., Palacios Súnico, L y Pedro Herrera, F. *Léxico de términos nucleares, Sección de publicaciones de la Junta de Energía Nuclear*. Madrid. (1973).
9. Crespo, M.T. *Cuadernos de Ciencias y Técnicas Ambientales*, M. Blanco, V. Cerdá y M. Casas Eds. 4, 109, (1992).
10. "Liquid Scintillation Analysis Science y Technology" Edit: Michael J. Kessler. Packard Instrument Company. USA. (1989).
11. "Tritium in the environment", National Council on Radiation Protection y Measurements. *Report n°62* (1979).
12. Polach, H., Gower, J., Kojola, H. y Heinonen A. *Int. J. Appl. Rad. Isot.*, 34 (4), 678, (1983).
13. Polach, H., Robertson, S., Butterfield, D., Gower, J., y Soini, E. *Int. J. Appl. Rad. Isot.*, 34 (4), 676, (1983).

14. Polach, H., Robertson, S., Kojola, H. y Nurmi, J. *Proceedings Conference on Science Technology*, Macquarie University, Sydney, 102, (1984).
15. Schönhofer, F., Henrich, E. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 115 (2), 317, (1987).
16. Cline, J.E., Noyce J.R., Coe L.J y Wright K.W. *NUREG/CR/4101* (1985).
17. Camus, H., Simeon, C., Carrere, D. *CEA-N-2517* (Centre d'Etudes Nucléaires de Cadarache), (1987).
18. Schönhofer, F., Weis, J. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 115 (1), 125, (1987).
19. Fujii, H., Takiue, M y Ishikawa, H. *Appl. Radiat. Isot.*, 40 (7) 581, (1989).
20. Raymond, A. *CEA-RT-DSD-20*, (1990).
21. Saito, K., Miyatake, H., Kobori, H y Kurihara, N. *Health Phys.*, 65 (1), 82, (1993).
22. Gómez, P et al. *European Commission Contract n°FI2W/CT91/0080. Topical reports* Volume I. Geological Studies. ENRESA, (1996).
23. "Carbon-14 in the environment", National Council on Radiation Protection y Measurements. *Report n° 81*, (1985).
24. Martin, J.E. *Health Phys.*, 50 (1), 57, (1986).
25. Kunz, C. *Health Phys.*, 49 (1), 25, (1985).
26. Schell, W.R y In Che Yang, A. *RLO-2225-T18-3* (1973).
27. Hayes, D.W y MacMurdo, K.W. *Health Phys.*, 32, 215 (1977).
28. Gray, W.J y Morgan, W.C. *PNL-6989* (1989).
29. Imamura, M., Nagai, H., Honda, M., Kobayashi, K., Yoshida, K., Yoshikawa, H y Kobayashi, T. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 138 (2), 261 (1990).
30. García, M^a.R., Gómez, V., Heras, M^a.C., Beltrán, M^a.A. *Report Ciemat 651*, (1990).
31. Kojima, S y Furukawa, M. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Le.*, 95 (5), 323 (1985).
32. Koide, M y Goldberg E.D. *J. Environ. Radioactiv.* 2, 261 (1985).
33. Beasley, T.M. *J. Environ. Radioactiv.* 4, 1-10, (1986).
34. Holm, E., Oregioni, B., Vas, D., Pettersson, H., Rioseco, J y Nilsson U. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 138, (1), 111, (1990).

35. Holm, E., Roos, P y Skwarec, B. *Appl. Radiat. Isot.*, 43, (1/2), 371, (1992).
36. Takiue, M., Matsui Y., Natake, T y Fujii, H. *Appl. Radiat. Isot.*, 43, (7), 853, (1992).
37. *Report Eichrom Industries*, LSC-CH-47 (1996).
38. Grau Carles, A., Rodríguez Barquero y Grau Malonda, A. *Appl. Radiat. Isot.*, 44, (7), 1003, (1993).
39. Grau Carles, A. *Computer Phys. Commun.*, 82, 17, (1994).
40. Grau Malonda, A., Rodríguez Barquero, L y Grau Carles, A. *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. A* 339, 31, (1994).
41. Kimura, T., Iwashima, K., Ishimori, T y Hamada, T. *Anal. Chem.*, 51 (8) (1979).
42. Carmon, B y German, U. *Health Phys.*, 42 (4), 529, (1982).
43. Lapid, J., Miinster, M., Farhi, S., Eini, M y Lalouche, L. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Le.*, 86 (5), 321, (1984).
44. Blasius, E., Klein, W. y Schön, U. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 89 (2), 389, (1985).
45. Juznic, K y Fedina, S. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 323, 261, (1986).
46. Borcherding, J y Nies, H. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 98 (1), 127, (1986).
47. Martin, J.E. *Appl. Radiat. Isot.*, 38 (11), 953, (1987).
48. Benzi, P., Operti, L y Volpe, P. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Le.*, 126 (3), 245, (1988).
49. Oravec, J. y Navarcik, I. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 121 (2), 331, (1988).
50. Stadlbauer., Trieu., Hingmann., Rohatzsch., Weiss y Maushart. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 330, 1, (1988).
51. Vaney, B., Friedli., Geering, J.J and Lerch, P., *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 134, (1), 87, (1989).
52. Lamb, J.D., Nordmeyer, F.R., Drake, P.A., Elder, M.P., Miles, R.W y Lash, R.P. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 134 (2), 317, (1989).
53. Guogang, J. *At. Energy Sci. Technol. ISSN 1000-6931, YKJIE*, 23 (4), 34, (1989).

