Universidad de Costa Rica

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

"Validación de un método analítico para la determinación de U-238 y U-235 por espectrometría alfa en matrices acuosas ambientales"

Trabajo Final de Graduación presentado como requisito parcial para optar por el grado de Licenciatura en Química

Francisco Sequeira Castro

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio

2013

El presente Trabajo Final de Graduación, ha sido aceptado por la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar por el grado de Licenciatura en Química.

Dr. Cristian Campos Fernández
Director de la Escuela de Química
Presidente del Tribunal Examinador

Lic. Luis Guillermo Loría Meneses
Director del proyecto

Lic. Arnold Molina Porras
Asesor del proyecto

M.Sc. Ana Lorena Alvarado Gamez
Asesora del proyecto

Dr. Carlos León Rojas
Miembro del Tribunal

B.Q. Francisco Sequeira Castro
Postulante

Para la Familia,

para la Alma mater,

para la Patria.

AGRADECIMIENTOS

A mi mamá y a mis hermanos Ana, María, Emilio y Amanda, por estar a mi lado en todo momento, y por todo lo que me han enseñado.

A mi director de proyecto Lic. Luis Guillermo Loría Meneses, por la oportunidad de trabajar con él en la elaboración de este proyecto, y por todo el apoyo y la confianza.

Al asesor Lic. Arnold Molina Porras, por la paciencia, el esfuerzo, la dedicación, las enseñanzas y sobre todo por la valiosa amistad.

A la asesora M.Sc. Ana Lorena Alvarado por la compresión, la confianza y por su colaboración desinteresada.

Al Dr. Ralph García y a todos los colaboradores del CICANUM, por la oportunidad de trabajar con ellos y por el excelente trato que han tenido conmigo.

A la Ing. Ileana Hidalgo, al B.F. Adrián Solano y a la Lic. Xinia Hernández, por la oportunidad y por la colaboración en todo lo que ha estado a su alcance.

Al B.Q. Luis Mesén, al Lic. Ariel Alfaro y al B.Q. Eduardo Miranda, por la ayuda en la adquisición de reactivos y demás productos químicos, que facilitaron la realización de este trabajo.

A mis hermanos de Coronado Rugby Club, por forjar en mí el carácter y la disciplina, y por el apoyo para mi desarrollo profesional.

Al Dr. Sergio Herra y al personal de Nefrología y Hemodiálisis del Hospital Calderón Guardia, por el excelente trabajo que realizan y las segundas oportunidades que este genera.

¡A todos mil gracias!

ÍNDICE GENERAL

Portada

Tribunal Examinador i

Dedicatoria iii

Agradecimientos v

Índice General vii

Índice de Cuadros xi

Índice de Figuras xiii

Resumen 1

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN 3

1.1 Antecedentes 5

1.2 Objetivos 6

1.2.1 General 6

1.2.2 Específicos 6

CAPÍTULO II TEORÍA Y FUNDAMENTOS 9

2.1 Generalidades del uranio 11

2.1.1 Propiedades físicas y químicas 11

2.1.2 Composición isotópica 12

2.1.3 El uranio en el suelo, en rocas y en minerales 12

2.1.4 El uranio en el agua 14

2.1.5 Aplicaciones industriales del uranio 15

2.2 El uranio y sus efectos en el ser humano 16

2.3 Calidad en las mediciones de uranio 19

2.4 Técnicas de análisis de uranio en muestras ambientales 22

2.4.1 Métodos no radiométricos para el análisis de uranio 22

2.4.2 Métodos radiométricos para el análisis de uranio 24

2.5 Espectrometría alfa en la detección de uranio 27

2.5.1 *Particularidades para la detección de uranio* 27
2.6 *Métodos de separación radioquímica* 30
2.6.1 *Historia y desarrollo* 30
2.6.2 *Generalidades* 30
2.6.3 *Tratamiento inicial de muestras* 31
2.6.4 *Separación por coprecipitación* 32
2.6.5 *Separación por cromatografía* 32
2.6.6 *Separación por microprecipitación* 35
2.7 *Electrodeposición de uranio* 36
2.7.1 *Generalidades* 36
2.7.2 *Electrodeposición por métodos convencionales* 37
2.7.3 *Electrodeposición por disco rotativo* 37
2.7.4 *Electrodeposición por otros métodos* 38
2.7.5 *Procedimiento de electrodeposición* 38
2.7.6 *Electrodeposición para otros métodos de espectrometría alfa.* 39
2.7.7 *Fuentes para usos metrológicos* 39
2.8 *Teoría del decaimiento radiactivo y modelo de cuantificación* 40
2.8.1 *Generalidades* 40
CAPÍTULO III. SECCIÓN EXPERIMENTAL **45**
3.1 *Introducción* 47
3.2 *Celda de Electrodeposición* 47
3.3 *El ánodo y el cátodo* 49
3.4 *Electropulido* 50
3.5 *Sistema de intercambio aniónico* 54
3.6 *Material de referencia* 56
3.7 *Modificaciones experimentales a los pasos de química líquida* 57
3.8 *Optimización del espectrómetro alfa* 59
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN **67**
4.1 *Validación del modelo del mensurando* 69

4.2 Ámbito de trabajo 72
4.3 Linealidad 72
4.4 Límites de control y robustez 76
4.5 Selectividad 77
4.6 Exactitud 80
4.7 Capacidad de detección y cuantificación 81
4.8 Eficiencia química 82
4.9 Relación isotópica entre el U-238/ U-235 84
4.10 Relación isotópica entre el U-234/ U-238 87
4.11 Recuperación 90
4.12 Actividad del U-235 en el mineral 91
4.13 Estimación de la incertidumbre 91
4.14 Control ambiental 94
4.15 Costos 96
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES **99**
CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES **103**
CAPÍTULO VII. BIBLIOGRAFÍA **107**
ANEXO I. Procedimiento experimental **115**
ANEXO II. Muestra de la estimación de la incertidumbre **121**
ANEXO III. Desglose del análisis de costos por reactivos y eficiencia del procedimiento **127**
ANEXO IV. Imágenes de espectro de Fluorescencia de Rayos X y de microscopia **131**
ANEXO V. Procedimiento experimental en diagrama e indicaciones para la preparación de disoluciones **137**

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro I. Algunas propiedades físicas y químicas del uranio elemental 11

Cuadro II. Características de decaimiento radiactivo de los isótopos naturales del uranio 12

Cuadro III. Proporciones de la concentración de uranio en rocas de origen ígneo 13

Cuadro IV. Relación entre algunos tipos de roca y la actividad específica de U-238 y Ra-226 en aguas subterráneas 17

Cuadro V. Límites máximos permitidos por ley en aguas de consumo humano en los Estados Unidos 18

Cuadro VI. Comparación entre valores de actividad específica estimados para la disolución patrón de uranio 70

Cuadro VII. Valores de las relaciones isotópicas teóricas asumidas a través de la hipótesis de origen natural del reactivo de acetato de uranilo hexahidratado. 70

Cuadro VIII. Estimación de los parámetros de regresión lineal ponderada para la relación entre la tasa de conteo y la actividad añadida de U-238 74

Cuadro IX. Resultados de la prueba F para tomar la hipótesis de la linealidad 74

Cuadro X. Estimación de los parámetros de regresión lineal ponderada para la relación entre la tasa de conteo y la actividad añadida de U-238 76

Cuadro XI. Resultados de la prueba F de dos colas al 95% de probabilidad para hipótesis de igualdad de varianza 76

Cuadro XII. Actividad de U-238 determinada por triplicado a muestra de 50 µL de disolución de mineral de uranio 80

Cuadro XIII. Resultado del análisis de la muestra de disolución de mineral con uranio 81

Cuadro XIV. Resultado de la prueba z_L como validación de la exactitud del método de medición de U-238 81

Cuadro XV. Capacidades de detección y cuantificación de isótopos de uranio. Valores entre paréntesis muestran los extremos de una cobertura del 95 % 82

Cuadro XVI. Estimado de la eficiencia química del método de análisis 83

Cuadro XVII. Estimador de tendencia y de dispersión para el análisis de relación de actividad 87

Cuadro XVIII. Contraste estadístico t para la relación isotópica U-238/ U-235 para 23 grados de libertad 87

Cuadro XIX. Estimadores de la relación de actividad entre el U-234/ U-238 calculados a partir de los datos experimentales 90

Cuadro XX. Resultados de la prueba *t* de contraste 90

Cuadro XXI. Resultados de las pruebas de recuperación del método 90

Cuadro XXII. Resultados del análisis del U-235 en la muestra mineral por espectrometría alfa 91

Cuadro XXIII. Resultados del contraste del valor experimental obtenido por espectrometría alfa con el de referencia, obtenido por espectrometría gamma mediante el contraste z_L 91

Cuadro XXIV. Resultados de la estimación de la incertidumbre asociada al cálculo de la actividad de un patrón de U-238 según la ecuación (22) 124

Cuadro XXV. Resultados de la estimación de la incertidumbre asociada al cálculo de la actividad específica de la disolución mineral de uranio 124

Cuadro XXVI. Estimación de la incertidumbre de la actividad específica de una muestra mineral de uranio en el isótopo U-235 125

Cuadro XXVII. Estimación de la incertidumbre estándar asociada a la estimación del rendimiento químico del procedimiento 125

Cuadro XXVIII. Lista de reactivos consumidos y ponderación para la estimación del costo final del análisis 129

Cuadro XXIX. Datos de concentración de ácidos y bases para preparación de disoluciones 145

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Frecuencia de aparición de actividad específica del U-238 en muestras de agua embotellada de venta en Italia. 15

Figura 2. Esquema básico de los equipos contadores de eventos alfa..... 25

Figura 3. Esquema sin escala de los sistemas de electrodeposición: a) sistema acrílico con área de cátodo de 67 mm^2 y b) sistema con vial de centelleo con área de cátodo de 200 mm^2 48

Figura 4. Diseño de celda electrolítica: a) durante electropulido y b) durante electrodeposición.. 49

Figura 7. Imagen al microscopio de la superficie del disco de acero inoxidable sin tratamiento previo 50

Figura 8. Imagen al microscopio de la superficie del disco de acero inoxidable con tratamiento de pulido químico y posterior pulido mecánico 51

Figura 9. Imagen al microscopio de la superficie del disco de acero inoxidable con electropulido con objetivos de 5x y de 10x 52

Figura 8. Imagen de la superficie del disco previo a los tratamientos y posterior al electropulido. 53

Figura 9. Sistemas de intercambio aniónico. Se utilizó el diseño de la imagen b) en los experimentos 55

Figura 6. Sistema de columnas de cromatografía con reservorio de PVC..... 56

Figura 11. Pruebas en los indicadores de pH: a) de izquierda a derecha amarillo de metanilo y 2,4-dinitrofenol en la región ácida y, b) los mismos en la región básica 59

Figura 12. Espectrómetro alfa, en a) se muestra el espectrómetro junto con el multipuerto y b) la cámara del espectrómetro donde se introduce la muestra 60

Figura 13. Sensibilidad de la energía al cambio de la ganancia del ADC 61

Figura 14. Ventana de trabajo del Genie 2000 62

Figura 15. Patrón de 0,2 Bq de actividad de U-238 añadida, en donde se muestran las ROI seleccionadas para cada uno de los radioisótopos de uranio 63

Figura 16. Energía de emisión de partículas en función del número de canal a una ganancia de 1024 64

Figura 17. Relación de la tasa de conteo en función de la actividad añadida de U-238 utilizando un modelo lineal 73

Figura 18. Tasa de conteo neta en función de la actividad de U-238 añadida utilizando un modelo lineal 75

Figura 19. Tasa de conteo en función de la actividad añadida de U-238 77

Figura 20. Imágenes de la pantalla principal del programa Genie 2000 que muestran: a) espectro de muestra de mineral disuelto con uranio sin tratamiento previo a la electrodeposición y b) espectro de muestra mineral adicionada con disolución estándar que equivale a 0,4 Bq de U-238 con tratamiento total 79

Figura 21. Tasa de conteo como función de la actividad añadida de U-238 para patrones electrodepositados 83

Figura 22. Relación isotópica U-238/ U-235 y su relación con a) tasa de conteo, b) recuperación total de uranio y c) tiempo de conteo del experimento 85

Figura 23. Histograma de los valores de relación de actividad U-238/ U-235 obtenidos en todas las preparaciones de patrones de uranio 86

Figura 24. Relación isotópica U-234/ U-238 y su relación con a) tasa de conteo, b) recuperación total de uranio y c) tiempo de conteo del experimento 88

Figura 25. Histograma de los valores de relación de actividad U-234/ U-238 obtenidos en todas las preparaciones de patrones de uranio 89

Figura 26. Histogramas obtenidos por simulación de Monte Carlo de a) un experimento de conteo de un blanco, b) la tasa neta de una muestra posterior a la resta del blanco y c) incertidumbre combinada de una distribución de Poisson, con una normal y una rectangular 93

Figura 27. Colector de aguas de desagüe del laboratorio de tratamiento de muestras, en las afueras del CICANUM 96

Figura 28. Gráfico de la tasa de conteo registrada para muestras de agua del desagüe en distintas fechas de recolección 977

Figura 29. Distribución porcentual de los costos de operación por análisis de muestra 948

Figura 30. Espectro de fluorescencia de rayos X de un alambre metálico, realizado para la identificación de los componentes metálicos 133

Figura 31. Vista de una electrodeposición de uranio magnificada con un objetivo de 5x 133

Figura 32. Vista de una electrodeposición de uranio magnificada con un objetivo de 20x 134

Figura 33. Vista de una electrodeposición de uranio magnificada con un objetivo de 20x 134

Figura 34. Fotografía de la rebaba de un disco de acero inoxidable con un objetivo de 5x 135

RESUMEN

La Ley N° 7530 de Armas y Explosivos faculta al CICANUM de la Universidad de Costa Rica, la labor de corroboración de la identidad y de la composición de muestras decomisadas con sospecha de contenido de uranio y de las que se tenga indicio serían utilizadas con fines bélicos. Sin embargo, hasta el momento no existe una metodología validada para la determinación de los isótopos de uranio, ni para la medición de la proporción de enriquecimiento de material fisible.

En este proyecto se validó un método analítico basado en separaciones radioquímicas, electrodeposición de uranio y medición por espectrometría alfa, para la determinación de la actividad de U-238 y U-235 y de las relaciones de actividad de los isótopos naturales de uranio U-238/U-235 y U-234/U-238 en matrices acuosas, como punto de partida para el cumplimiento de la legislación costarricense.

Se obtuvo una eficiencia total del proceso de 0,0503 ± 0,0054 para un modelo matemático lineal y una recuperación química del proceso del 32 % para muestras de patrón de U-238 con eficiencias controladas. Se determinó que el método es estadísticamente confiable para la determinación de la actividad de U-238 y U-235 en muestras acuosas y que el parámetro de relación isotópica U-234/ U-238 es un buen indicador de presencia de uranio natural.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

El uranio fue descubierto por Martin Heinrich Klaproth en 1789, y lo bautizó por ese nombre en honor al descubrimiento del planeta Urano. Este elemento se compone naturalmente por tres isótopos [(1)], el 238, 234 y 235, todos radiactivos. El U-238 es el más abundante con un porcentaje en masa de 99,274 % [(2)] y corresponde al primer eslabón de la cadena natural de desintegración del uranio. El U-234 es una de sus hijas y forma parte de dicha cadena [(3)]. El U-235 no pertenece a dicha cadena y se encuentra en una proporción de 0,7202 % al total del peso atómico del uranio.

El U-238 ha sido utilizado para la fabricación de bombas sucias, en la elaboración de piezas de alta capacidad penetrante en misiles o artefactos de impacto antiblindaje y como material incendiario. La producción partículas microscópicas de polvo con contenido de U-238 se ha relacionado con el perjuicio de la salud humana por el alto grado de penetración de partículas radiactivas al sistema humano [(4)]. El uranio enriquecido es producto del enriquecimiento del isótopo U-235 y se utiliza en la fabricación de bombas o de combustible para fisión nuclear.

El CICANUM es el Centro de Investigación en Ciencias Atómicas, Nucleares y Moleculares de la Universidad de Costa Rica. Según disposiciones de la ley 7530, *Ley de Armas y Explosivos*, y sus reformas, el CICANUM es el encargado de verificar la composición e identidad de cualquier decomiso de uranio utilizado con fines bélicos o perjudiciales para la salud humana [(5)].El Laboratorio de Espectrometría Gamma de este centro de investigación, se encuentra en capacidad de determinar la presencia y composición de muestras con U-235, pero no del contenido y proporción de los otros isótopos. El CICANUM no posee una metodología validada para la determinación de la composición y la relación de abundancia de los isótopos del uranio.

El Laboratorio Costarricense de Metrología (LACOMET) es el laboratorio de referencia de Costa Rica para las mediciones y funge como el Instituto Metrológico Nacional. En asociación con el CICANUM, bajo convenio acordado entre el Ministerio de Economía, Industria y Comercio y la Universidad de Costa Rica, pretende colaborar en el desarrollo de la metodología inicial para la

medición de uranio a nivel ambiental, como plataforma para la incursión en otras matrices que se requieran y con miras al cumplimiento de la ley, de parte del CICANUM.

No se registran ni se publican decomisos de uranio para uso armamentista en Costa Rica, a pesar de esto, es importante contar con la metodología capaz de determinar la actividad específica y la relación de abundancia de los isótopos de uranio, utilizados con los fines prohibidos por ley.

1.2 Objetivos

1.2.1 General

Validar el método analítico descrito en la norma ASTM D3972-09 para la determinación de U-238 y U-235 en matrices acuosas mediante el uso de espectrometría alfa, para las condiciones de trabajo del Laboratorio de Espectrometría Alfa y Beta del CICANUM, y establecer las relaciones isotópicas entre los isótopos U-238/U-235 y U-234/U-238 para la determinación de origen de muestra.

1.2.2 Específicos

1- Aplicar técnicas de separación radioquímica para separar el uranio de otras especies químicas interferentes, asociadas a la cadena de desintegración radiactiva del uranio y al origen de la muestra, y que pueden estar contenidas en la matriz.

2- Preparar electrodeposiciones de patrones de uranio, a partir del diseño de la celda de deposición electroquímica.

3- Preparar patrones secundarios electrodepositados que sirvan para la identificación de los isótopos U-238, U-234 y U-235, y para establecer la trazabilidad de las señales registradas en términos de la energía de las partículas.

4- Realizar la optimización de los parámetros de validación, específicamente del intervalo de linealidad, de la exactitud en términos del sesgo y la precisión, de los límites de cuantificación y de detección; y de la incertidumbre asociada a la determinación.

5- Establecer una línea base para la actividad de U-238 en el CICANUM, como parte del control ambiental relativo a las instalaciones que debe poseer un sitio de investigación sobre actividad de uranio.

CAPÍTULO II TEORÍA Y FUNDAMENTOS

2.1 Generalidades del uranio

2.1.1 Propiedades físicas y químicas

El uranio es el elemento número 92 de la tabla periódica, pertenece al grupo VI y es el elemento natural de mayor peso atómico. Posee un comportamiento químico compartido con los elementos de la serie de los actínidos y en algunas ocasiones comparte características con elementos del grupo VI como el cromo, el molibdeno y el tungsteno [6].

El uranio pertenece a la serie de los actínidos, los cuales poseen algunas propiedades químicas similares a las de los lantánidos. Las diferencias en el comportamiento químico se debe a las diferencias entre los orbitales 4f y 5f, siendo estos últimos más participativos del enlace químico que los del nivel 4. Todos los actínidos poseen estado de oxidación +3, aunque el uranio, el neptunio y el plutonio poseen mayor estabilidad química en estados de mayor oxidación. En el Cuadro I se resumen algunas propiedades físicas y químicas del uranio.

Cuadro I. Algunas propiedades físicas y químicas del uranio elemental [2]

Configuración electrónica	$[Rn]5f^3 6d\ 7s^2$
Color	Plateado
Propiedades magnéticas	Ligeramente paramagnético
Punto de fusión	1132 °C
Punto de ebullición	3820 °C
Estado de oxidación más estable	VI
Reactividad en el aire	Reacciona produciendo óxido
Reactividad en el agua	Reacciona a 100 °C

La química de los iones de los actínidos en agua es complicada debido a la tendencia a reacciones de hidrólisis y polimerización. Los estados de oxidación más altos se encuentran disueltos como iones actinilo estables (MO^{2+}, MO_2^{2+} y MO_5^{3-}, donde M es el actínido) [7].

2.1.2 Composición isotópica

El uranio natural posee una composición isotópica que incluye tres isótopos de masa atómica de 238 g/mol, de 234 g/mol y 235 g/mol. Además de los isótopos naturales, se han creado mediante la aplicación de reacciones nucleares los isótopos con masa atómica desde 228 g/mol hasta el 239 g/mol.

Los isótopos U-238 y U-234 pertenecen a la serie de decaimiento radiactivo "4n + 2", también conocida como la serie del uranio y en muestras confinadas, se encuentran en equilibrio y presentan una relación de actividad constante.

La serie de desintegración parcial del U-238 hasta la formación del U-234 se muestra en el esquema de decaimiento (1). En cuanto al isótopo 235, este pertenece a la serie de decaimiento natural del actinio. En el Cuadro II se resumen algunas características de los tres isótopos.

$$U^{238} \xrightarrow{\alpha} Th^{234} \xrightarrow{\beta^-} Pa^{234} \xrightarrow{\beta^-} U^{234} \qquad (1)$$

Cuadro II. Características de decaimiento radiactivo de los isótopos naturales del uranio. [6]

Masa atómica (g/mol)	Tipo de decaimiento principal	Energía de la partícula alfa (MeV)	Semiperiodo (años)	Abundancia (% masa)
234	α	4,76	$2,35 \times 10^5$	0,005
235	α	4,52	$7,038 \times 10^8$	0,711
238	α	4,21	$4,51 \times 10^9$	99,284

2.1.3 El uranio en el suelo, en rocas y en minerales

El uranio es un elemento poco abundante pero ampliamente distribuido. La concentración promedio de uranio en el suelo es de 2 mg/kg (cerca de 25 Bq/kg de U-238) [8].

Está presente en algunos de los minerales como la uraninita, los columbatos, los tantalatos, la pechblenda y sus óxidos, los uranatos, los silicatos, los carbonatos, los sulfatos y en las micas. En el Cuadro III se muestra la concentración de uranio presente en algunos tipos de rocas.

Cuadro III. Proporciones de la concentración de uranio en rocas de origen ígneo. A mayor proporción de sílice en la roca mayor es la concentración de uranio.

Tipos de rocas ígneas	Porcentaje de SiO_2 (% masa)	Concentración de uranio (g/ton)
Granito	70	9,0
Granodiorita	66	7,7
Diorita	60	4,0
Basaltos continentales	50	3,5
Basaltos oceánicos	50	3,6
Basaltos de plató	-	2,2
Gabro	50	2,4
Eclogita		1,0
Peridotita	43	1,5
Dunita	40	1,4

La pechblenda es el mineral de uranio más importante debido a la riqueza de los depósitos donde se le encuentra, su fórmula empírica se aproxima a U_3O_8, mientras que la uraninita es el mineral con mayor concentración de uranio en forma de UO_2.

Existen pocos depósitos de minerales de uranio, los más importantes se encuentran en Canadá, en el Congo y en Estados Unidos de América. Otros depósitos mundiales se encuentran en República Checa, Alemania, Portugal, Inglaterra, Ucrania, Rusia, Bulgaria, Noruega, Suecia, Madagascar, Australia, México, Brasil y Francia [3].

2.1.4 El uranio en el agua

El agua es el medio de transporte más común del uranio en el ambiente debido a la amplia química acuosa de los compuestos que forma. En medios acuáticos marinos, el uranio se encuentra como uranilo en complejos de carbonatos, en fuentes de agua dulce puede encontrarse en estado de oxidación tetravalente o hexavalente, incrementando la solubilidad debido a la formación de complejos con uno o más ligandos tales como OH^-, Cl^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, F^-, SO_4^{2-} [9].

La abundancia de uranio en fuentes de agua potable, depende de los depósitos que están en contacto con ella [10].

Cuando existe perturbación del ambiente de retención, existe un desequilibrio, proceso común en aguas superficiales y subterráneas. Por ejemplo, el U-238 y el U-234 pertenecen a la misma serie de decaimiento radiactivo y desequilibrios entre la actividad de los isótopos en aguas subterráneas se debe a la interacción agua- huésped con las rocas de confinamiento del acuífero [11].

El uranio está asociado al agua que le sirve de medio de transporte, por lo que aparece en distintos productos de consumo humano. El agua embotellada es uno de ellos, tal y como se ejemplifica en la Figura 1, que muestra la frecuencia de aparición de U-238 en botellas de agua embotellada en Lombardia, Italia [12].

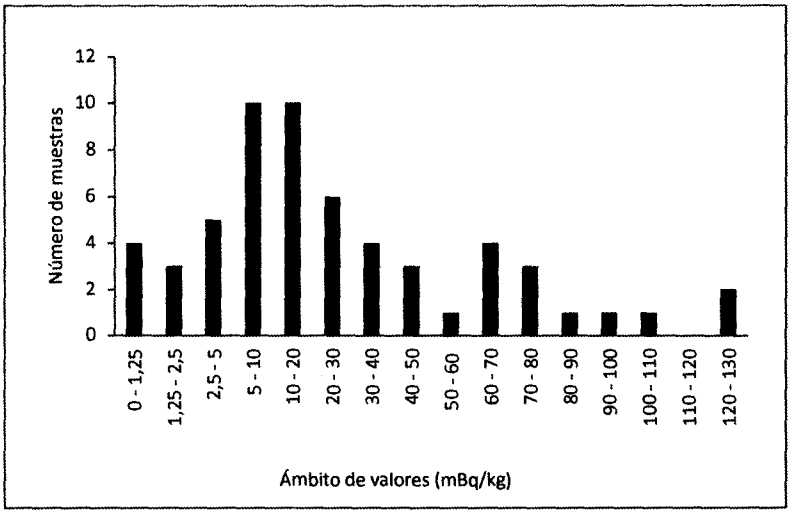


Figura 1. Frecuencia de aparición de actividad específica del U-238 en muestras de agua embotellada de venta en Italia [12].

En la literatura se indican valores medios de uranio en muestras de agua subterránea a nivel mundial que van desde 1 mBq/L hasta 1,8 Bq/L de U-238 en diferentes países de Europa, Estados Unidos y Brasil [13]. No obstante estos datos no son necesariamente un indicador de los niveles esperados en muestras locales. La Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés) indica valores medios de entre 0,4 mBq/L hasta 30 mBq/L de U-238 en aguas de origen subterráneo en los Estados Unidos [14], pero también se reportan valores superiores en algunos sitios muy puntuales [10]. En general los límites de análisis son muy diversos y a nivel regional no existe un indicador sobre las posibles concentraciones o actividades del uranio a nivel ambiental en agua.

2.1.5 Aplicaciones industriales del uranio

El uranio se ha utilizado en diversas prácticas en la industria, siendo la principal como colorante de vidrio de colores entre rojos, anaranjados y amarillo verdosos. A muy bajas concentraciones, se utilizó en piezas dentales de porcelana y en lentes oftálmicos para dar acabados finales [15].

Durante la segunda mitad del siglo XX, la industria del uranio ha estado relacionada con la generación de energía nuclear. Diversas actividades se han desarrollado alrededor de la necesidad de fuentes de energía nuclear [8].

La producción de energía nuclear se basa en la fisión del U-235 y para ello, el uranio debe ser enriquecido en dicho isótopo. El uranio enriquecido es el producto del incremento en la abundancia del isótopo U-235 con fines de fabricación de armas nucleares o de generación de energía nuclear y está constituido por U-235 [16].

Los procesos de enriquecimiento varían las proporciones isotópicas naturales del uranio, por ello es común el uso de las razones de actividad entre isótopos como parámetro de control ambiental para la identificación de uranio no natural [16].

El uranio empobrecido es un subproducto del proceso de enriquecimiento y es altamente rico en U-238. Se utiliza extensivamente para propósitos militares debido a la alta densidad del material y las excelentes propiedades de penetrante de armaduras [15]. La validación de diversas metodologías de análisis de uranio en el ambiente se debe al incremento de la atención pública en el uso militar de uranio empobrecido y el potencial efecto sobre la salud por la liberación del material radiactivo [17].

2.2 El uranio y sus efectos en el ser humano

El uranio que ingresa en mamíferos, es transferido a los fluidos extracelulares y transportado a través de la sangre y otros órganos en forma de uranilo en forma de complejos con proteínas y aniones. La fracción de uranio no retenida se elimina por excreción, mientras que la fracción retenida se introduce en procesos de transferencia entre órganos [9].

El mayor riesgo potencial del uranio en la salud humana es la generación de cáncer. Otros riesgos a la salud asociados a la presencia de uranio se deberán principalmente a la toxicidad química en

los riñones. El riesgo a la salud de la radioactividad dependerá de los niveles actividad del uranio presente [18].

Los productos del decaimiento radiactivo del uranio son otro riesgo a la salud humana, pues generalmente acompañan al uranio en el medio de contaminación. Por ejemplo el Ra-226, se considera uno de los radionucleidos más tóxicos, debido al comportamiento químico similar al del calcio, de manera que se deposita en los huesos y produce exposición de los tejidos a radiación. El radio estará asociado al uranio según el grado de confinamiento y el ambiente químico al que se halla sometido la muestra [9]. Un ejemplo se muestra en el Cuadro IV.

Cuadro IV. Relación entre algunos tipos de roca y la actividad específica de U-238 y Ra-226 en aguas subterráneas [19].

Tipo de roca del lecho del pozo	Concentración de U-238 (mBq/L)	Concentración de Ra-226 (mBq/L)
Granitos grises	532	536
Granito, granos medio	212	144
Granito, megacristales	134	310
Granito y granodiorita	58,4	117
Pegmatitas	163	339

El Acta de Agua Segura para Consumo PL 93-523 (del inglés Safe Drinking Water Act, EEUU), regula la actividad de uranio con el límite máximo de actividad alfa total. La medición de la concentración de uranio no es suficiente para determinar este parámetro, por lo que es necesario el análisis mediante técnicas radioquímicas de la actividad alfa total [10].

Cuadro V. Límites máximos permitidos por ley en aguas de consumo humano en los Estados Unidos [20].

Radionucleido	Máxima actividad específica
Partículas beta	40 mSv/año
Actividad alfa total	555 mBq/L
Ra-226/ Ra- 228	185 mBq/L
Radón	11,1 Bq/L
Uranio	0,03 mg/L

La Unión Europea, en el Concilio Directivo 98/83/EC sobre la calidad del agua para el consumo humano en lo referente a radionucleidos y radiactividad, regula el contenido de tritio en 100 Bq/L y la indicación de dosis total en 0,10 mSv/año [21].

Con respecto a descargas de agua por actividades de índole industrial, las regulaciones federales en Estados Unidos limitan las especies emisoras alfa a un nivel máximo de 11,1 Bq/L y de especies emisoras beta de 185 Bq/L, límites muy altos comparados con los niveles de actividad para agua de consumo [22].

La medición de uranio y sus isótopos en el ambiente es la única forma de indagar la relación existente entre la concentración y actividad de sus isótopos con los potenciales efectos en la salud y el ambiente a corto, mediano y largo plazo. La realización de estudios de determinación de actividad de materiales radiactivos de ocurrencia natural (NORM por sus siglas en inglés) como el uranio permiten la toma de decisiones basadas en criterios científicos, indispensables para el establecimiento de normativa para la regulación de actividades y la protección de la salud humana [23].

2.3 Calidad en las mediciones de uranio

La metrología es la base física de la calidad y es la herramienta dentro de la ciencia que se encarga de garantizar el ajuste de los métodos para el uso efectivo de datos analíticos. En química no es la excepción. Dentro de los parámetros de calidad que se deben analizar están el costo, el precio (desde el punto de vista del cliente), cumplimiento de regulaciones y decretos nacionales, y recomendaciones de autoridades regulatorias o técnicas. Los parámetros de la metodología también son criterios de la calidad de un método [24].

La Organización Internacional para la Estandarización (ISO por sus siglas en inglés) define validación como el proceso para establecer los requerimientos analíticos y la confirmación de que un método posee capacidades de rendimiento consistentes con lo que la aplicación requiere; el método de validación es el proceso para proveer un proceso analítico aceptable para el uso previsto [25].

La validación de métodos radiométricos determina parámetros de mérito que garantizan la calidad de la medición. Estos criterios son el límite de detección, la repetibilidad, la reproducibilidad, el coeficiente de recuperación, el error relativo, la trazabilidad y la incertidumbre. Además, parámetros externos como pruebas de aptitud, intercomparaciones o pruebas por pares pueden ser utilizados [25].

Las pruebas de validación de los métodos de análisis de uranio en el ambiente se realizan con distintos materiales, entre ellos se encuentran disoluciones de reactivos de alta pureza (generalmente nitrato de uranilo empobrecido), materiales de referencia del Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA por sus siglas en inglés) o en ciertas situaciones muestras de nuevos materiales de referencia caracterizados por laboratorios de nivel demostrado. En el caso de sólidos, se debe partir de fracciones finas del material molido y se debe tomar en cuenta parámetros como la no homogeneidad del material. Las aproximaciones de la actividad específica se realizan a partir de técnicas no destructivas como la espectrometría gamma [25].

Otro aspecto importante a considerar es la composición isotópica del material de referencia de uranio. Generalmente se preparan materiales que han alcanzado el equilibrio secular entre el U-238 y el U-234, bajo ciertas circunstancias de interés científico los materiales no se preparan para que ocurra ese equilibrio. El U-235 pertenece a una serie distinta de desintegración y, es de esperar que la relación U-238/ U-235 en materiales geológicos provean una relación de actividad consistente cercana a 21,5 respectivamente [8].

Para caracterizar materiales de U-238 para control y trabajo rutinario en espectrometría alfa, se utiliza la espectrometría gamma como técnica de referencia. Si la actividad específica de U-238 en el material es grande, se hace referencia a los fotopicos de 63 keV y 93 keV del Th-234, asumiendo condiciones de equilibrio secular. La línea del $Pa\text{-}234^{m}$ también se utiliza como referencia pero solamente en los casos cuando las muestras poseen grandes concentraciones de uranio [12].

La exactitud es la proximidad entre un valor medido y un valor verdadero de un mensurando [26]. Es una definición abstracta que representa la veracidad y la precisión de una medición [27]. La veracidad es la proximidad entre la media de un número infinito de valores medidos repetidos y un valor de referencia, mientras que la precisión es la proximidad entre las mediciones repetidas de un mismo objeto [26]. Únicamente la precisión posee estimadores numéricos reales, pues el resto de parámetros son subjetivos, por lo general es común utilizar estimadores aproximados de los parámetros a determinar.

El sesgo es el valor estimado de un error sistemático o de uno aleatorio [26] y se determina por el estudio de materiales de referencia o por estudios de recuperación [28]. La precisión es un parámetro de concordancia existente entre los resultados obtenidos [27] y generalmente se reflejan por el uso de valores de repetibilidad y de reproducibilidad [28].

La capacidad de medición y de detección de un método se basa en la diferenciación de señales de analito con las de un blanco [29]. El límite crítico (L_c) es el mínimo valor significante de una señal neta y se describe según la ecuación (2):

$$L_C = t_{1-\alpha,\nu} \cdot s_B \tag{2}$$

donde:

s_B es la desviación estándar del blanco y;

$t_{\alpha,\nu}$ es el valor de la t de student para un nivel de significancia α, con ν grados de libertad.

La teoría estadística de tratamiento de límites se basa en el estudio de la desviación estándar σ, pero como es usual, se utiliza el estimador "s" para su aproximación. La relación entre "s" y σ cumple con la siguiente relación:

$$\left(\frac{\chi^2}{\nu}\right)_{1-\beta} < \frac{s^2}{\sigma^2} < \left(\frac{\chi^2}{\nu}\right)_{\beta} \tag{3}$$

donde:

$\left(\frac{\chi^2}{\nu}\right)$ es el valor del estadístico Chi cuadrado entre los grados de libertad, con β como el ámbito de probabilidad de cobertura [29].

El límite de detección L_D es el valor para el que el error falso negativo es 1-α, el valor de cola derecha del límite crítico [29]. La ecuación (4) describe la estimación del límite.

$$L_D = 2 \cdot t_{1-\alpha,\nu} \cdot s_B \tag{4}$$

Para grados de libertad mayores a 25, la ecuación (4) es una buena aproximación, sin embargo cuando los grados de libertad son menores se debe multiplicar por el factor de corrección que se muestra en la ecuación (5).

$$f_c = \frac{4\nu}{4\nu + 1} \tag{5}$$

El límite de cuantificación L_Q es el nivel para el cual un mensurando estimado tiene asociado un coeficiente de variación de 10 %. Si se asume que la desviación estándar mínima es igual que la desviación estándar del blanco, entonces:

$$L_Q = 10 \cdot s_B \tag{6}$$

2.4 Técnicas de análisis de uranio en muestras ambientales

2.4.1 Métodos no radiométricos para el análisis de uranio

Diversas técnicas analíticas se utilizan en la determinación de uranio en muestras ambientales.

La fluorimetría fue el primer método desarrollado y ampliamente utilizado para la determinación de uranio [8]. Es la técnica más común de medición, se reportan numerosos métodos para análisis de muestras geológicas con uranio que se realizan mediante fusión con carbonatos y fluoruros [2]. Se utiliza ampliamente para la medición de uranio total, su eficiencia depende de la separación del uranio de la muestra ambiental, para lo cual se ha utilizado un ánodo de mercurio y cromatografía de intercambio aniónico [30].Es de bajo costo y posee limitaciones como altos límites de detección y cuantificación frente a otras técnicas, además de que no resuelve la composición isotópica.

La fluorescencia de rayos X es una técnica que posee la capacidad para mediciones rápidas entre muestras, es versátil para determinar otros elementos además del uranio y posee una sensibilidad similar a la de los métodos radiométricos. La técnica es sensible a la composición de la matriz,

presenta problemas de autoabsorción de fluorescencia, pérdida de linealidad por altas concentraciones y no resuelve composición isotópica.

La espectrofotometría es frecuentemente usada para la determinación de uranio a niveles de cientos de mg/kg. Se utiliza la amplia química del uranio para formar complejos coloreados, sin embargo, existen muchas interferencias espectrales por lo que es necesario separar el uranio mediante extracción clásica con cromatografía de intercambio iónico.

La titulación coulométrica y la polarografía con electrodo de gotas de mercurio también se han utilizado para la medición de uranio. Se requiere que no haya presencia de interferentes red- ox, por lo que es necesario aplicar separaciones previas. No permite el análisis isotópico de la muestra.

Las técnicas clásicas como la gravimetría y la volumetría son los métodos más exactos para la medición de la concentración de uranio, pero se usan para la determinación de grandes concentraciones. El método gravimétrico general es la obtención de U_3O_8. Las volumetrías aplican desde titulaciones red-ox, titulaciones complejométricas con EDTA hasta titulaciones con formación de precipitados.

La espectrometría de masas es una técnica robusta para medir radionucleidos en distintas matrices. Es una técnica versátil y se ha utilizado para determinar la actividad de uranio total soluble en aguas de consumo humano en el ámbito de 0,037 Bq/L. La técnica permite la estimación de la razón de actividad de los isótopos de U-238 y U-235 debido a la alta capacidad de resolución [31].

La espectrometría de masas consiste en crear un nebulizado de la muestra en fase acuosa a un aerosol que es ingresado a un plasma de corriente de argón. Con un generador de radiofrecuencias, se forma un plasma inducido. Los elementos en forma atómica se ionizan y el flujo de iones se muestrea en un espectrómetro de masas de alto vacío, generando una señal que

coincide con la relación masa/ carga de los iones, lo que permite la identificación de los isótopos de uranio [9].

2.4.2 Métodos radiométricos para el análisis de uranio

Existen diversas técnicas radiométricas que se utilizan para la detección y cuantificación de radioisótopos de uranio.

La espectrometría gamma se utiliza para la determinación de uranio, torio y radio en muestras geológicas, alimenticias y ambientales. Es una técnica no destructiva que detecta la emisión de la radiación gamma, proveniente de la muestra y utiliza un detector de germanio hiperpuro (HPGe) para recogerlas. No es una técnica directa para la medición de uranio a bajas actividades, además de que no permite el análisis de radioisótopos con bajas energías de emisión gamma.

Los análisis por activación neutrónica se utilizan para muestras con baja concentración de uranio y pueden ser utilizadas para medir actividades específicas en alimentos y materiales biológicos [8]. La técnica consiste en generar dentro de un reactor nuclear un alto flujo de neutrones con una fuente de neutrones térmicos y la posterior absorción de estos neutrones por la muestra.

El uso de la activación neutrónica instrumental para la determinación de isótopos de uranio en muestras ambientales, consiste en el uso de estándares internos de U-238, los cuales se activan en la muestra mediante bombardeo con neutrones. La comparación de las tasas de conteo antes y después de la activación permite establecer con exactitud las actividades específicas de los otros isótopos. La ventaja de su aplicación es que, tanto la recuperación química como la eficiencia en el conteo alfa no son requeridas, aparte de que se elimina el uso de U-232 como trazador [32].