54. Zhu, S., Ghods, A., Veselsky, J.C., Mirna, A y Schelenz, R. *Radiochim. Acta*, 51, 195, (1990).
55. Amano, H y Yanase N. *Talanta*, 37 (6), 585, (1990).
56. Bojanowski, R y Knapinska-Skiba, D. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 138 (2), 207, (1990).
57. Wai, C.M. y Du, H.S. *Anal. Chem.*, 62, 2412, (1990).
58. Rauret, G., Mestres, J.S., Ribera, M y Rajadel, P. *Analyst*, 115, 1097, (1990).
59. Bunzl, K. y Kracke, W. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 138 (1), 83, (1990).
60. Bunzl, K. y Kracke, W. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 148 (1), 115, (1991).
61. Gattavecchia, E. y Tonelli, D. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 152 (2), 391, (1991).
62. Bjornstad, H.E., Lien, H.N., Yu, Y., y Salbu, B. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 156 (1), 165, (1992).
63. La Rosa, J.J., Cooper, E.L., Ghods-Esphahani, A., Jansta, V., Makarewic, M., Shawky, S. y Vajda, N. *J. Environ. Radioactiv.*, 17, 183, (1992).
64. Tait, D. y Wiechen, A. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 159 (2), 239, (1992).
65. Baumgärtner, F., Kim, M.A. y Probst, T. *Radiochim. Acta*, 61, 235, (1993).
66. Blackburn, R. y Al-Masri, M.S. *Appl. Radiat. Isot.*, 44 (4), 683, (1993).
67. Grau Carles, A., Rodríguez Barquero, L. y Grau Malonda, A. *Appl. Radiat. Isot.*, 44 (7), 1003, (1993).
68. Stella, R., Ganerli Valentini, M.T. y Maggi, L. *Appl. Radiat. Isot.*, 44 (8), 1093, (1993).
69. Kremlyakova, N.Y. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 170 (1), 189, (1993).
70. Dietz, M.L., Horwitz, E.P., Chiarizia, R. y Diamond, H. *International Solvent Extraction Conference/ISEC'93*, England, (1993).
71. Walker, K., Trautmann, N. Herrmann, G. *Radiochim. Acta*, 62, 207, (1993).
72. Oughton, D.H., Salbu. B., Brand, T.L., Philip Day, J. y Aarkrog. A. *Analyst*, 118, 1101, (1993).
73. Wang, C.F., Lee, J.H. y Chiou H. *J. Appl. Radiat. Isot.*, 45 (2), 251, (1994).

-
74. Poletiko, C., Lemercier, R., Leiba, B. y Llug, P. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 178 (1), 131, (1994).
75. Walker, R.L. *Ann. Arbor Science; Ann. Arbor, MI*, 377, (1980).
76. Anderson, T.J., Walker, R.L. *Anal. Chem.*, 52, 709, (1980).
77. Bidoglio, G., Chatt, A., De Plano, A., Zorn, F. *J. Radioanal. Chem.*, 79 (1), 153, (1983).
78. Norton, Y. C. Y Feldstein, J. *Talanta*, 31 (10A), 809, (1984).
79. Martin, J.E. y Hylko, J.M. *Radiat. Prot. Manag.*, 4 (6), 67, (1987).
80. García León, M., y Sánchez Angulo, C.I. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 115 (2), 377, (1987).
81. Ballestra, S., Barci, G., Holm, E., López, J. Y Gastaud, J. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 115 (1), 51, (1987).
82. Martin, J.E. y Hylko, J.M. *Appl. Radiat. Isot.*, 38 (6), 447, (1987).
83. Silva, R.J., Evans, R., Rego, J.H., Buddemeier, R.W. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 124 (2), 397, (1988).
84. Holm, E., Rioseco, J., Ballestra, S. y Walton, A. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 123, (1), 167, (1988).
85. Ikeda, N., Seki, R., Kamemoto, M. y Otsuji, M. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 131, (1), 65, (1989).
86. Qing-Jiang, C., Aarkrog, A., Dahlgard, H., Nielsen, S.P., Holm, E., Dick, H. y Mandrup, K. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 131 (1), 171, (1989).
87. Mincher, B.J. y Baker, J.D. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 139 (2), 273, (1990).
88. Matsuoka, N., Umata, T., Okamura, M., Shiraishi, N., Homoshima, N. y Takashima, Y. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 140 (1), 57, (1990).
89. Rokop, D.J., Schroeder, N.C. y Wolfsberg K. *Anal. Chem.*, 62, 1271, (1990).
90. Chiu, J.H., Chu, T.C. y Weng, P.S. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 150 (2), 493, (1991).
91. Morita, S., Kim, C.K., Takaku, Y., Seki, R. y Ikeda, N. *Appl. Radiat. Isot.*, 42 (6), 531, (1991).