El método de rastros de fisión consiste en la activación del U-235 de la muestra con neutrones térmicos provenientes de un reactor. La muestra se coloca junto a un detector de placa de LEXAN o de mica moscovita. El rastro que dejan los productos de la fisión del U-235 se graban en la superficie del detector y mediante la aplicación de un revelado químico con disolvente, se

incrementa el tamaño del trazo, para que pueda ser contado al microscopio de luz. La densidad de trazos que deja una muestra es proporcional a los que genera una muestra patrón.

El conteo de neutrones retardados es otra técnica de activación con neutrones y se basa en la activación del U-235 para estimar los neutrones provenientes de los productos de la fisión, los cuales poseen semiperiodos característicos [2].

La técnica de espectrometría alfa se ha utilizado ampliamente para la determinación de emisores alfa. Esta utiliza distintos detectores que van desde espectrómetros magnéticos, espectrómetros de centelleo, láminas de emulsiones nucleares, técnicas de absorción, contadores proporcionales y contadores de estado sólido [33].

El esquema de un sistema de un equipo contador es similar, independientemente del detector. En la Figura 2 se muestra el esquema básico:

Figura 2. Esquema básico de los equipos contadores de eventos alfa

Los contadores proporcionales de geometría $2\pi\alpha$ son sistemas de detección de actividad alfa. En ellos, la fuente radiactiva se coloca en el centro del dispositivo de detección dentro de una cámara sellada que se llena con un gas de ionización. Las partículas de interés se emiten en el volumen que contiene el gas de ionización y los átomos ionizados son atraídos a un electrodo en forma de bucle con carga positiva. El pulso es llevado a un preamplificador, luego es amplificado y por último analizado en un computador que transforma la información a señales digitales [34].

El gas de conteo provee un medio en el cual las partículas alfa disipan la energía cinética a una forma libre de electrones y de átomos o moléculas ionizados; y provee el medio en el cual los electrones libres son acelerados, produciendo ionización adicional y por lo tanto una amplificación de la señal de cargas. Operan entre regiones de tensión eléctrica de 800 V y 1200 V [35].

En un contador proporcional de geometría 2π, se espera que la tasa de conteo sea la mitad de la actividad de la fuente, pero por procesos de retroceso, dispersión y absorción, la razón tasa/ actividad, definida como la eficiencia del sistema de detección, puede variar significativamente del valor de 0,50 [34].

Los sistemas primarios de calibración de fuentes alfa son equipos de detección proporcional de flujo de gas, con geometría 2π, los cuales utilizan un detector de acero inoxidable en forma de bucle y metano como gas de ionización [36].

Los contadores de estado sólido son muy similares a las cámaras de ionización con la diferencia de que la ionización del gas en una cámara produce pares iónicos, mientras que en el contador sólido el semiconductor presenta hoyos de pares de electrones que se detectan debido a la aplicación de un campo eléctrico. Estos detectores son de tipo n y pueden ser de silicio dopados con oro o con boro.

La resolucion de un detector de semiconductor es mejor que la resolución un detector gaseoso debido a que el promedio de energía requerido para producir un hoyo de pares de electrones en el silicio es de (3,5 ± 0,1) eV, mientras que energías desde 25 eV hasta 30 eV son requeridas para producir un par iónico en una cámara de ionización.

La resolución del detector disminuye con el aumento del área, pero típicamente se encuentra entre 15 keV y 60 keV. También, el fondo es normalmente menor para un detector semiconductor que para una cámara de ionización.

En general, los detectores de silicio poseen las siguientes ventajas [33]:

- bajo costo;
- estabilidad superior;
- capacidad de medir tasas de conteo altas; y
- mejor resolución

Los pulsos de salida de un detector pasan por un preamplificador, luego se amplifican nuevamente y se convierten en señales de tensión de corriente que se alimentan a un circuito que rechaza señales de mínimos y máximos de un voltaje fijo, lo que permite filtrar la señal amplificada y aislada. Posteriormente, la señal se digitaliza y pasa al analizador de altura de pulso multicanal que posee uno o más selectores de eventos configurados de tal forma que abarcan un espectro de energía [35].

2.5 Espectrometría alfa en la detección de uranio

2.5.1 Particularidades para la detección de uranio

La espectrometría alfa se ha utilizado en diferentes campos de estudio como el ambiente, la geología, el control de desechos nucleares, la salud y la seguridad.

La importancia de esta técnica es que permite cuantificar e identificar isótopos de los actínidos bajo estudio [37]. Su aplicación conlleva el último paso en el trabajo de un laboratorio radioquímico cuando se requiere aislar los nucleídos de interés de otros elementos estables o radiactivos que podrían ser interferentes [38]. La espectrometría alfa permite obtener la medición de niveles bajo el ámbito de los ng/L. Los límites de detección son de 100 a 1000 veces menores que los de la espectrometría gamma [39].

Para una correcta resolución mediante espectrometría alfa, la fuente a medir debe estar compuesta por capas muy delgadas de material y debe estar homogéneamente distribuida [40], de

manera que la densidad superficial de actínido debe ser menor de 5 $\mu g \cdot cm^{-2}$, monturas de material más densas resultan en atenuación y disminución en la resolución de energías [37].

El espectro alfa permite visualizar la composición isotópica del uranio de una muestra, por lo que es indispensable una correcta resolución de cada uno de los isótopos presentes. El hecho de utilizar el U-232 como trazador interno evita la posibilidad de interferencia con el resto de señales que generan los otros isótopos de uranio, los cuales emiten partículas de menor energía. El ejemplo típico de una interferencia espectral por cercanía en las energías de emisión es el del par U-233 y el U-234, los cuales no pueden ser resueltos entre sí por la cercanía de sus energías principales. Otro caso similar es el de los isótopos de U-235 y U-236. Las otras de combinaciones de isótopos de uranio pueden ser resueltas dependiendo de la calidad de la muestra final preparada.

Otro tipo de interferencia es la que puede generar otro radioisótopo presente en la montura final, por ejemplo, para el análisis de isótopos de uranio, el Pa-231, Np-237, Am-243 y Am-241 que son elementos poco comunes en el ambiente, suelen ser interferentes. Se les debe considerar en caso donde la muestra provenga de sitios con actividades nucleares mayores o almacenamiento de residuos radiactivos [41].

La razón de actividad del U-238 y U-235 obtenida por espectrometría alfa se utiliza para determinar el origen del uranio en muestras, sin embargo deben tomarse en cuenta aspectos como la tasa de conteo, los anchos de pico a la mitad de la altura de la señal (FWHM, por sus siglas en inglés) y la eficiencia del sistema de detección [16] para asegurar la validez de los resultados.

Para obtener la estadística adecuada en el conteo de muestras con niveles ambientales de uranio son necesarios experimentos con tiempos de conteo que permitan generarla. En la literatura se recomiendan distintos periodos, por ejemplo, para muestras de suelos y materiales de referencia el tiempo de conteo es de alrededor de 1000 minutos (ámbitos de entre 811 Bq/g a 1351 Bq/g).

Para muestras de agua con indicios de presencia de uranio, el periodo va de entre 4 a 8 días dependiendo de qué tan activa sea la muestra [39].

La emisión de partículas alfa se caracteriza por energías cinéticas discretas, lo que implica que la señal de cada desintegración es una sola línea energética [42]. Sin embargo, debido a fenómenos de dispersión y autoabsorción de la energía, no es posible resolver estas líneas, por lo que se forman espectros que dispersan con una forma de sierra, donde la mayor probabilidad de ocurrencia es cerca de la energía de emisión del evento esperado, y conforme disminuye la energía, la señal del espectro sufre un "coleteo", debido al registro de eventos que han perdido energía [43].

Las condiciones de funcionamiento son muy importantes en la determinación del experimento de conteo. La tensión de corriente de un detector de barrera de silicio de 450 mm^2 de superficie ronda alrededor de los 40 V, con una presión de cámara de entre 0,01 Pa hasta 47 Pa y una distancia de entre 4 mm a 5 mm, Las partículas alfa de los isótopos de uranio se encuentran entre un ámbito desde los 3 MeV a los 7 MeV, por lo que la calibración en términos de energía debe realizarse dentro de esta región [8], [16], [44].

Otro parámetro importante es la ganancia del convertidor analógico digital. La ganancia es un parámetro regulado en el convertidor analógico digital (ADC) y posee los valores típicos de ordenamiento de bytes que siguen la serie de 2^n (256, 512, 1024, etc.), regula la cantidad de información contenida a partir del tamaño de byte generado [45].

La norma ASTM D 3972 establece que el sistema debe ser capaz de resolver 30 keV de FWHM, con una eficiencia de conteo mayor que el 15 % y el fondo en la región de energía de interés de cada isótopo debe ser menor que 10 cuentas en 60 000 s [41].

2.6 Métodos de separación radioquímica

2.6.1 Historia y desarrollo

La radioquímica inició como disciplina con los trabajos de científicos como Marie Curie y Ernest Rutherford a inicios del siglo XX, combinando la química inorgánica y analítica con la física nuclear [46].

Para 1942, debido a la Segunda Guerra Mundial, ya existían rutas para la producción de material fisible. El dilema de la época fue cómo producir grandes cantidades de material altamente peligroso sin generar un riesgo elevado durante su manufactura [46]. La época de guerra generó gran cantidad de información basada en las mediciones de propiedades de los nuevos materiales. Se desarrollaron también técnicas de análisis de alta exactitud, así como técnicas de separación de materiales y procesos industriales a gran escala. La radioquímica se tornó muy importante pues fue necesario el análisis rápido de los isótopos radiactivos de baja estabilidad y muestras complejas para separar isótopos de interferentes.

Cerca de 70 años después, campos como el ambiente, la salud y la producción de energía nuclear son parte de las aplicaciones de la radioquímica, y su historia dentro de la generación de procesos bélicos se ha tornado en un intento por controlar el contrabando de material nuclear para dichos fines. Este trabajo no escapa de la historia que le precede y pertenece a la larga lista de trabajos por desarrollar metodología válida para la compresión de los efectos de los fenómenos nucleares en el ambiente.

2.6.2 Generalidades

La separación química de los radioisótopos de uranio para análisis por espectrometría alfa es ampliamente practicada en los laboratorios de radioquímica y están asociados a estudios relacionados con radioecología, la presencia y consumo en productos contaminados, la dosimetría, la geología, entre otros. A pesar del aumento en el uso de la espectrometría de masas,

la mayor parte de los ensayos se llevan a cabo por separaciones radioquímicas, preparación de fuentes delgadas para conteo y luego la espectrometría alfa de altura de pulso [32].

Los niveles de uranio en ciertas muestras ambientales son muy bajos, por lo que se utilizan procesos de preconcentración del analito en la muestra, además del aislamiento del uranio de sustancias inactivas como el hierro, los fosfatos y otros. Los procedimientos más comunes son la precipitación, el intercambio iónico, la extracción líquido- líquido y la extracción cromatográfica. La mayoría de los métodos requieren de mucha dedicación por parte del personal y comprenden procesos difíciles en los que se debe ser minucioso [17].

2.6.3 Tratamiento inicial de muestras

Una muestra de agua puede tener un volumen de 30 L y mediante evaporación, ser sometida a preconcentración durante 1 mes hasta un volumen de 1 L. Se realiza un cuarteo de la muestra reducida para realizar repetición de muestras [11].

El método ASTM 3972 para el análisis de isótopos de uranio en agua, inicia con el tratamiento de la muestra de 1 L. La Agencia de Protección Ambiental (EPA, del inglés) de los Estados Unidos sugiere un método similar, partiendo de muestras de 1 L de volumen y procesos de tratamiento previos al acarreo del uranio [10].

Para el análisis de uranio en suelos o en minerales, la muestra requiere de 10 g a 50 g de masa para análisis por espectrometría alfa, adicionando estándar de U-232 y realizando un tratamiento con ácido fluorhídrico y ácido nítrico concentrados. [47]. Para muestras minerales como la uraninita, branerita y la carnotita requiere de procedimientos de fusión con microondas con fuertes mezclas ácidas [39].

2.6.4 Separación por coprecipitación

Los procesos de coprecipitación por adsorción se llevan a cabo con el uso de hidróxido de hierro (II). También se utiliza el hidróxido de hierro (III) como acarreador. Estos procesos en los que se utilizan hidróxidos de hierro, presentan baja recuperación química debido a que el uranio no precipita cuantitativamente. Esto se debe a [48]:

- la solubilidad relativamente alta del hidróxido de uranilo y;
- los fuertes complejos solubles en agua formados con el carbonato en medio básico.

Se han implementado métodos alternativos en la separación del uranio realizando procesos de reducción de U(VI) a U(IV) utilizando $TiCl_3$ y precipitándolo con LaF_3 para la determinación por espectrometría alfa [48].

2.6.5 Separación por cromatografía

La cromatografía iónica permite el análisis de metales que se comportan como oxoaniones en disolución acuosa. Especies como el molibdato, el tungstato y el cromato son fuertemente retenidas por resinas de carácter aniónico utilizando como eluente una disolución de carbonato de sodio [49]. El caso del uranio es muy distinto.

Las separaciones de intercambio iónico son fundamentales en la determinación de uranio, el que debido a la amplia química de coordinación en la forma de uranilo para formar aniones, se adapta a los procesos de separación de otros elementos. Diversos científicos han estudiado los complejos del uranilo a partir de ácido clorhídrico y disoluciones de ácido nítrico en resinas de intercambio fuertemente básicas. Diversas metodologías cromatográficas se basan en el uso de sales de nitrato para la separación de otros actínidos. Este desarrollo ha permitido la separación efectiva de hierro y de otros interferentes realizando separaciones complejas dentro de columnas de intercambio aniónico sin remover el uranio hasta la elución final [50].

La separación por intercambio iónico, se basa en el establecimiento del equilibrio químico descrito en la ecuación (7).

$$R^+X^- + Y^- \rightleftarrows R^+Y^- + X^- \quad (7)$$

donde:

R^+ es la base polimérica funcionalizada y balanceada con la especie X^- y;

Y^- es la especie aniónica a retener.

La expresión del equilibrio químico entre un catión B^+ y p aniones X^- en la formación de un complejo aniónico, se muestra en la ecuación (8).

$$B^+ + pX^- \rightleftarrows BX_p^{1-p} \quad (8)$$

El sistema de ecuaciones en el equilibrio químico asegura la separación y aislamiento de la especie B^+en la forma del complejo BX_p^{1-p} por la fuerte retención en la resina de la especie formada y por la posterior liberación debido al rompimiento del complejo aniónico. Para lograr estas características es necesario que las constantes de equilibrio termodinámicas de las dos ecuaciones químicas sean mayores a 1 y que exista una fuerte reversibilidad en la reacción descrita por la ecuación (8) con respecto a la concentración del anión complejante [51].

La norma ASTM 3972, sugiere el uso de una columna de intercambio iónico, donde el cuerpo puede ser de plástico o de vidrio con 13 mm de diámetro interno y de 150 mm de longitud con final de columna fritado y un reservorio de 100 mL a 150 mL [41].

Se reportan métodos que utilizan columnas de 8 cm^3 de resina de intercambio iónico con grado de entrecruzamiento de 1 x 8, 100 mesh a 200 mesh de tamaño de partícula y en forma de cloruro. El método puede variarse convirtiendo la resina a su forma de nitrato con HNO_3 [32].

Se han utilizado distintos tipos de resina como las AG 1-X8 en forma de cloruro con HCl 9 mol/L. La separación del hierro y el uranio en la resina se realiza con lavados de HNO_3 8 mol/L.

Las resinas Dowex 1 X8 en forma de cloruro se utilizan con HCl 8 mol/L como eluente, y la separación del uranio y el hierro se hace con una mezcla de 9 partes de HCl 8 mol/L con 1 parte de HI concentrado [11]. La columna se regenera con un tratamiento con disolución de $NaHSO_3$ 1 g/ 100 mL en HCl 6 mol/L para la eliminación de los restos de yodo y yoduro en la resina. Posteriormente se lava con HCl 6 mol/L y con HCl 8 mol/L [10].

Existen variantes a las separaciones cromatográficas, por ejemplo, columnas cromatográficas preacondicionadas con resina AG 1-X8 en forma de nitrato y disolviendo el material de uranio en HNO_3 8 mol/L, se logra que el uranio no se retenga a diferencia de otros actínidos. El producto de la elusión se evapora hasta sequedad en un baño de agua y se convierte a la forma de cloruro. Con otro proceso de cromatografía en forma de cloruro se remueven el Th y otros elementos que no forman complejos aniónicos con el cloruro. Finalmente el uranio se eluye con HCl 0,1 mol/L [40].

En otra variante, la muestra de uranio se lleva a sequedad y se transfiere a una columna Dowex 1-X8 en forma de nitrato con una disolución de $Al(NO_3)_3$ 2,0 mol/L en HNO_3 0,1 mol/L utilizando un flujo de 2 mL/min. Posteriormente se realizan algunos lavados hasta transformar la resina de la columna a la forma de cloruro para la formación del complejo de cloruro con uranilo. El uranio se eluye con HCl 0,1 mol/L [50].

Para la separación del uranio en muestras ambientales se han utilizado combinaciones de materiales cromatográficos. Algunos autores reportan el uso de columnas cromatográficas con Microthene™ que es un fase estacionaria de polietileno microporoso a la que se le adiciona TOPO (óxido de trioctilfosfina). Se acondiciona en una columna con HCl concentrado y posteriormente con HNO_3 2 mol/L [17].

La extracción con fluido supercrítico permite la diminución de la cantidad de desechos orgánicos con respecto a otro tipo de extracciones y separaciones. Para la separación y el posterior análisis de uranio, se utiliza como sustancia de elusión CO_2 en estado supercrítico con pequeñas adiciones de metanol, lo que permite que el medio sea más polar aumentando la solubilidad de los compuestos. Se crean complejos con H_2DIB (2, 6- diacetilpiridina bis(benzoilhidrazona)), agente pentadentado altamente selectivo hacia el catión uranilo en presencia de otros elementos de la serie de los actínidos, que forma 4 anillos alrededor del catión uranilo [52].

Otra separación consiste en el uso de TOPO (óxido de trioctilfosfina) como agente de extracción del uranio. Para recuperar el uranio de la fase orgánica se extrae utilizando una disolución de NH_4F 1 mol/L en HCl 0,1 mol/L, se purifica con $CHCl_3$. El uranio (VI) se reduce a uranio (IV) con $TiCl_3$, el cual se precipita posteriormente utilizando $La(NO_3)_3$ en HF concentrado. El precipitado obtenido se disuelve con H_3BO_3 caliente. El uranio se oxida y se lleva a un paso final de electrodeposición [39].

2.6.6 Separación por microprecipitación

El método más común para la preparación de actínidos para análisis por espectrometría alfa es la electrodeposición en monturas de metales pulidos. Posee ciertas desventajas como:

- el tiempo de consumo;
- equipo elaborado y ;
- degradación observada debido a la pérdida en el rendimiento químico.

Se han utilizado otros métodos de preparación de la montura final para la espectrometría como la evaporación y la formación de microprecipitados [48].

La microprecipitación conjunta de NdF_3/ UF_4, actínidos y lantánidos con valencia 3 o 4 es una técnica preparativa para fuentes de espectrometría alfa más cuantitativa que la coprecipitación con hidróxido de hierro (II). El U (VI) es reducido a U (IV) utilizando $TiCl_3$ y precipitado como fluoruro mediante la adición de HF en presencia previa del ión Nd^{+3}. Las monturas finales para espectrometría alfa a partir de la coprecipitación con NdF_3 generan FWHM mayores que las obtenidas por electrodeposición, debido a que la eficiencia química es mayor en la

microprecipitación de fluoruros, pero genera mayor interferencia del mismo material coprecipitado [8]. Debido a la generación de FWHM mayores, los elementos capaces de precipitar como fluoruros a partir de ácido clorhídrico diluido como el calcio y los lantánidos, deben ser removidos previamente a la preparación de la montura para evitar la posible degradación del espectro alfa [48].

Para realizar espectrometría alfa es necesario un balance idóneo entre la actividad que se monta en el sistema de detección y la cantidad de masa recuperada en la montura. Algunos autores reportan recuperación promedio del proceso entero de 48 % ± 10 % [11], otros reportan con valores de entre el 60 % y el 80 % [39].

2.7 Electrodeposición de uranio

2.7.1 Generalidades

La electrólisis en disolución acuosa de un actínido, posee un mecanismo complicado debido a que los depósitos en el cátodo no están compuestos por metales reducidos pero si de compuestos insolubles. La electrodeposición desde un medio acuoso de uranio ocurre por la reacción de precipitación en capas de iones hidroxilo formadas sobre la superficie del cátodo [38].