92. Nevissi, A.E., Silverston, M., Strebin, R.S. y Kaye, J.H. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 177 (1), 91, (1994).
93. Sumiya, Sh., Morita, Sh., Tobita, K. y Kurabayashi, M. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 177 (1), 149, (1994).
94. Banavali, A.D., Raimondi, J.M., Moreno, E.M. y Mc Curdy, D.E. *Radioactivity and Radiochemistry*, 6 (3), 26, (1995).
95. Dale, C.J., Warwick, P.E. y Croudace, I.W. *Radioactivity and Radiochemistry*, 7 (3), 23, (1996).
96. Livingston, H.D., Schneider, D.L. y Bowen, V.T. *Earth Planet. Sci., Lett*, 25, 361, (1975).
97. Schell, W.R., Vick, C.E. y Wurtz, E.A. *IAEA-SM-252/22*, 125.
98. Rosner, G. *J. Radioanal. Chem.*, 64, (1-2), 55, (1981).
99. Hakanen, M., Jaakkola, T. y Korpela, H. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, 223, 382, (1984).
100. Martin, J.E. *Health Phys.*, 51 (5), 621, (1986).
101. Wilkins, B.T., Stewart, S.P. y Major, R.O. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 115 (2), 249, (1987).
102. McCarthy, W. y Nicholls, T.M. *J. Environ. Radioactiv.*, 12,1, (1990).
103. Yamamoto, M., Igarashi, S., Chatani, K., Komura, K. y Ueno, K. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 138 (2), 365, (1990).
104. Barci-Funel, G., Dalmaso, J. y Ardisson, G. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 156, (1), 83, (1992).
105. Rosner, G., Hoetzi, H. y Winkler, R. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 163 (2), 225, (1992).
106. Yu-Fu., Helge, E., Bjornstad y Salbu, B. *Analyst*, 117, 439, (1992).
107. McCormick, A. *Appl. Radiat. Isot.*, 43 (1&2), 271, (1992).
108. Ryan, T.P., Mitchell, P.I., Vives i Batlle, J., Sánchez Cabeza, J.A., McGarry, A.T. y Schell, W.R. *Radiocarbon*, 35 (1), 75, (1993).
109. Paatero, J., Jaakkola, T. y Reponen, A. *Radiochim. Acta*, 64, 139, (1994).

110. J.M. Deconinck et al., "Investigation on the Determination of Disposal Critical Nuclides in Waste from PWR Power Plants". *Research Contract NF11W-0225-B(T)*. Draft Final Report. (1990).
111. J.L. Gascón., Aceña, M.L., Suárez, J.A. y Rodríguez, M. *Informe ITN/TR-23/PC-92*, (1992).
112. Hallstadius, L. *Nucl. Instr. Meth.*, 223, 266, (1984).
113. Horwitz, E.P. y Kalina, D.G. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2 (2), 179, (1984).
114. Horwitz, E.P., Kalina, D.G., Diamond, H. y Vandergriff, F. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 3 (1&2), 75, (1985).
115. Horwitz, E.P., Martin, R.A., Diamond, H. y Kaplan, L. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 4 (3), 449, (1986).
116. Kalina, D.G. y Horwitz, E.P. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 3 (3), 235, (1985).
117. Suárez, J.A., Rodríguez, M., Espartero, A.G., Gascón, J.L. y Piña G. *Publicación Técnica núm. 03/97*. Edita: ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A.), (1997).
118. Currie, L.A. *Anal. Chem.*, 40 (3), 586, (1968).
119. Galiano Sedano, J.A. *Informe JEN Qa 0708/I-2*, (1967).
120. Marcenko, Z., "Spectrophotometric Determination of Elements", Ellis Horwood Ltd., Chichester, Sussex, England, 369-379, (1976).
121. Pedersen, C.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017, (1967).
122. Kinard, W.F. y Mc Dowell, W.J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (1), 2947, (1981).
123. Grau Carles, A., Rodríguez Barquero, L. y Grau Malonda, A., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 176, 391, (1993).
124. Grau Carles, A., Rodríguez Barquero, L. y Grau Malonda, A. *Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res.* A335, 234, (1993).
125. Grau Carles, A., Grau Malonda., A. y Gómez Gil, V. *Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res.* A369, 431, (1996).
126. Grau Carles, A. y Grau Malonda, A. *Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res.* A345, 102, (1994).