Los mecanismos de electrodeposición se basan en la teoría de Hansen de la electrodeposición de hidróxidos de actínidos y lantánidos con bajas densidades de corriente eléctrica. Se forma una capa de iones OH^- para facilitar la formación de los hidróxidos con bajas concentraciones del actínido a distancias muy cercanas a la superficie del cátodo, de modo que el hidróxido formado se deposita sobre la superficie del electrodo y no en el seno de la disolución.

Existen condiciones críticas para la aplicación de este mecanismo.

- Densidad de corriente: La densidad de corriente debe permitir la formación de una capa de iones hidroxilo en la que la relación de velocidad de formación/ deformación, sea óptima para que se produzca la electrodeposición de las especies sobre el cátodo.

También, la densidad de corriente debe ser óptima para que el espesor de la capa de iones hidroxilo no sea muy grande y se produzca la precipitación del hidróxido del actínido en la solución.

- Concentración de hidronio: La concentración del ion hidronio en el seno de la disolución no debe ser muy alta debido a que se destruiría la capa de hidroxilo formada.
- Polarización: Se da por dos procesos i) generación de gases en los electrodos y ii) por concentración de electrolitos en el medio.

2.7.2 Electrodeposición por métodos convencionales

La electrodeposición más convencional no utiliza sistemas de agitación para la disolución contenida en la celda. La evolución de gases desde los electrodos es de gran importancia en estos sistemas pues se encarga de mantener en movimiento y agitación la disolución, sin embargo, la generación de hidrógeno desde el cátodo es un fenómeno a considerar. La generación de gases tiene el inconveniente de que se forman burbujas sobre la superficie del electrodo por la electrólisis del agua y la generación de la capa de hidroxilo, lo que genera que las burbujas produzcan aumento en la agitación y disminución del área total del electrodo. Las consecuencias de esto son interferencia en la formación del depósito sobre la superficie, cambios de distribución de la densidad de corriente en el electrodo y por ende precipitado poco homogéneo y la posible resuspensión del precipitado formado por inhibición de adherencia a la superficie.

2.7.3 Electrodeposición por disco rotativo

En la celda, el transporte de los reactivos se da por procesos de difusión y por convección. El transporte de masa puede incrementarse al introducir un efecto de agitación. En la literatura se reporta ampliamente la rotación del cátodo como método de agitación pues atrae las moléculas de analito del seno de la disolución hacia el electrodo. La aplicación de velocidades angulares altas sobre el cátodo permite la formación de capas de difusión delgadas que deben mantenerse constantes a lo largo de toda la superficie para prevenir flujos turbulentos en la periferia del cátodo. Las mayores ventajas del cátodo rotativo son el control del transporte de masa, pues

permite condiciones de flujo en estado estacionario, valores constantes en el grosor de la capa de difusión sobre la superficie del electrodo con la subsecuente homogeneidad del depósito y el uso de bajas densidades de corriente [38].

2.7.4 Electrodeposición por otros métodos

Se reportan métodos de electrodeposición con agitación magneto hidrodinámica (MHD), la cual genera el movimiento por fuerzas de Lorentz, inducidas por las interacciones de un campo magnético externo con la corriente eléctrica transmitida a través de la disolución en la celda, por lo que se evita el uso de partes mecánicas en la disolución, lo que podría generar pérdidas del analito a través de las uniones sometidas a movimiento. El método de agitación MHD se ha comprobado en la detección de iones de Pb^{+2}, Cd^{+2}, Cu^{+2}, Tl^{+} y Hg^{+2} en conjunto con electrodeposición. Se ha implementado en la generación de patrones de actínidos, produciendo un aumento en el tamaño del conglomerado depositado que el que se obtiene con métodos convencionales y aunque la morfología de la electrodeposición es menos homogénea, la resolución obtenida en las muestras es mejorada [44].

2.7.5 Procedimiento de electrodeposición

La fuente de poder para electrodeposición de actínidos debe poseer una capacidad de generación de tensión de corriente eléctrica desde 0 V hasta 12 V, intensidad de corriente desde 0 A hasta 2 A. Generalmente se utiliza un cátodo en forma de disco de acero inoxidable de 20 mm de diámetro, con pulido y acabado de espejo, el ánodo es un alambre de platino de 1 mm de diámetro con un lazo de 8 mm de diámetro, paralelo al disco del cátodo [41].

La forma geométrica del ánodo debe permitir la evolución de hidrógeno producido en el cátodo y del oxígeno producido en el ánodo [38].

El procedimiento de electrodeposición descrito en ASTM D3972, utiliza un electrolito de $NaHSO_4$ en H_2SO_4 a la fracción separada de uranio, posterior a los procesos de separación con el fin de

evita la adición de las sales de uranio a las paredes del equipo volumétrico. Se adiciona HNO_3 concentrado para transformar el uranio a sal de nitrato. El electrolito soporte para la electrodeposición es una disolución de pH 3,5 de $(NH_4)_2SO_4$ 1 mol/L. La disolución en la celda debe tener un pH de entre 2,3 y 2,7 que se genera con la adición de un indicador ácido base. La celda se conecta colocando el ánodo a 1 cm sobre el disco de acero inoxidable. Se enciende la fuente y se ajusta la corriente hasta 1,2 A durante 1 hora, con la adición final de NH_4OH concentrado para evitar la redisolución del precipitado [37].

2.7.6 Electrodeposición para otros métodos de espectrometría alfa.

En el análisis por espectrometría alfa utilizando activación neutrónica, se preparan muestras de uranio y torio en discos de acero inoxidable de 19 mm de diámetro, utilizando disoluciones de electrolito oxalato de amonio en HCl a un pH de entre 1 y 1,5. Los isótopos de uranio se depositan durante 2 horas a 300 mA, usando un ánodo de platino [32].

2.7.7 Fuentes para usos metrológicos

La exactitud final de las determinaciones de las mediciones por espectrometría alfa depende de la calidad de las fuentes preparadas. Una fuente de alta calidad para metrología en radionucleidos debe tener la forma de una capa delgada, uniforme y homogénea del material depositado [44]. Estas características dependen de la rugosidad de la base por lo que es necesario el uso de superficies pulidas para mejorar la calidad de las fuentes y de los espectros [38].

Fuentes en soportes no pulidos generan dispersiones mayores por la absorción de partículas alfa emitidas en ángulos bajos y que son absorbidas en los cráteres de las superficies irregulares. Los resultados para superficies no pulidas muestran una amplia dispersión [53].

2.8 Teoría del decaimiento radiactivo y modelo de cuantificación

2.8.1 Generalidades

Las desintegraciones radiactivas son procesos que se estudian en la ciencia cinética y son denominados de primer orden [54]. La característica de independencia entre la constante cinética de desintegración de un núcleo y la cantidad de núcleos que restan sin desintegrar, es típica para los estudios cinéticos como ejemplo de eventos cinéticos de primer orden. La ecuación cinética de desintegración nuclear se describe a continuación [55]:

$$-\frac{dN_i}{dt} = \lambda N_i \tag{9}$$

donde:

$\frac{dN_i}{dt}$ es el diferencial de desintegración de los núcleos radiactivos presentes (denominados radionucleidos) N_i con respecto al avance del tiempo y;

λ es la constante cinética de decaimiento, o constante de semidesintegración.

La forma integrada de esta función, sigue la ecuación (10):

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

donde:

$N(t)$ es la cantidad de núcleos al momento t y;

N_0 es la cantidad de núcleos originales en $t = 0$.

La constante cinética, denominada en adelante constante de decaimiento λ, es una constante de proporcionalidad que indica la frecuencia con la que un núcleo se desintegra. Si se realiza un cambio de variable, el semiperiodo $t_{1/2}$ es el tiempo que dura en decaer un número inicial de núcleos a la mitad. La ecuación (11) describe el cambio:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{t_{1/2}}t} \tag{11}$$

Para situaciones donde $t_{1/2}$ es muy grande como en el caso del U-238 (aproximadamente 4600 millones de años), y t es de orden muy pequeño (100 años inclusive), el valor del factor exponencial tiende a cero, por lo que la ecuación (12) simplifica el modelo:

$$N(t) = N_0 \tag{12}$$

Cuando el semiperiodo del radionucleido es muy grande, es posible inferir la ecuación (13):

$$\frac{dN_i}{dt} \approx \frac{\Delta N}{\Delta t} = -\lambda N_0 = -\frac{\ln 2}{t_{1/2}} N_0 \tag{13}$$

A la relación $\frac{\Delta N}{\Delta t}$ se le denomina *actividad*, que es la tasa de desintegración de núcleos por unidad de tiempo y en adelante se representará con el símbolo A. La conclusión más importante es que bajo los supuestos tomados, la actividad para una muestra es directamente proporcional al número de núcleos presentes y viceversa. Tanto el U-238, el U-235 y el U-234 poseen semiperiodos muy grandes, de forma que las suposiciones tomadas se cumplen.

A partir de la masa de sustancia de uranio, es posible conocer la actividad de cada uno de los isótopos que están presentes en la muestra:

$$m_U = \sum m_{U_i} = \sum X_{U_i} \cdot m_U \tag{14}$$

donde:

m_U es la masa de uranio;

m_{U_i} es la masa correspondiente a alguno de los isótopos del uranio presentes en la muestra;

X_{U_i} es la fracción en masa del isótopo a analizar.

Si se analiza una muestra de uranio natural, la ecuación (14) se expresa de la siguiente forma:

$$m_U = m_{U-238} + m_{U-235} + m_{U-234} = X_{U-238} \cdot m_U + X_{U-235} \cdot m_U + X_{U-234} \cdot m_U \qquad (15)$$

La cantidad de núcleos de uranio natural presentes en una muestra, se determinan a través de la masa de uranio en estudio, y está relacionada con la actividad de los radionucleidos presentes. Es posible estimar el contenido isotópico a través de las relaciones de desintegración.

Para radionucleidos que son hijas de una serie de decaimiento, la ecuación de desintegración se expresa en términos del decaimiento del núcleo padre pero también de la propia desintegración de la hija. Cuando el semiperiodo del núcleo padre es 10 000 veces mayor que el semiperiodo del núcleo hija, y este último es corto, se establece un equilibrio denominado secular. Esto se manifiesta en que la actividad del padre es igual que la de la hija, cuando las especies están confinadas. La ecuación (16) que representa el crecimiento de la hija en la muestra, se describe a continuación [55]:

$$N_B = \frac{\lambda_A \cdot N_{A,0}}{\lambda_B} \left(1 - e^{-\lambda_B t}\right) \qquad (16)$$

donde:

N_B es el número de núcleos de la hija;

λ_A es la constante de decaimiento del núcleo padre;

λ_B es la contante de decaimiento del núcleo hija;

$N_{A,0}$ es el número de núcleos del padre a $t = 0$ y;

t es el tiempo transcurrido.

El equilibrio secular es un fenómeno común para la serie del U-238, donde las siguientes dos hijas Th-234 y Pa-234m poseen semiperiodos muy cortos con respecto al semiperiodo del U-238. Inclusive el U-234 posee un semiperiodo que es más de 10 000 veces menor en magnitud que el del U-238. Esta propiedad de equilibrio permite que se establezca una relación de igualdad entre la actividad de las hijas y el U-238, posibilitando la determinación de la actividad del U-238 indirectamente, mediante el análisis de la actividad de sus hijas[56].

Para una muestra de uranio analizada por espectrometría alfa y separada por métodos radioquímicos, el modelo matemático que relaciona la tasa de conteo con la actividad se muestra en la siguiente ecuación:

$$A_{añad} \cdot E_{total} = A_{añad} \cdot E_{precip} \cdot E_{cromat} \cdot E_{elect} \cdot \varepsilon = \frac{(100/Coef_{var})^2}{t_{conteo}} \qquad (17)$$

donde:

$A_{añad}$ es la actividad teórica añadida de U-238;

E_{total} es la eficiencia general del proceso;

$E_{química}$ es la eficiencia debida a las separaciones radioquímicas y a la electrodeposición;

ε es la eficiencia del sistema de detección;

$Coef_{var}$ es el coeficiente de variación deseado para la señal del espectro y;

t_{conteo} es el periodo teórico del experimento.

La eficiencia total E_{total}, es la relación existente entre la actividad añadida de un radioisótopo y la tasa de conteo registrada en el espectrómetro alfa. Es un parámetro de rendimiento de los procesos de extracción, purificación y electrodeposición que relaciona la actividad final en la montura electrodepositada con la actividad añadida de la que se parte. La eficiencia total depende de la eficiencia de conteo del sistema de detección (muestra, espectrómetro, multipuerto y computador).

La eficiencia es la razón entre la respuesta de un instrumento y el valor de la cantidad física que se mide [56] y se define según la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{R_{cont}}{A_{pres}} \tag{18}$$

Donde:

R_{conta} es la tasa de conteo medida en el sistema y;

A_{pres} es la actividad del radioisótopo depositado en la montura.

CAPÍTULO III. SECCIÓN EXPERIMENTAL

3.1 Introducción

La norma referencia describe un procedimiento normalizado para la medición de la actividad específica de los isótopos de uranio en muestras de agua [41]. Además, la preparación de las monturas para conteo, así como el tamaño de muestra colectada y el medio del que proviene son parte de los parámetros que se incluyen dentro de la normalización del método. Es común que dependiendo de las condiciones de trabajo con las que cuenta el usuario, es necesaria la validación por la variación del procedimiento o de los requisitos explícitos en la norma de referencia.

3.2 Celda de Electrodeposición

El diseño de la celda de electrodeposición se basa en los requisitos del método de referencia para la optimización de proceso de deposición de uranio. En el caso general de los actínidos, para obtener una buena eficiencia en la electrodeposición, es necesario el control de la densidad de corriente, el pH, la concentración de electrolitos soporte y la agitación de la muestra [57]. En el caso de la celda de uranio, se utilizó una densidad de corriente baja porque es preferible para la generación de una capa uniforme y delgada de hidróxido, favorece la buena resolución del espectro posterior. Si la densidad de corriente (j) se define como[58]:

$$j = \frac{i}{A_x} \tag{19}$$

donde:

i es la intensidad de corriente expresada en ampere y;

A_x es el área del cátodo expresado en m^2.

La norma ASTM D 3972 indica que la electrólisis debe llevarse durante 1 h a corriente constante de 1,2 A, lo que implica que el área del cátodo debe ser suficientemente grande para evitar grandes depósitos de uranio en la montura que impedirían la resolución del espectro alfa.

El laboratorio de espectrometría alfa del CICANUM, posee dos tipos de celda para deposición de actínidos. El modelo de la Figura 3a) es una conformación realizada en plexiglás que limita el área de deposición a 67 mm^2 de área expuesta de cátodo [57]. El segundo sistema de la Figura 3b) consiste en un vial de centelleo líquido como contenedor, el que invertido y con tapa sosteniendo el cátodo, es capaz de exponer áreas de 200 mm^2. El segundo sistema brinda mayor área, se optó por el mismo para la realización de los experimentos [59].

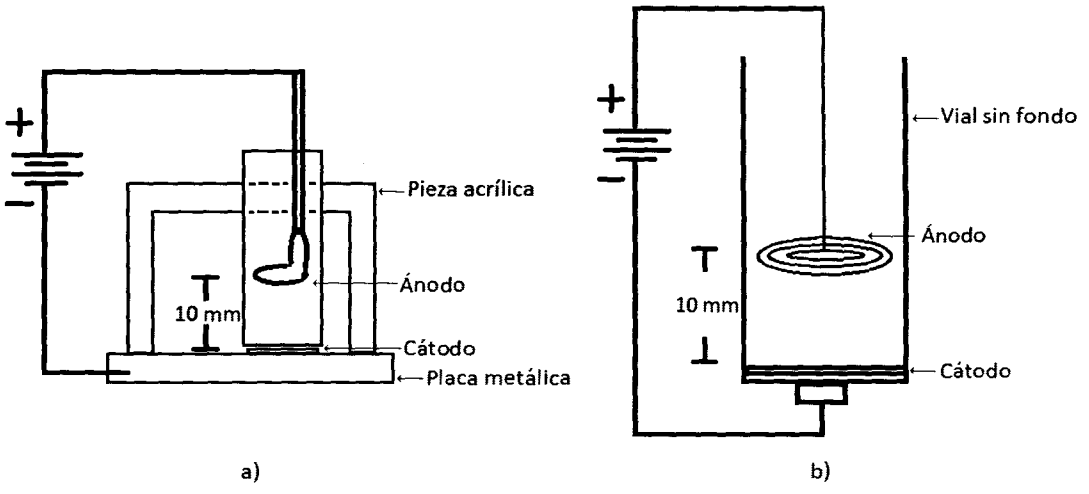


Figura 3. Esquema sin escala de los sistemas de electrodeposición: a) sistema acrílico con área de cátodo de 67 mm^2 y b) sistema con vial de centelleo con área de cátodo de 200 mm^2.

Otro aspecto considerado fue la capacidad de volumen contenido durante la electrodeposición, debido al uso de disolventes, elegir un sistema de celda con volumen reducido es impracticable. El sistema de la Figura 4a) permitió un volumen de 4 mL de muestra, mientras que en Figura 4b) se lograron hasta 20 mL.

a) b)

Figura 4. Diseño de celda electrolítica: a) durante electropulido y b) durante electrodeposición.

3.3 El ánodo y el cátodo

Se utilizó un alambre de platino de 0,8 mm de diámetro, el cual poseía una espiral de 10 mm aproximadamente de radio en una de sus terminaciones. Esta garantizó el espacio suficiente para obtener las siguientes características:

- los gases generados en la electrólisis del agua se liberaran del sistema;
- baja densidad de corriente debido a que la superficie de un alambre es grande sin que ocupe mucho espacio y;
- permite uniformidad en el campo eléctrico para garantizar una amplia distribución de la deposición sobre la superficie del cátodo.

Se utilizó como cátodo un disco de acero inoxidable de 2 cm de diámetro y con una superficie efectiva para la electrólisis de 200 mm^2. Se realizaron pruebas con otros cátodos como discos de cobre y plata, sin embargo son menos accesibles, más caros y reactivos con el entorno ácido y electrolítico. Se prefirió el uso del acero inoxidable por ser más accesible y reproducible, se cuenta

con herramientas indicadas para su confección en el taller del CICANUM, partiendo de barras con el diámetro especificado o de láminas.

3.4 Electropulido

El pulido debe permitir la resolución en el espectro, debe ser resistente al proceso de electrodeposición y compatible con la naturaleza química de los compuestos electrodepositados.

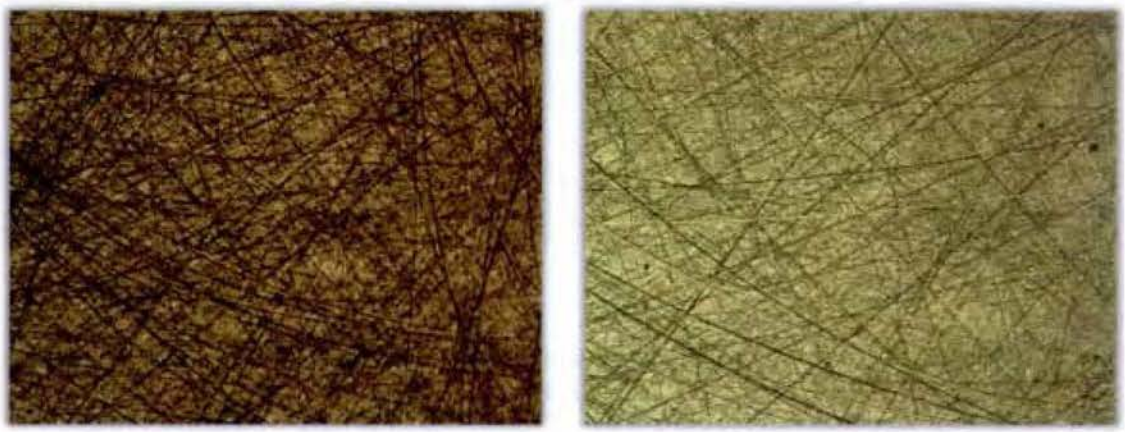
El cátodo de acero inoxidable que se utilizó como cátodo se pule, se lava con desengrasante y con agua de alta pureza, permitiendo que la superficie de electrodeposición fuese llana, evitando fenómenos de autoabsorción y permitiendo fenómenos de transferencia de carga más homogéneos sobre toda la superficie de contacto debido a la eliminación del óxido [60].

a) 5x **b) 10x**

Figura 5. Imagen al microscopio de la superficie del disco de acero inoxidable sin tratamiento previo.

Las imágenes de la Figura 5 muestran la superficie de un disco de acero inoxidable sin pulir con distintos acercamientos, utilizando un microscopio. La superficie es rugosa y rayada, posee

imperfecciones del corte y pulido mecánico al que fue sometido durante la producción y probablemente durante el roce con otros discos durante el almacenamiento.



a) 5x **b) 10x**

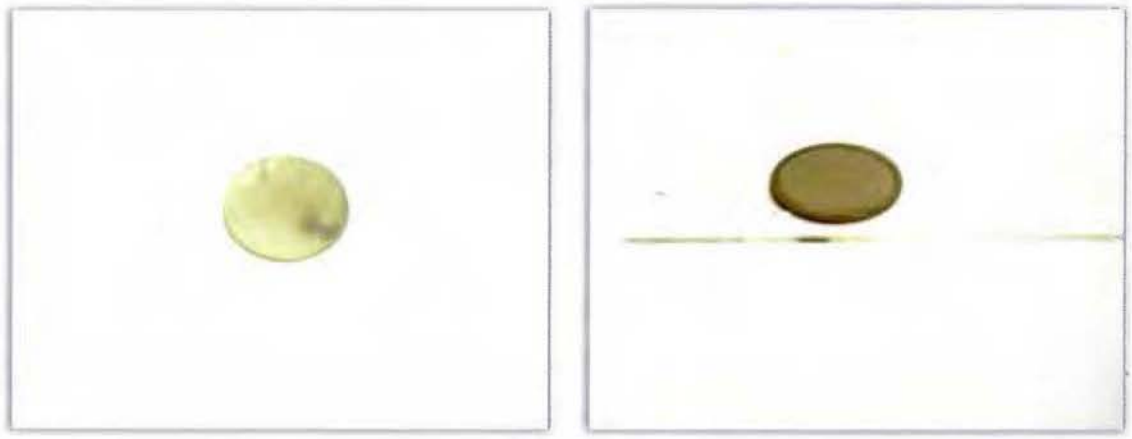
Figura 6. Imagen al microscopio de la superficie del disco de acero inoxidable con tratamiento de pulido químico y posterior pulido mecánico.

Las imágenes de la Figura 6 muestran el acabado de la superficie de acero inoxidable al ser tratada mediante un proceso de pulido químico y posterior pulido mecánico con lija fina y tratamiento de lavado. Se evidencia que las imperfecciones tipo hendidura, protuberancias y huecos se eliminan en su mayoría con este tratamiento, sin embargo la superficie queda muy rayada por la aplicación del pulido mecánico.

a) 5x b) 10x

Figura 7. Imagen al microscopio de la superficie del disco de acero inoxidable con electropulido con objetivos de 5x y de 10 x.

En la Figura 7 se muestra la superficie tratada mediante electropulido, en la foto a) con un objetivo de 5x se muestra una superficie rugosa pero no rayada, de aspecto más claro que en los otros tratamientos, sin embargo en la Figura 7 b) al realizar el acercamiento con objetivo de 10x el resultado es una superficie con un relieve bajo y superficie lisa como espejo. Se notan además algunos puntos negros producto de la no homogeneidad del acero, la textura de la superficie pareciera ser más uniforme que en los otros acabados.



a) 5x b) 10x

Figura 8. Imagen de la superficie del disco previo a los tratamientos y posterior al electropulido.

El acabado superficial sin acercamiento de microscopio evidencia diferencias significativas. El disco no tratado posee color gris metálico, sin la presencia de rayas y tono opaco, mientras que la superficie electropulida posee un acabado de espejo, gran brillo metálico, sin rayas, de apariencia uniforme. En la Figura 8 b) el contraste entre la zona electropulida y la no pulida se evidencia en el círculo central con características ópticas mejores que las del anillo más oscuro de la zona no pulida.

Para los experimentos se utilizó el proceso de electropulido de los discos de acero inoxidable, tal y como se indica en el método referencia. Este se realiza con una disolución de H_2SO_4 concentrado / H_3PO_4 concentrado durante 7 minutos con la misma densidad de corriente con la que se trabaja la electrodeposición [59].

3.5 Sistema de intercambio aniónico

Se utilizó una resina de intercambio aniónico para la separación cromatográfica del uranio de las otras especies presentes en la matriz. La resina consistió en un polímero de poliestireno funcionalizado con aminas terciarias.

La resina se utilizó en forma de cloruro, el catión es el uranilo UO_2^{+2} que forma complejos aniónicos con el ion cloruro en una concentración de HCl de 8 mol/L o mayor. El complejo $[UO_2Cl_6]^{-4}$ es débil a concentraciones menores de HCl, donde el UO_2^{+2} es eluido de la columna utilizando una disolución de HCl 0,1 mol/L.

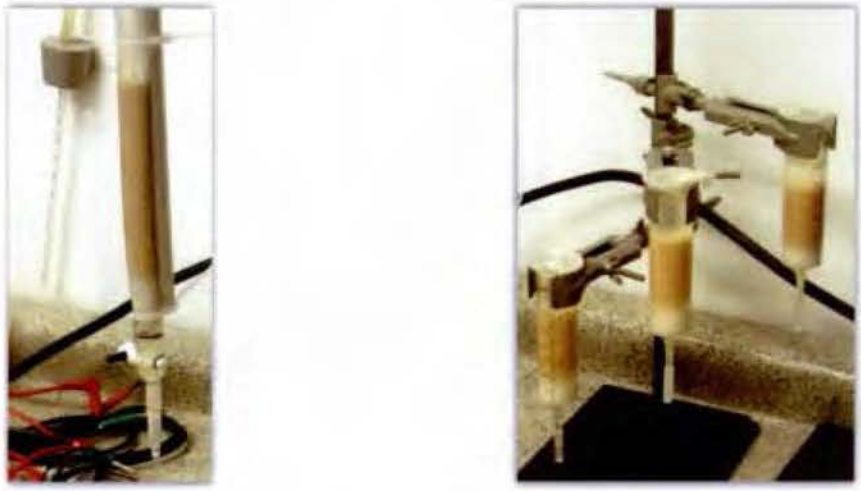
Se utilizó una resina de intercambio tipo Dowex 2-X8, con tamaño de partícula de entre 200 mesh a 400 mesh y una capacidad de retención de 1,3 meq/mL. Cabe señalar que la resina fue donada al CICANUM por la Escuela de Medicina de la Universidad de Costa Rica, proceso en el que fue indispensable la colaboración de la Oficina de Regencia Química de la Universidad de Costa Rica.

La norma ASTM D3972 indica que la columna de intercambio aniónico es un tubo de 13 mm de diámetro, con una altura de cama de resina de 80 mm o más para muestras con contenido de sólidos o materia orgánica. La capacidad de retención es de 13,8 meq de aniones y es en la que se basan los modelos confeccionados.

Se confeccionaron 3 diseños de columna de intercambio aniónico a partir del método de referencia:

- Una bureta de 10 mL modificada, punta recortada para permitir flujos altos, tapón de algodón de fibra de vidrio, con altura de cama de 76 mm de altura. Flujos de elusión bajos y baja capacidad de retención.
- Un tubo de polietileno, con diámetro interno de 11,9 mm y altura de columna de 12,5 cm, con final fritado y llave para regular el flujo. Capacidad de retención de 21,8 meq, flujo bajo (0,5 mL/min) gran capacidad volumétrica como reservorio.

- Una jeringa plástica de 35 mL con reservorio superior de tubo de PVC de 50 mL, con tapón de algodón sintético y fibra de vidrio, de 23,10 mm de diámetro interno y 40 mm de altura. Capacidad de retención de 22,0 meq. Flujo de 1,8 mL/min. Se le adapta manguera de látex junto con una prensa para regular el flujo.



a) Diseño de tubo **b) Diseño de jeringa**

Figura 9. Sistemas de intercambio aniónico. Se utilizó el diseño de la imagen b) en los experimentos.

Debido a las ventajas con respecto al flujo, así como la capacidad de reproducción del sistema, las columnas de intercambio se prepararon según el diseño. En toda la realización de los experimentos se realizaron 5 columnas de intercambio con regeneraciones intermedias luego del uso con muestras. Inicialmente se realizaron lavados con 12 veces el volumen de resina con agua, posteriormente con 6 veces el volumen de resina con HCl 8 mol/L. Debido al uso de ácido yodhídrico, la resina se iba tornando de coloración roja de yodo, por lo que es indispensable el uso de un reductor para eliminar el color rojo de la resina. Se utilizó el procedimiento descrito por EPA para la regeneración de resina a forma de cloruro. Dicho procedimiento se muestra en el anexo I [10].

Figura 10. Sistema de columnas de cromatografía con reservorio de PVC. El color de la resina se torna rojo posterior al uso de HI concentrado.

3.6 Material de referencia

Actualmente, el NIST de los Estados Unidos, el CIEMAT de España y el NPL de Reino Unido poseen capacidades de producción del material de referencia certificado de U-232 [61]. Al momento de la realización de los ensayos, únicamente el NIST poseía la aprobación en la lista del BIPM para las capacidades de producción del material, pero por políticas del NIST, los materiales que se encuentran en proceso de revalidación, pruebas de estabilidad o revisión, se restringen de venta [62]. Se cambió el U-232 como estándar interno de trazabilidad y se utilizó acetato de uranilo hexahidratado calidad ACS, provisto por el Departamento de Metrología Química del LACOMET.

Se preparó una aproximación de la actividad del reactivo a partir de la etiqueta que declara que la actividad específica es de 0,2 μCu/g, actividad equivalente a 7 400 Bq/g. Se realizó una aproximación de la composición isotópica con una prueba cualitativa utilizando un sistema de

espectrometría gamma del Laboratorio de Espectrometría Gamma del CICANUM [63], concluyendo que el contenido de los frascos de reactivos poseen especies emisoras, mientras que en el espectro, hubo presencia de señales de Pa-234m, Th-234 (específicos para la cuantificación de U-238) y de U-235. La presencia de este último genera el indicio de que el reactivo proviene de una fuente natural y no de uranio empobrecido. Las posibilidades de que el reactivo provenga de uranio enriquecido son muy bajas.

La disolución patrón de uranio se preparó a partir de 0,5 g del reactivo de color amarillo similar al del azufre, en 100 mL de disolución de HCl 0,1 mol/L con pequeñas adiciones de HCl 8 mol/L, para asegurar la disolución completa del sólido. Se realizó análisis gamma de la disolución preparada y se caracterizó su actividad específica por análisis de las líneas gamma del Th-234 y del Pa-234m [64]. A partir de este análisis se brinda la trazabilidad a la medición por espectrometría alfa y se utiliza el resultado de U-238 como referencia.

Se preparó una disolución patrón con actividad aproximada de 40 Bq de U-238 en 500 mL de disolución, la cual se utilizó en la preparación de los estándares, muestras y controles. Todos los reactivos radiactivos, se etiquetaron y se guardaron según los procedimientos internos del Laboratorio de Espectrometría Alfa y Beta. Para la manipulación se siguieron los procedimientos de seguridad habituales como el uso de guantes desechables, gabacha y lentes, camas con papel absorbente en bandejas para evitar situaciones de dispersión de radionucleidos debido a derrames. Se tomaron medidas como trabajar con un acompañante durante las preparaciones cuando fue posible, así como el uso de dosímetros personales y ambientales.

3.7 Modificaciones experimentales a los pasos de química líquida

Se realizaron algunas otras modificaciones al procedimiento descrito en la referencia. Las mismas se describen a continuación:

- En la preparación de los patrones, blancos y muestras se modificó el volumen de partida utilizando 500 mL en vez de 1000 mL como indica el método de referencia, debido a limitantes en el espacio para procesos de calentamiento y agitación de las muestras.
- La adición del trazador de U-238 durante la preparación de los patrones, se realizó previo al paso de completar el volumen de 500 mL con agua desionizada y no posterior a la toma de muestra. Para muestras reales se debe realizar la adición del trazador posterior a la acidificación de la muestra en el laboratorio (no se debe confundir el paso de acidificación durante toma de muestra con este).
- Durante el proceso de decantación posterior a la precipitación del hidróxido de hierro (II), debido a la naturaleza del precipitado, fue posible separar el líquido sobrenadante únicamente con decantación. Sin embargo, para muestras reales, debido a su composición, el precipitado se tornó más gelatinoso pero poco cohesivo, por lo que se utilizó el proceso de centrifugación en la separación durante 10 min a 2500 min^{-1}.
- Posteriormente a la separación del precipitado, se disolvió con HCl concentrado y se utilizó HCl 8 mol/L para diluir la muestra. Se demostró que el volumen requerido de HCl concentrado es tan bajo que el volumen de dilución de la muestra podía cambiarse a 50 mL y no a 150 mL como lo indica el procedimiento de referencia.
- Luego de realizar el proceso de intercambio aniónico en la columna, se recolectó el volumen de elusión que con el uranio aislado. La recolección se realizó en un beaker de 250 mL y posterior a la adición y elusión del HCl 0,1 mol/L, fue necesario utilizar al menos 2 veces el volumen de resina de agua desionizada. El volumen final de recolectado fue cercano a 8 veces el volumen de resina.
- En el ajuste de pH previo al paso de electrodeposición de la muestra, la adición del indicador se realizó previo al trasvase de la muestra a la celda, se utilizan 5 gotas del indicador. Debido a que no fue posible la adquisición de azul de timol, se probaron el amarillo de metanilo y el 2,4- dinitrofenol.

a) b)

Figura 11. Pruebas en los indicadores de pH: a) de izquierda a derecha amarillo de metanilo y 2,4- dinitrofenol en la región ácida y, b) los mismos en la región básica.

En la Figura 11 se muestran las pruebas de viraje de los indicadores. Se demostró mediante control con pH metro que la región de viraje del amarillo de metanilo se encuentra entre valores de pH de 1,7 y 2,70 y es el más indicado para el pH requerido durante la electrodeposición.

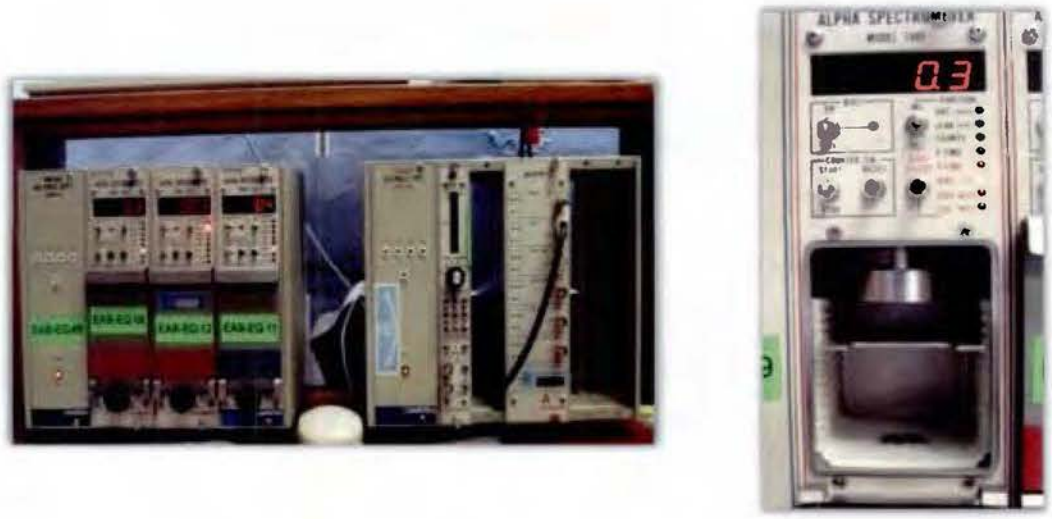
- El proceso de electrodeposición se llevó a cabo durante 1 hora y posteriormente se basificó con la adición de 1,1 mL de NH_4OH concentrado, manteniendo la electrodeposición durante 1 min con 10 s adicionales al periodo y agitación por movimiento del ánodo de platino con ligeros golpes a la base.

3.8 Optimización del espectrómetro alfa

El espectrómetro de análisis de altura de pulsos alfa, debió optimizarse para su correcto funcionamiento, así como cualquier otro equipo de medición. Aspectos como la ganancia idónea del convertidor analógico digital (ADC), la elección de la región de interés (ROI), la calibración de los canales en términos de energía y la eficiencia del sistema de detección son aspectos relevantes a considerar en el proceso de control.

El sistema de espectrometría alfa del Laboratorio de Espectrometría Alfa y Beta del CICANUM, consistió en un módulo marca CANBERRA modelo 7401, código interno EAB-EQ-06 y número de activo UCR 218098, con detector de barrera de silicio de 900 mm^2, conectado a un Multiport II, marca CANBERRA, número de activo de la UCR 331894 , que es un sistema de ADC con analizador multicanal (MCA).

El software de control del espectrómetro, el ADC y el MCA es Genie 2000 Gamma Acquisition & Analysis v3.2.1, diseñado por Canberra Industries. Es un software de conteo y permite la adquisición de datos del espectrómetro alfa, aunque está diseñado para espectrómetros gamma.



a) b)

Figura 12. Espectrómetro alfa, en a) se muestra el espectrómetro junto con el multipuerto y b) la cámara del espectrómetro donde se introduce la muestra.

Experimentalmente, el aumento de la ganancia en el ADC resultó en un incremento de la resolución de las señales generadas, acompañado de un incremento en el número del canal en el que aparece la señal. Para caracterizar el evento de conversión digital, se utilizó un patrón de radiactividad. Se utilizó una fuente electrodepositada patrón de Am-241, Cm- 244 y Pu-239 y se determinó la relación entre el canal en el que aparece la máxima altura de pico de los radionucleidos a distintas configuraciones de ganancia y la energía con la que emite el

radionucleido en cuestión, lo que permite estimar la cantidad de canales para la energía reportada de cada radionucleido.

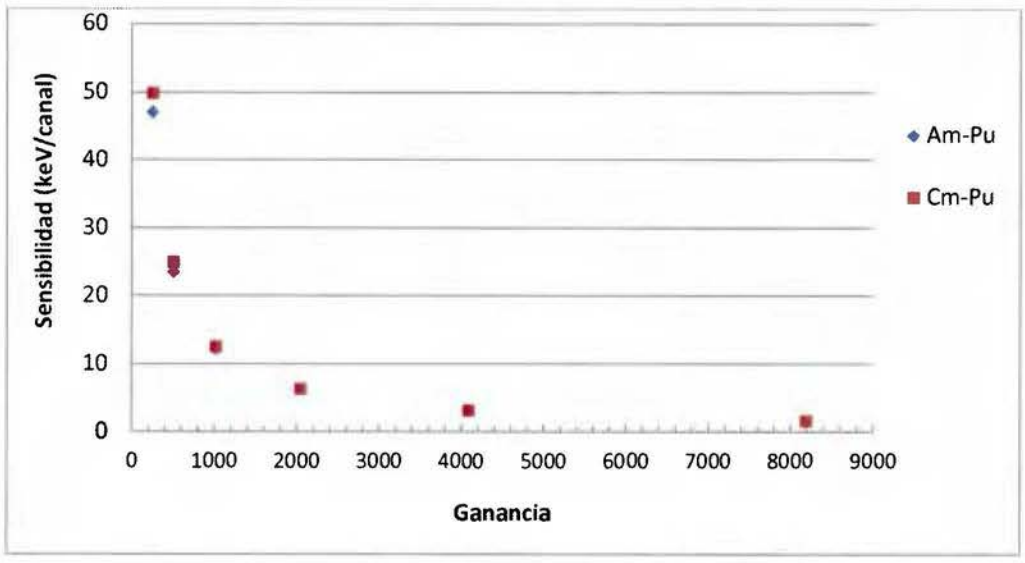


Figura 13. Sensibilidad de la energía al cambio de la ganancia del ADC.

En el gráfico de la Figura 13 se muestra el resultado del experimento. Se determinó la razón entre la diferencia de energía entre radionucleidos con respecto al cambio de canales (denominado aquí como *sensibilidad de la energía*) entre las señales del Am-231 y el Pu-239 (serie de color azul) y el Cm-244 y el Pu-239 (serie de color rojo). Conforme aumentó la ganancia del ADC se observó:

- una disminución exponencial del cambio de energía por canal y;
- una disminución entre la resolución de la sensibilidad entre isótopos.

Es recomendable que la sensibilidad del ADC sea grande, pero que permita trabajar la misma sensibilidad para todos los isótopos analizados en el espectro, para que la respuesta a señales sea constante en todo el ámbito de energía. Se eligió la ganancia de 1024 para la medición, pues se obtiene el mayor valor de sensibilidad sin perder linealidad en la escala de energía.