127. Grau Carles, A. *Comp. Phys. Commun.*, 93, 48, (1996).
128. Paviet, P., Raymond, A. y Metcalf, R. *Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry*, Kona (USA), (1991).
129. Le Tuong Minh y Lengyel, T. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Le.*, 128, 417 (1988).
130. Nelder, J.A. y Mead, R. *The Computer Journal*, 7, 308, (1965).
131. Horwit, E.P., Dietz, M.L., Nelson, D.M., LaRosa, J.J. y Fairman, W.D. *Anal. Chim. Acta*, 238, 263, (1990).
132. Aceña, M.L., García Toraño, E., Crespo, M.T. *Espectrometría de radiación alfa. Instituto de Estudios de la Energía, CIEMAT*, (1986).
133. Crespo, M.T. y Aceña, M.L. *Medida de muy baja actividad alfa en aguas. Report CIEMAT*, (1986).
134. Rodríguez Alcalá, M., Suárez, J.A., Piña, G. *Report CIEMAT, TN/TR-32/PC-90*, Instituto de Tecnología Nuclear, (1990).
135. Yamato, A. *J. Radioanal. Chem.*, 75 (1-2), 265, (1982).
136. Qingjiang Chen, A., Aarkrog, S.P., Nielsen, H., Dahlgard, H., Nies., Yixuan Yu, K. y Mandrup. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 172 (2), 281, (1993).
137. Shukla, J.P., Kumar, A. y Singh, R.K. *Radiochim. Acta*, 60, 103, (1993).
138. Zhu, S., Yang, D., Long, S. y Xiao, Z. *Radiochim. Acta*, 65, 59, (1994).
139. Veselsky, J.C., Kiel, P.C. y Sezginer, N. *J. Radioanal. Chem.*, 21, 97, (1974).
140. Horwitz, E.P., Chiarizia, R., Dietz, M.L., Diamond, H. y Nelson, D.M. *Anal. Chim. Acta*, 281, 361, (1993).
141. Bunzl, K. y Kracke, W. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 115 (1), 13, (1987).
142. Gascón, J.L., Rodríguez, M. y Suárez, J.A. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 207 (1), 63, (1996).
143. Lebedev, I.A., Myasoedov, B.F. y Guseva, L.I. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 21, 259, (1974).
144. Guseva, L.I. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Ar.*, 143 (2), 329, (1990).
145. Moore, F.L. *Anal. Chem.*, 35, 715, (1963).
146. Hiatt, M.H. y Hahn, P.B. *Anal. Chem.*, 51, 295, (1979).

147. Raymond, A., Müller, W., Gens, R., Morales, A., Gili, M., Yates A. y Noe, M. "Inventory and characterization of important radionuclides for safety of storage and disposal. Correlation with key nuclides which are easy to measure in typical waste streams" Annual Progress Report. Contribución española: Suárez, J.A., Rodríguez, M., Gascón, J.L. y Espartero, A.G. *ITN/TR-15/DP-94*. (1994).
148. Opperman, V., Muller, W. *Nuclear Waste Management and Environmental Radiation.*, 3 (1993).
149. Wurtinger, W., "Determination of activity of NPP wastes on the basis of key nuclides", *2nd International Seminar on Radioactive Waste Products*, Jülich, 701, (1990).
150. Gascón, J.L., Rodríguez, M. y Suárez, J.A., *Report CIEMAT ITN/RR-35/PC-96*.
151. York, D., *Can. J. Phys.*, 44, 1079 (1996).
152. Powell, D.R. y Macdonald, J.R. *Computer Journal*, 12, 148 (1972).
153. O'Neill, M., Sinclair, I.G. y F.J. Smith. *Computer Journal*, 12, 52, (1969).
154. Brian, D. Ripley y Thompson, M., *Analyst*, 112, 377, (1987).
155. Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Deming, S.N., Michotte, Y. y Kaufman, L., *Chemometrics: a textbook*, 2, Elsevier Science Publishers B.V. Ltd., 80 (1988).
156. Snellman, M y Salonen, L., "Carbon-14 in ion exchange resins from Finnish Nuclear Power Plants", en "*International Conference on Radioactive Waste Management and Annual Information Meeting*" en Winnipeg, Manitoba, Canadá, 268 (1982).