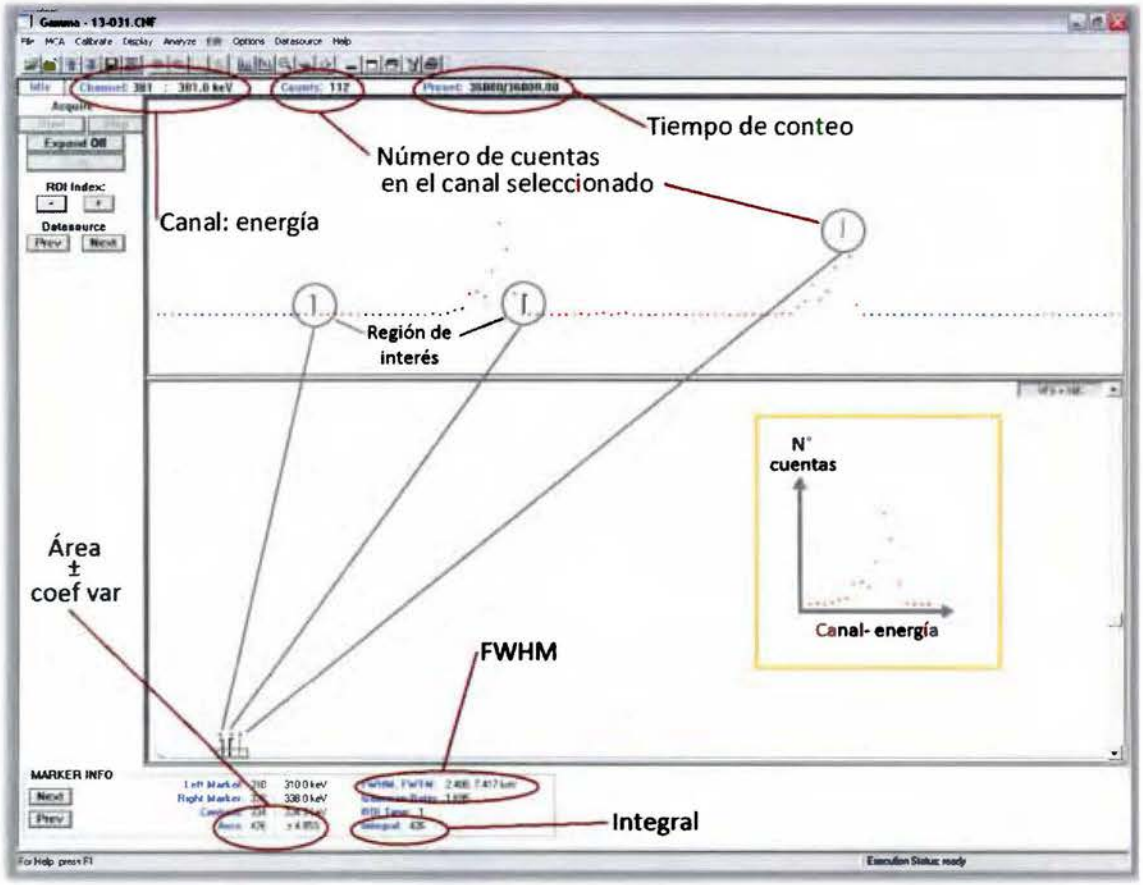


Figura 14. Ventana de trabajo del Genie 2000.

El espectro alfa obtenido en el software es una composición de 2 ejes, el vertical que corresponde al número de cuentas registradas por el espectrómetro y el eje horizontal es el número de canales. El analizador multicanal clasifica la señal obtenida en uno u otro canal dependiendo de la energía de emisión de la partícula registrada. En la Figura 14 se pueden observar algunas de las herramientas con las que cuenta el Genie 2000 para la interpretación de la información obtenida.

Se utilizó un patrón de uranio con 0,2 Bq de actividad añadida de U-238 para la definición de la región de interés (ROI) para el U-238, el U-235 y el U-238. El espectro alfa de dicho patrón se muestra en la imagen de la Figura 15.

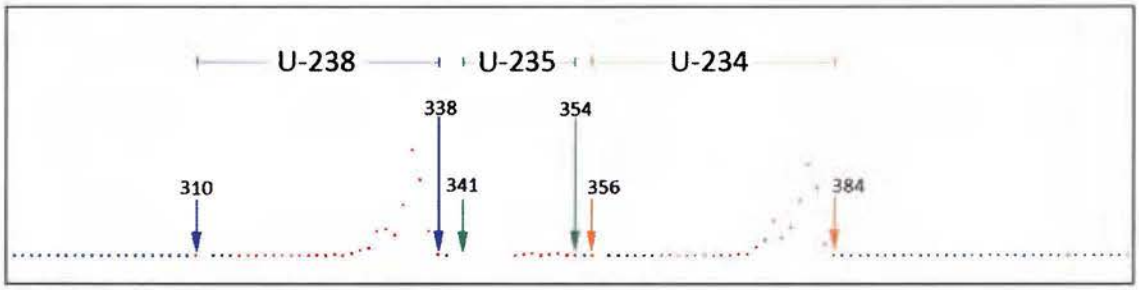


Figura 15. Patrón de 0,2 Bq de actividad de U-238 añadida, en donde se muestran las ROI seleccionadas para cada uno de los radioisótopos de uranio. La ROI del U-238 se encuentra entre los canales 310 y 338, la ROI del U-235 entre el 341 y el 354, y para el U-234 entre 356 y el 384.

El U-238 emite la partícula alfa de mayor proporción a 4198 keV (8 de 10 desintegraciones ocurren con esta energía) [42], se le asignó la ROI comprendida entre los canales 310 y el 338; le sigue el U-235 que emite la partícula de mayor proporción a 4398 keV con una ROI entre 341 y 354 canales; finalmente el U-234 emite a 4775 keV con una ROI entre los canales 356 y 384. Las ROI mencionadas anteriormente para cada uno de los radioisótopos fueron las mismas durante todo el experimento para que las tasas de conteo de actividad sean comparables.

La estimación de los parámetros de control para el periodo de conteo y para la calidad de la señal esperada se realizó con aproximaciones teóricas de actividades añadidas, eficiencia por procesos (precipitación, cromatografía, electrodeposición y conteo) y coeficientes de variación asumidos. Un conteo con un coeficiente de variación en la señal de 3,2 % es aceptable, y un periodo de 10 h se establece como tiempo máximo de conteo por muestra basado en el hecho de que es el tiempo efectivo de un día laboral de un operador del espectrómetro alfa. A partir de estas características y asumiendo que la actividad añadida de U-238 es de 0,2 Bq, se obtiene una eficiencia total teórica de 0,14.

Como en el método no se inicia en la preparación de la montura, no hay forma de calcular la eficiencia a partir de las muestras. Si se cuenta con una fuente de actividad certificada, es posible estimar este parámetro, sin embargo, para el proceso de validación, no se contó con una de diámetro igual al de la muestra y de la misma naturaleza. Por métodos de simulación de emisión de partículas se puede realizar una estimación de la eficiencia, métodos que están en desarrollo en el CICANUM pero que no son parte del alcance de este método.

La espectrometría alfa posee características cualitativas, es importante que exista una relación entre los canales y la energía, en otras palabras es requerido que el sistema se encuentre calibrado en términos de energía. La calibración se realiza contra fuentes de emisores alfa de las que se conoce la energía de emisión. En el caso presente se utilizaron como patrones de emisión una muestra de uranio natural, el patrón de Am-241, Cm- 244 y Pu-239 utilizado en el experimento de ganancia y otro de Ra-226 con todas las especies hija. El resultado de la calibración se muestra en la Figura 16.

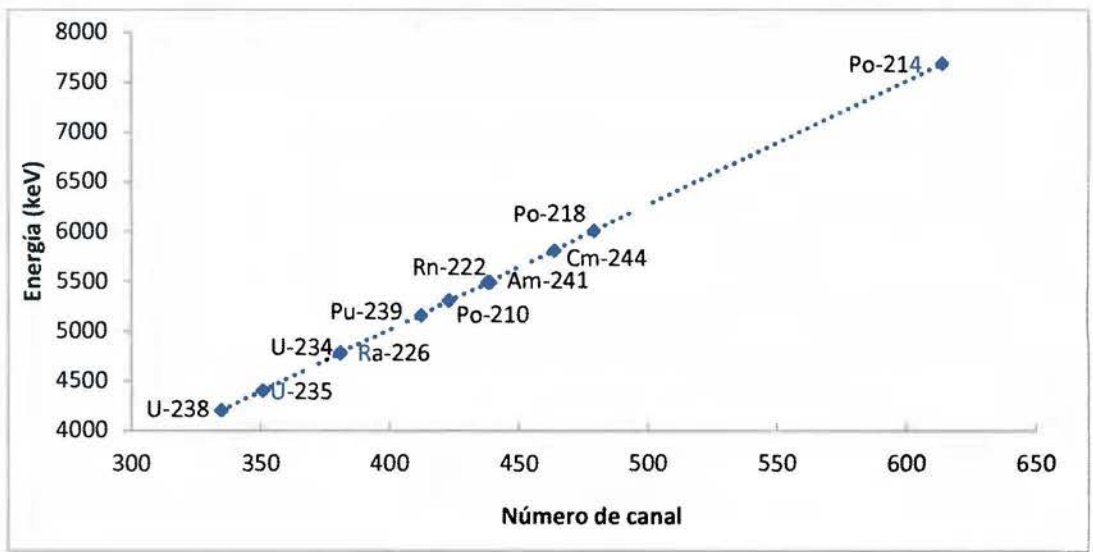


Figura 16. Energía de emisión de partículas en función del número de canal a una ganancia de 1024.

La calibración de la región de los canales genera la siguiente relación matemática:

$$E = 1{,}982 \times 10^{1} + 1{,}248 \times 10^{1} \cdot Ch \qquad (20)$$

donde:

E es la energía en keV y;

Ch es el número de canal en el que aparece la señal.

Los otros parámetros importantes como la superficie del detector, la distancia de la muestra al detector y la presión en la cámara de conteo, son parámetros que por defecto fueron definidos en el laboratorio de análisis alfa y beta del CICANUM. Se utiliza un detector de barrera de silicio de 900 mm^2 de área activa, con una resolución de 25 keV para una fuente de Am-241, sesgo en la tensión de corriente de + 40 V, corriente fuga de 25 nA a 20 °C. La distancia de la fuente al detector es de 13 mm para evitar contaminar el detector con partículas provenientes de la fuente, aplicando una presión de vacío que llega a niveles entre 21 µm Hg hasta 0 µm Hg.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Validación del modelo del mensurando

El patrón de actividad para este ensayo se preparó a partir de acetato de uranilo hexahidratado y se caracterizó su actividad específica [63]. Como se evidenció la presencia de U-238 y U-235, se asumió la hipótesis de que el reactivo es de origen natural, se utilizaron las fracciones másicas teóricas y se comparó el resultado teórico con el resultado de actividad específica obtenido por espectrometría gamma. Se utilizó la siguiente relación:

$$A_{Ui} = \frac{\ln 2 \cdot m_{UAcet} \cdot P_U \cdot X_{Ui} \cdot N_a}{t_{1/2,i} \cdot PM_{UAcet} \cdot P_{Ui} \cdot m_{muestra}} \tag{21}$$

donde:

A_{Ui} es la actividad específica esperada (Bq/kg) de parte del isótopo;

m_{UAcet} es la masa de acetato de uranilo hexahidrato utilizado (g);

P_U es el peso atómico del uranio (g/mol);

X_{Ui} es la fracción en masa del isótopo en cuestión;

N_a es el número de Avogadro (mol^{-1});

$t_{1/2,i}$ es el semiperiodo del isótopo *i* (s);

PM_{UAcet} es el peso molecular del acetato de uranilo hexahidratado (g/mol);

P_{Ui} es el peso atómico del isótopo de interés (g/mol) y;

$m_{muestra}$ es la masa de la disolución contenida en el beaker Marinelli para el análisis gamma (kg).

Cuadro VI. Comparación entre valores de actividad específica estimados para la disolución patrón de uranio.

Valores de actividad específica/ Isótopos	U-238	U-235
Valor teórico esperado (Bq/kg)	$3{,}96 \times 10^{4}$	$1{,}84 \times 10^{3}$
Valor obtenido mediante espectrometría gamma (Bq/kg)	$3{,}99 \times 10^{4}$	$1{,}95 \times 10^{3}$
Porcentaje de diferencia (%)	0,8	5,6

La diferencia entre los valores obtenidos para el U-238 y el U-235, permitió asumir la hipótesis de que el acetato de uranilo proviene de una fuente natural y que por tanto es posible realizar una determinación de relaciones isotópicas basadas en este hecho. Se estableció la disolución preparada a partir de acetato de uranilo hexahidratado como patrón de actividad de U-238 y para relaciones isotópicas con proporción natural.

Cuadro VII. Valores de las relaciones isotópicas teóricas asumidas a través de la hipótesis de origen natural del reactivo de acetato de uranilo hexahidratado.

Propiedad	A_{U-238}/A_{U-235}	A_{U-234}/A_{U-238}
Valor teórico	21,5	1

La eficiencia ε y la eficiencia química E_{quim} , permiten establecer una relación entre la actividad añadida y la tasa de conteo registrada en un espectro alfa y a causa de ello existe una relación entre la tasa de conteo con las proporciones isotópicas presentes en la muestra. Esto permite el estudio de la composición isotópica a través de la relación de actividades con la misma validez que con proporciones másicas.

La ausencia de U-232 como trazador, justifica que la señal del U-238 se utilizara como referencia o patrón. El hecho experimental para esto se basa en:

- la señal del U-238 con energía característica y sin interferencia natural [42],

- la alta proporción isotópica que compensa la baja actividad isotópica específica y [63];
- el semiperiodo del orden de 10^9 que le confiere alta estabilidad como patrón de radiación alfa [16].

La relación matemática que asocia la actividad añadida con la tasa de conteo es la siguiente:

$$R_n = E_{total} \cdot A_{añad} \tag{22}$$

donde:

R_n es la tasa de conteo neta (con corrección de la tasa del blanco).

La expresión para la estimación de R_n a partir del análisis del espectro alfa es:

$$R_n = \frac{cuentas_x - cuentas_{blanco}}{t_{conteo}} \tag{23}$$

donde:

$cuentas_x$ corresponde al total de cuentas registradas para el isótopo "x" en la ROI definida para el isótopo "x";

$cuentas_{blanco}$ es el número total de cuentas que registró el blanco en la ROI del isótopo "x" con el miso tiempo de conteo de la muestra y;

t_{conteo} es el tiempo total de conteo del experimento realizado.

Para los casos en los que se utiliza un trazador interno, la fórmula matemática para la estimación de la actividad del isótopo de interés [41] se describe en la ecuación (24):

$$A_i = \frac{R_{n,i} \times A_{st}}{R_{n,st}} \tag{24}$$

donde:

A_i es la actividad del isótopo a determinar;

$R_{n,i}$ es la tasa de conteo neta del isótopo de interés;

$R_{n,st}$ es la tasa de conteo neta del isótopo utilizado como estándar interno y;

A_{st} es la actividad añadida del estándar interno.

4.2 Ámbito de trabajo

El ámbito de trabajo no es explícito en la norma ASTM 3972 con respecto a los niveles en los que es aplicable la metodología. Se limita a muestras entre 0,2 Bq y 1,0 Bq de actividad de U-238, analizados en un volumen entre 0,5 L y 1 L.

El método se limitó a la medición de actividad añadida de U-238, pues experimentalmente se prepararon muestras simuladas y no se analizaron muestras ambientales.

4.3 Linealidad

Para establecer la actividad de U-238 como estándar interno se requirió determinar su actividad en la muestra. Se realizó la calibración de la tasa de conteo registrada en función de la actividad añadida. Las actividades utilizadas para la determinación del ámbito fueron 0,2 Bq, 0,4 Bq, 0,6 Bq, 0,8 Bq y 1,0 Bq; preparadas a partir de la disolución estándar de acetato de uranilo y caracterizada por espectrometría gamma. El modelo matemático se describe en la ecuación (22). Para verificar la linealidad del método en el ámbito de actividades añadidas, se preparó un ajuste de mínimos cuadrados con un modelo lineal.

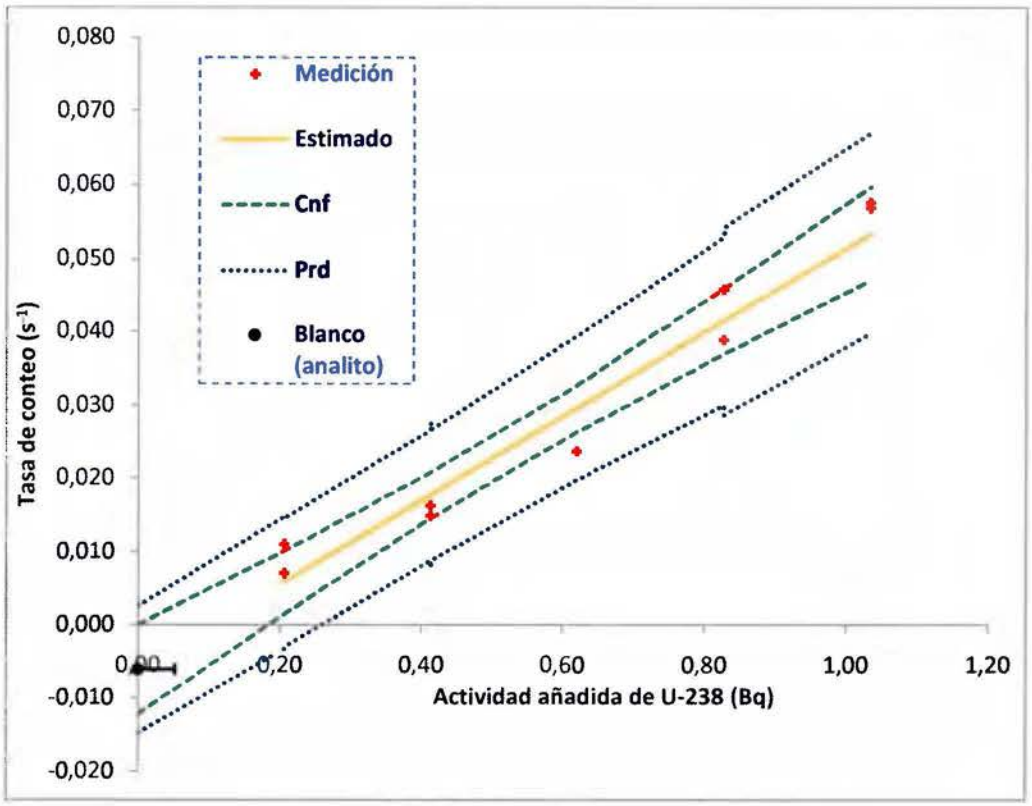


Figura 17. Relación de la tasa de conteo en función de la actividad añadida de U-238 utilizando un modelo lineal $y = mx + b$

En la Figura 17 se muestra la relación entre las actividades añadidas al inicio del análisis, con las tasas de conteo netas registradas. Las cruces rojas indican la ubicación de los valores experimentales, mientras que la línea amarilla muestra la mejor aproximación según la regresión lineal y asociada a esta, los límites de confianza (Cnf, líneas punteadas en verde) y de predicción (Prd, líneas punteadas en azul) del ajuste. El punto de color negro en el intercepto del eje "x", denota el sitio de intersección junto con su dispersión estándar.

La gráfica de la Figura 17 se determinó a partir de las tasas de conteo netas (ecuación (23)), obtenidas para las diferentes adiciones de U-238 estandarizado. Debido a que se prepararon muestras bajo condiciones de reproducción, se estimó una aproximación de un modelo lineal

$y = mx + b$ con regresión ponderada de las deviaciones en los dos ejes, según el método de iteraciones sucesivas [65]. Los estimadores se muestran en el Cuadro VIII.

Cuadro VIII. Estimación de los parámetros de regresión lineal ponderada para la relación entre la tasa de conteo y la actividad añadida de U-238. El coeficiente de correlación R^2 es de 0,976.

Estimadores	Valores*
Pendiente	0,0575 ± 0,0046
Intercepto (Bq)	- 0,0061 ± 0,0027

* Se muestran las incertidumbres estándar luego del símbolo ±, con k=1

El coeficiente de correlación entre variables es un parámetro que refleja la calidad del ajuste, no expresa un parámetro de linealidad [66]. Se debe corroborar el modelo físico de la medición a partir de los datos experimentales. Para ello se realizó un contraste de varianzas con prueba F de Snedecor. Se contrastó contra un modelo cuadrático que ajusta los datos con R^2 de 0,985. Los resultados se muestran en el Cuadro IX. Para un 95% de probabilidad se cumplió la hipótesis nula, lo que significa que un orden más de ajuste en el modelo, no evidenció diferencia significativa con respecto al ajuste lineal, por lo que se asume la hipótesis de la linealidad en el ámbito de trabajo.

Cuadro IX. Resultados de la prueba F para tomar la hipótesis de la linealidad. El valor experimental es menor que el crítico, por lo que la hipótesis nula se asume.

Estadísticos	Experimental	Crítico
Valor F estimado $_{(\alpha=0,05;\ 8;\ 7)}$	2,376	3,726

Con el uso de espectrometría alfa, se relacionó el número de eventos de desintegración registrados en el detector con la energía de cada evento por muestreo en el tiempo. Se relacionó la señal de cuentas con la actividad en la muestra mediante una constante de proporcionalidad definida en términos de la eficiencia y el rendimiento químico [66] y, debido a que la señal obtenida posee las mismas unidades que la actividad, y a que la intersección de la recta carece de sentido

físico cuando no pasa el origen, el modelo matemático para cuantificar la actividad a partir de espectrometría de altura de pulso alfa es $y = mx$.

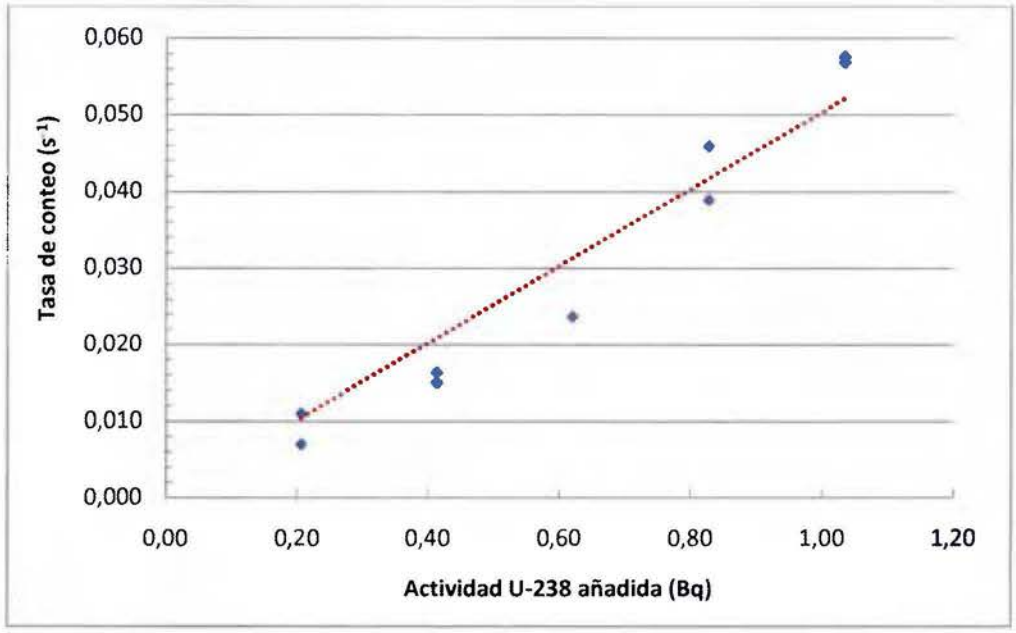


Figura 18. Tasa de conteo neta en función de la actividad de U-238 añadida utilizando un modelo lineal $y = mx$.

En la Figura 18 se muestran los puntos experimentales obtenidos en color azul y la línea roja punteada que corresponde a la recta de mejor ajuste para el modelo lineal, que pasa por el origen. Los estimadores para la regresión se reportan en el Cuadro X. Por definición [66], la sensibilidad analítica es la pendiente del modelo y corresponde al valor mostrado en el Cuadro X. El valor estimado implica que aproximadamente de cada 20 bequerelios añadidos de U-238, se detecta, posterior a todo el proceso químico y a la medición, una cuenta por segundo.

Cuadro X. Estimación de los parámetros de regresión lineal ponderada para la relación entre la tasa de conteo y la actividad añadida de U-238. El coeficiente de correlación R^2 es de 0,979.

Estimador	Valores
Pendiente	0,0503 ± 0,0054

* Se muestran las incertidumbres estándar luego del símbolo ±, con k=1

Se validó la sustitución del modelo de ajuste para lo cual se utilizó la prueba estadística F, en la que la hipótesis asumida fue que la varianza de ajuste era prácticamente la misma para los dos modelos. Los resultados de la prueba que se muestran en el Cuadro XI y demuestran la hipótesis de nulidad, por lo que se realizó la sustitución de modelo.

Cuadro XI. Resultados de la prueba F de dos colas al 95% de probabilidad para hipótesis de igualdad de varianza. El valor experimental de F se encuentra dentro del ámbito de valores críticos.

Estadísticos	Valor de F
Experimental	1,557
Valor F crítico $_{(\alpha=0,975;\ 9;\ 8)}$	0,244
Valor F crítico $_{(\alpha=0,025;\ 9;\ 8)}$	4,357

4.4 Límites de control y robustez

Los controles deben definir los límites de variación en los que la técnica es o no robusta Debido al uso de un método de referencia normalizado, se trabajó conforme a los criterios establecidos, pero se realizaron cambios y variaciones por las que se establecieron los límites sobre los que se obtuvo los resultados que validan el método.

El ámbito de eficiencia es un parámetro a considerar en la medición, en la Figura 19 se muestra el gráfico de las tasas de conteo en función de la actividad añadida de U-238 (serie azul) y la

eficiencia individual para cada patrón como función de la actividad (serie roja). Las líneas verdes muestran el ámbito de eficiencias con las que se aceptaron las muestras para las pruebas de linealidad. Tanto las tasas de conteo como las eficiencias individuales, poseen amplia dispersión en su replicaje. Esto permitió evaluar el ámbito de control en el que se pueden admitir patrones y/o muestras para que se cumpla la eficiencia estimada por regresión. Se estimó que la dispersión es uniforme a un 95 % de probabilidad en el ámbito de eficiencia entre 0,034 y 0,056, y se estableció como control para la validez del método.

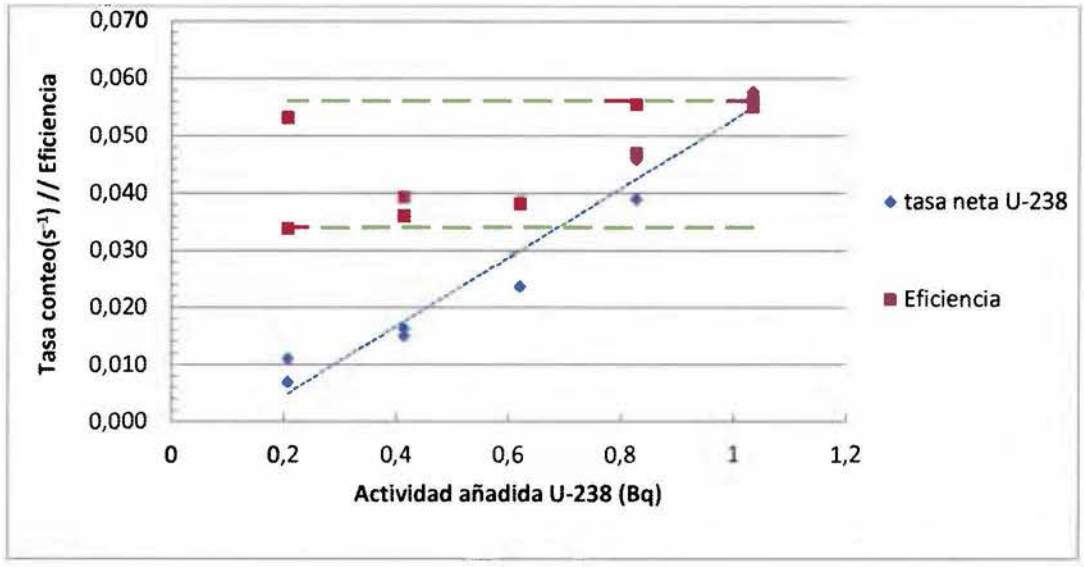
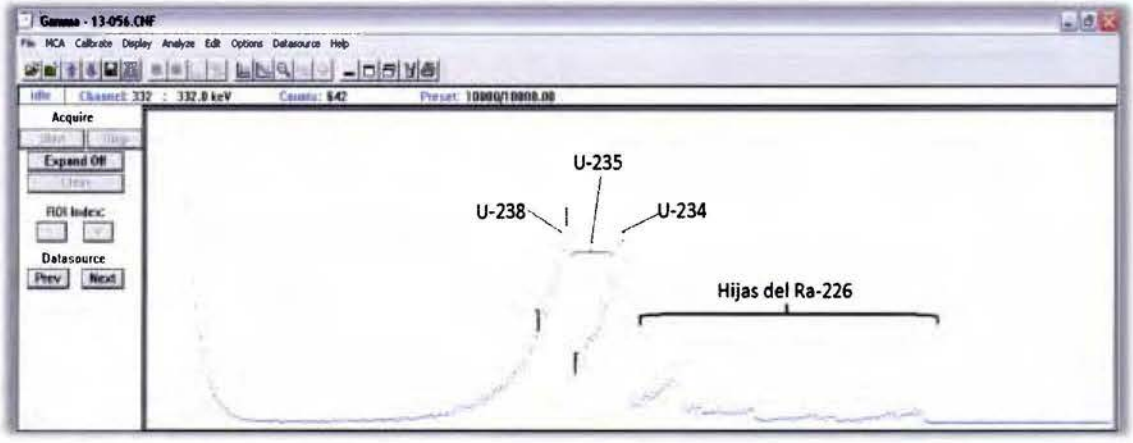


Figura 19. Tasa de conteo en función de la actividad añadida de U-238. En el mismo gráfico se muestra la relación de la eficiencia individual como función de la actividad de U-238.

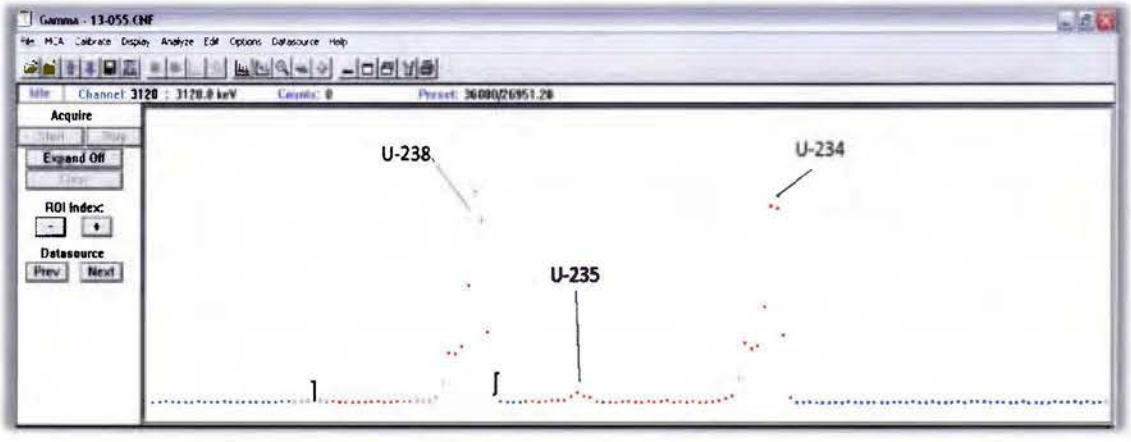
4.5 Selectividad

Se realizó el análisis de una disolución de muestra de mineral con contenido de uranio [67]. El espectro de la muestra sin tratamiento previo a la electrodeposición se muestra en la Figura 20a). Se evidenció la presencia de diversas señales de los componentes de la serie de decaimiento radiactivo del U-238, incluyendo las hijas de decaimiento del Ra-226. La señal alfa del Ra-226

posee una energía muy cercana a la energía de la partícula alfa del U-234, por lo que para el equilibrio secular, la muestra debería poseer el doble del número de cuentas del U-238 en la región del U-234 [68]. Este no fue el caso del espectro y se debió a que en las condiciones en las que se electrodeposita el uranio, las especies químicas de radio no depositan, resolviéndose solo la señal del U-234. La presencia inicial del Ra-226 se confirmó por las señales de las hijas y aunque no son interferencia para el U-238, el U-235 y el U-234, si lo son para el U-232 (en caso de que se utilice trazador interno). El mineral de uranio se analizó con espectrometría gamma[67] y dicha disolución se utilizó para determinar los parámetros de desempeño en la determinación de U-238 y U-235.



a)



b)

Figura 20. Imágenes de la pantalla principal del programa Genie 2000 que muestran: a) espectro de muestra de mineral disuelto con uranio sin tratamiento previo a la electrodeposición y b) espectro de muestra mineral adicionada con disolución estándar que equivale a 0,4 Bq de U-238 con tratamiento total.

En la imagen de la Figura 20b) se muestra el espectro de una alícuota de mineral a la que se le añade un volumen de disolución patrón equivalente a 0,4 Bq de U-238. A esta preparación se le realizaron los pasos de separación química y electrodeposición. Se observa claramente la buena resolución de picos de uranio y la ausencia del resto de radioisótopos que se logran separar por las separaciones químicas. En conclusión, el método es selectivo, pero no deben descuidarse las interferencias espectrales de otros radioisótopos no naturales que podrían estar presentes, ni la

señal del Po-210 que se evidenció en algunos espectros durante la validación y es interferente para el U-232.

4.6 Exactitud

El sesgo del método se determinó midiendo una alícuota de la disolución de un mineral de uranio previamente caracterizada por espectrometría gamma [67] y de la que los valores de actividad específica para U-238 y U-235 se utilizan como referencia. Los resultados de la medición se muestran en el Cuadro XII. No hubo condiciones de repetibilidad durante la aplicación de los métodos.

Cuadro XII. Actividad de U-238 determinada por triplicado a muestra de 50 µL de disolución de mineral de uranio.

Actividad estimada U-238 (Bq)	Incertidumbre estándar (Bq)
0,593	0,104

El estadístico *z* se utilizó como criterio de aseguramiento de la exactitud y del desempeño en una prueba de aptitud y se basó en el uso de la incertidumbre combinada. La prueba z_L se expresa según la ecuación (25) [69]:

$$z_L = \frac{(x - x_a)}{u_f} \qquad (25)$$

donde:

$(x - x_a)$ es la diferencia entre el valor medido y el valor de referencia respectivamente y representa el aporte del error; y

u_f es la incertidumbre adecuada para el uso y para la evaluación del parámetro de dispersión.

Cuadro XIII. Resultado del análisis de la muestra de disolución de mineral con uranio.

Actividad específica de U-238 (Bq/kg)	Incertidumbre estándar (Bq/kg)
11856	2086

En el Cuadro XIII se muestra el resultado obtenido para la muestra de mineral realizada por triplicado. En la incertidumbre se incorporó el aporte por repetibilidad. Se realizó la prueba z_L, donde el sesgo se calculó de la diferencia del resultado obtenido por espectrometría gamma con el resultado por espectrometría alfa; y la incertidumbre adecuada se estimó combinando las incertidumbres estándar obtenidas por espectrometría gamma y alfa. El resultado se muestra en el Cuadro XIV, en el que se evidencia que la población se encuentra dentro del 95 % de probabilidades ($z < 2$) de ocurrencia del valor de referencia.

Cuadro XIV. Resultado de la prueba z_L como validación de la exactitud del método de medición de U-238.

Valor de referencia estimado por espectrometría gamma (Bq/kg)	Incertidumbre estándar reportada (Bq/kg)	z_L experimental
9921	611	0,9

Para asumir estos resultados, se consideró que:

- la densidad del líquido analizado fue de 1 kg/L, por lo que el cambio de unidades de Bq/L a Bq/kg no implica mayor error y;
- el criterio de referencia para el U-238 se hace para la línea de 1001 keV de Pa-234m, que reporta la misma actividad del Ra-226 en la muestra mineral.

4.7 Capacidad de detección y cuantificación

Para el experimento de detección, en la estimación de s_B se utilizaron 7 repeticiones (6 grados de libertad) y un β de 0,975 para un ámbito de cobertura del 95 %. Debido a esto, s_B que es la

desviación estándar del blanco, se aproximó una distribución normal para un 95 % de confianza según los límites descritos en la ecuación (26), en la que se muestran los límites extremos para la cobertura y aplica para la estimación de los estadísticos de detección y cuantificación.

$$0{,}64 \cdot s_B < s_B < 2{,}20 \cdot s_B \qquad (26)$$

Los parámetros estimados para los isótopos de uranio se muestran en el Cuadro XV. Los límites crítico y de detección, se muestran junto con los valores probables para la cobertura del 95 % de confianza.

Cuadro XV. Capacidades de detección y cuantificación de isótopos de uranio. Valores entre paréntesis muestran los extremos de una cobertura del 95 %.

Parámetros de desempeño	U-238 (Bq)	U-235 (Bq)	U-234 (Bq)
$L_{C,\ (95\ \%\ cobertura)}$	0,051 (0,033- 0,11)	0,0025 (0,0016- 0,0055)	0,049 (0,031- 0,11)
$L_{D\ (95\ \%\ cobertura)}$	0,097 (0,062- 0,21)	0,0058 (0,0037- 0,013)	0,095 (0,061- 0,21)
L_Q	0,26	0,015	0,25

4.8 Eficiencia química

No se calibró la eficiencia del sistema de detección, por lo que no fue posible conocer el parámetro de eficiencia química, que se refiere al rendimiento químico. Sin embargo se realizó un estudio de aproximación del valor.

Se realizaron electrodeposiciones directas del patrón de uranio con actividades de 0,2 Bq, 0,6 Bq y 1,0 Bq, el último por triplicado. Si se asumió que las condiciones de electrodeposición de la literatura [70], en la que se describen los rendimientos de los procesos de electrodeposición con valores de 100 %. Con esta hipótesis y los experimentos realizados se estimó la eficiencia teórica del proceso.

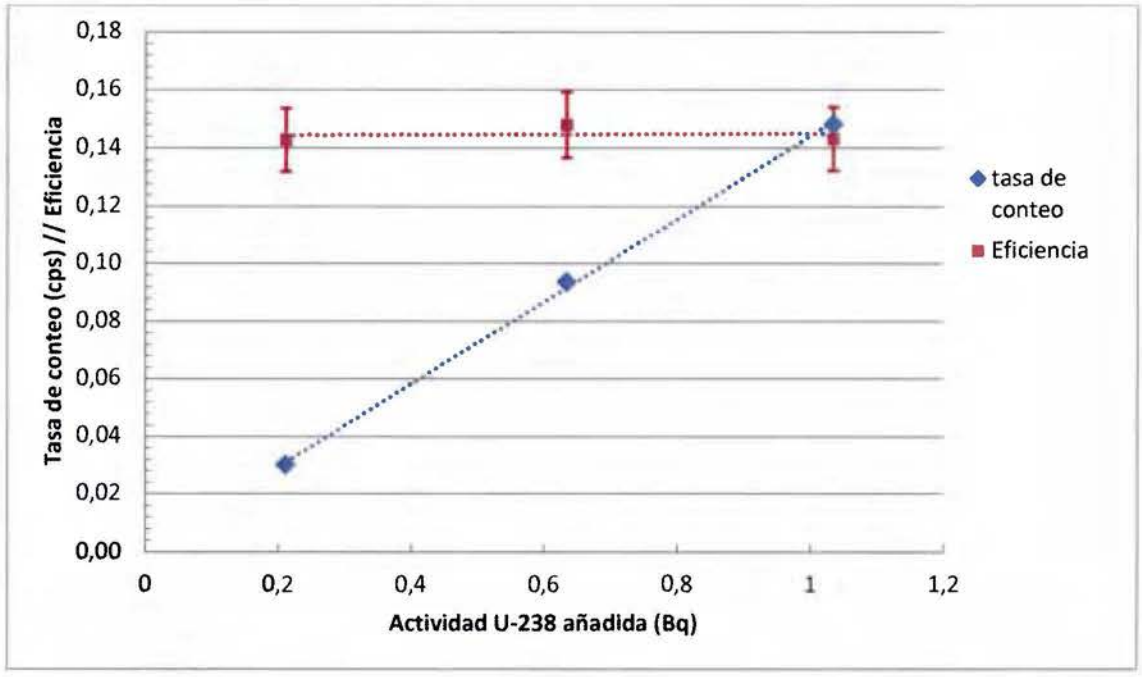


Figura 21. Tasa de conteo como función de la actividad añadida de U-238 para patrones electrodepositados. En el mismo se muestra la eficiencia de los patrones como función de la actividad de U-238.

La Figura 21 muestra el gráfico de tasa de conteo y eficiencia como funciones de la actividad añadida de U-238, para patrones que se electrodepositaron sin separación electroquímica. Se concluye que la eficiencia en el ámbito de trabajo es constante sin importar la actividad añadida y la eficiencia es aproximadamente de 14 %, por la hipótesis que se asumió para el paso de electrodeposición, la eficiencia es propia del sistema de conteo. Aplicando la ecuación (17), se estima el valor de la eficiencia química.

Cuadro XVI. Estimado de la eficiencia química del método de análisis.

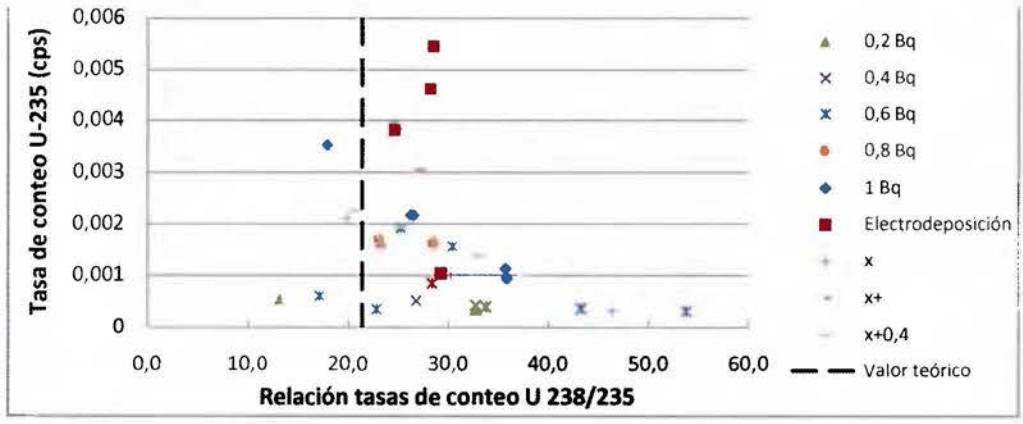
Parámetro	Estimado (%)	Incertidumbre estándar (%)
Eficiencia química	32	6,9

La eficiencia química es baja, lo que hace que el método sea poco sensible sin el uso de un trazador interno. Esto se debe a que una mayor eficiencia puede restar resolución al espectro, limitando las capacidades de la electrodeposición como técnica de preparación de monturas. Es decir, entre mayor cantidad de sustancia electrodepositada mayor interferencia en el camino de las partículas alfa emitidas. Se recomienda estudiar otros procesos químicos que mejoren el rendimiento químico sin perjudicar la resolución espectral.

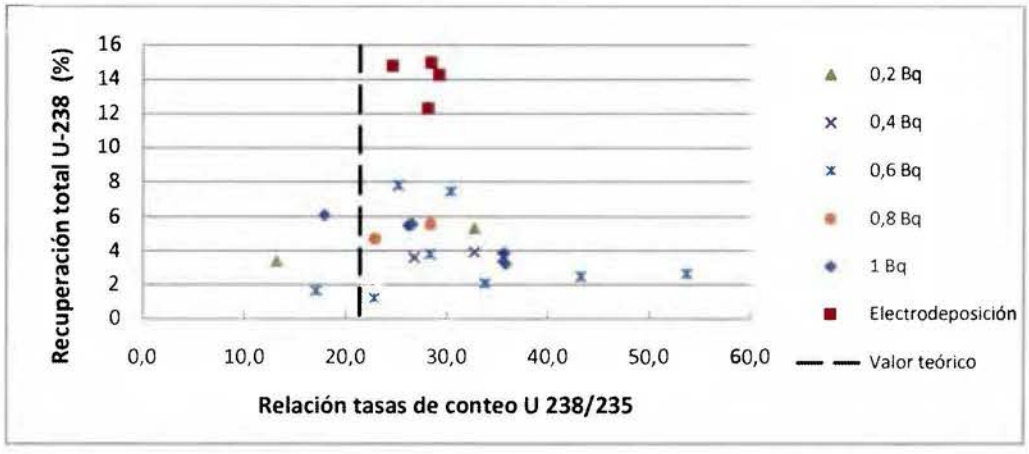
4.9 Relación isotópica entre el U-238/ U-235

La relación de actividad entre el U-238 y el U-235 es un indicador de la proporción isotopica en la muestra. Se estimó la desproporción entre isótopos para indagar el origen de la muestra.

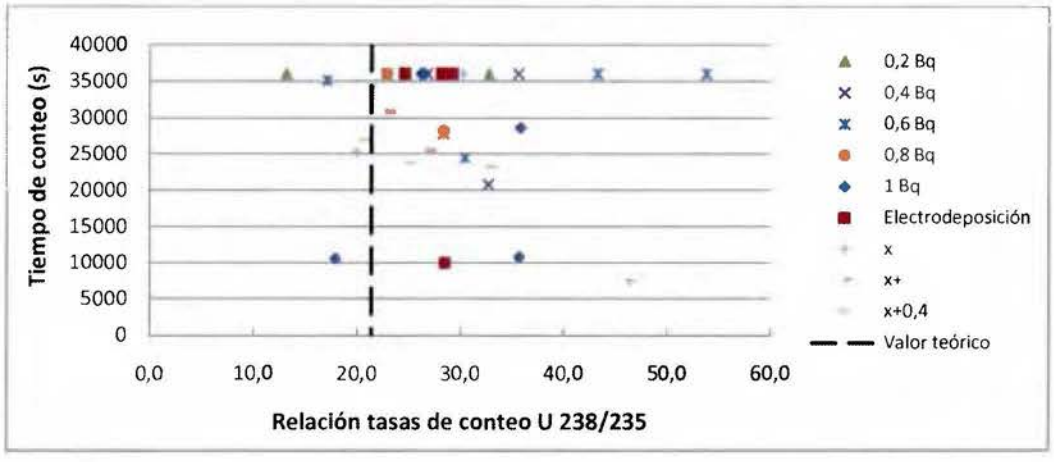
En la Figura 22 se muestran los resultados obtenidos. Las tasas de conteo bajas generaron amplia dispersión con respecto al valor teórico, al igual que las muestras de eficiencia total reducida. Los experimentos con tiempos de conteo cortos generaron resultados cercanos al valor teórico, sin embargo corresponden a muestras con actividades de 1 Bq y altas tasas de conteo. En general, señales con eficiencia baja (fuera de los límites de control establecidos) y bajas tasas de conteo generaron resultados muy dispersos respecto a la media.



a)



b)



c)

Figura 22. Relación isotópica U-238/ U-235 y su relación con a) tasa de conteo, b) recuperación total de uranio y c) tiempo de conteo del experimento. El valor x corresponde a la muestra mineral, x+ es la muestra con adición de 0,2 Bq, y x+0,4 la muestra más la adición de 0,4 Bq. La línea vertical muestra el valor teórico esperado para muestras naturales.

A partir de los resultados obtenidos se concluye que cada análisis de muestra requiere de los siguientes controles:

- realización control con adición de patrón (0,2 Bq para asegurar el trabajo en el ámbito lineal determinado);
- la muestra con sus respectivas repeticiones y;
- una adición a la muestra con patrón.

Bajo estas condiciones de repetibilidad es posible el control de la eficiencia total, el control de la recuperación, garantía de operación en el ámbito lineal y la disposición de diferentes actividades para el análisis isotópico por relación.

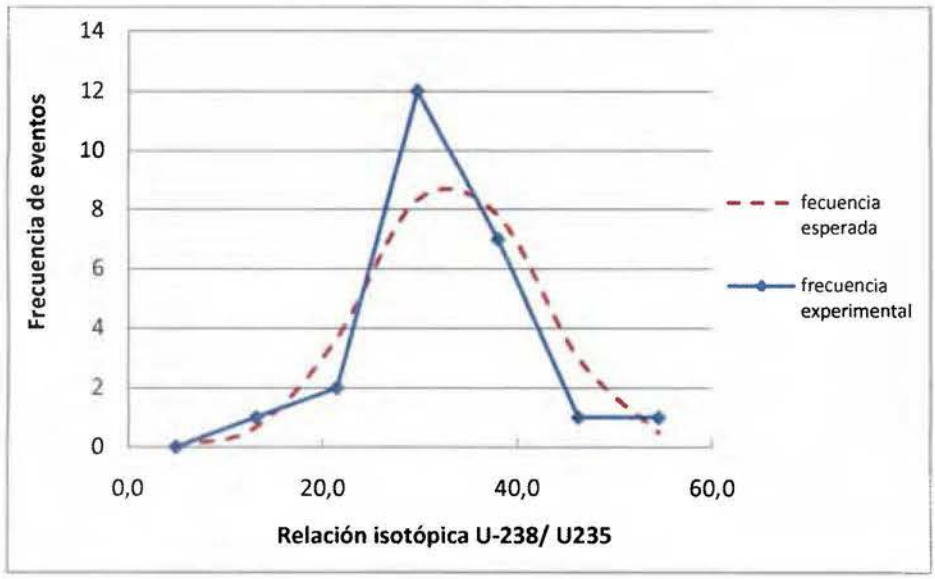


Figura 23. Histograma de los valores de relación de actividad U-238/ U-235 obtenidos en todas las preparaciones de patrones de uranio. La línea punteada describe una población normal con la misma varianza de la población experimental.

Se calculó un estimador para la comparación del valor teórico de relación isotópica de actividad y el valor experimental. En la Figura 23 se muestran los histogramas experimental y esperado para la distribución de la población de relaciones de actividad. Se realizó el contraste de Chi- cuadrado y

se concluyó que la población experimental, no difiere significativamente de la hipótesis normal, por lo que se utiliza el valor promedio como estimador de tendencia central. En el Cuadro XVII se muestran los estimadores de normalidad de la población de relación U-238/ U-235.

Cuadro XVII. Estimador de tendencia y de dispersión para el análisis de relación de actividad U-238/ U-235

Parámetro	Valor calculado
Promedio (x)	29,2
Precisión (s)	8,5

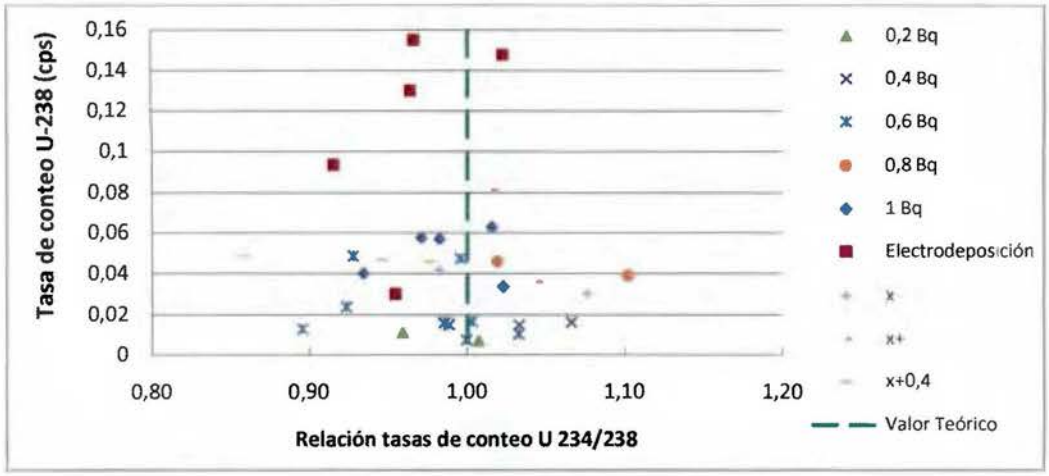
Cuadro XVIII. Contraste estadístico t para la relación isotópica U-238/ U-235 para 23 grados de libertad.

Estadístico t	Valor determinado
Experimental	4,34
Crítico (95 %)	1,71

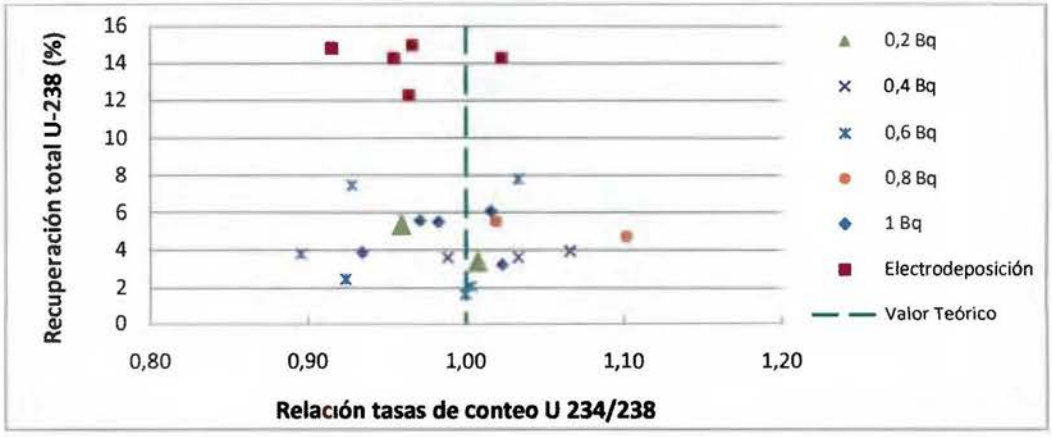
Con los resultados tabulados en el Cuadro XVIII, la hipótesis nula se rechazó, por lo que no se utiliza la relación de actividad U-238/ U-235 como indicador de composición isotópica. Estadísticamente se comprueba la existencia del traslape de la señal del U-235 en la ROI del U-238 [16], por lo que se obtiene un valor de relación isotópica mayor que la esperada. Se recomienda trabajar en el modelo de resolución de señales para establecer un estimador más fiable.

4.10 Relación isotópica entre el U-234/ U-238

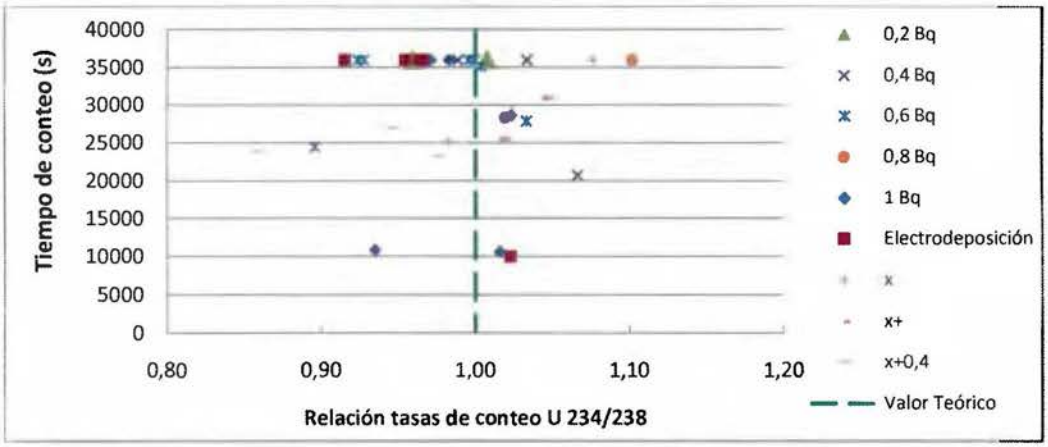
La relación de actividad entre el U-234 y el U-238 se utilizó como indicador de la proporción isotópica en la muestra. A diferencia de la señal espectral que genera el U-235, el U-234 posee una actividad específica isotópica elevada y como se ha mencionado, igual que la del U-238, por lo que el traslape de algunas cuentas de otros isótopos afectan en poca medida la medición de la tasa de conteo.



a)



b)



c)

Figura 24. Relación isotópica U-234/ U-238 y su relación con a) tasa de conteo, b) recuperación total de uranio y c) tiempo de conteo del experimento. El valor x corresponde a la muestra mineral, x+ es la muestra con adición de 0,2 Bq, y x+0,4 la muestra más la adición de 0,4 Bq, la línea vertical muestra el valor teórico esperado para muestras naturales.

En la Figura 24 se muestran las relaciones isotópicas estimadas y tres posibles efectos de control en el método. A diferencia del caso del U-235, los resultados son consistentes en dispersión y en el sesgo con respecto al valor teórico asumido. Existe un único valor de relación isotópica baja con tiempo de conteo muy bajo, muestra que correspondió a una de las muestras de mineral y las que probablemente obtuvo una eficiencia baja, debido a que generó una tasa de conteo menor que las otras muestras de mineral.

En la Figura 25 se muestra el histograma de las relaciones U-234/ U-238 obtenidas, se contrastan con una distribución normal. La gráfica es clara y se respalda por el resultado el resultado del contrate Chi cuadrado en el que se acepta la hipótesis de normalidad.

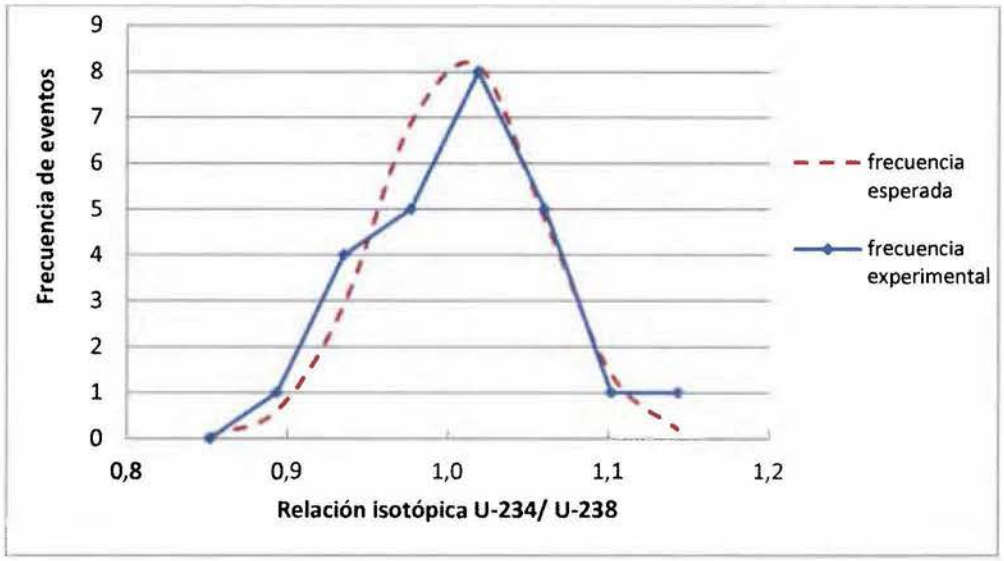


Figura 25. Histograma de los valores de relación de actividad U-234/ U-238 obtenidos en todas las preparaciones de patrones de uranio. La línea punteada describe una población normal con la misma varianza de la población experimental.

En el Cuadro XIX se muestran los estimadores determinados para la relación U-234/ U238, mientras que en el Cuadro XX se muestran los resultados del contraste de un prueba t, aplicada con el objetivo de validar la relación isotópica como estimador de proporción.

Cuadro XIX. Estimadores de la relación de actividad entre el U-234/ U-238 calculados a partir de los datos experimentales.

Parámetro	Valor calculado
Promedio (x)	0,987
Precisión (s)	0,048

Cuadro XX. Resultados de la prueba *t* de contraste.

Estadístico t	Valor determinado
Experimental	1,34
Crítico (95 %)	1,71

Se concluye que la relación U-234/ U238 es válida como estimador de la proporción isotópica de uranio de origen natural. Se recomienda la validación con muestras con enriquecimientos reconocidos distintos al natural. Con esta herramienta se pueden excluir muestras de uranio empobrecido, desproporciones debido al origen geológico de la muestra o inclusive muestras de uranio enriquecido de la proporción típica natural.

4.11 Recuperación

Se realizaron pruebas de recuperación química con enriquecimientos de la muestra de mineral de uranio con 0,2 Bq y 0,4 Bq de adición de patrón de U-238. Los resultados se muestran en el Cuadro XXI, y los valores obtenidos comprobaron que la recuperación química del proceso no es muy alta, por el hecho de que la sensibilidad del método y el rendimiento químico son bajos.

Cuadro XXI. Resultados de las pruebas de recuperación del método.

Actividad añadida (Bq)	Porcentaje de recuperación (%)
0,2069	53
0,4138	79

4.12 Actividad del U-235 en el mineral

Con el resultado del análisis del U-235 por espectrometría gamma del lixiviado mineral, se contrastó el valor obtenido por espectrometría alfa. El resultado del análisis de la actividad específica del U-235 en la muestra de mineral disuelta se muestra en el Cuadro XXII, mientras que en el Cuadro XXIII se detalla el resultado del análisis con el criterio z_L. No hay evidencia para descartar la hipótesis nula, por lo que se puede utilizar la espectrometría alfa en la determinación de la actividad específica del U-235.

Cuadro XXII. Resultados del análisis del U-235 en la muestra mineral por espectrometría alfa.

Actividad específica U-235 (Bq/L)	Incertidumbre estándar (Bq/L)
424	151

Cuadro XXIII. Resultados del contraste del valor experimental obtenido por espectrometría alfa con el de referencia, obtenido por espectrometría gamma mediante el contraste z_L. El valor crítico es de 2 para un 95 % de probabilidad.

Valor de referencia (Bq/kg)	Incertidumbre estándar (Bq/kg)	z_L experimental
570,2	12	1,0

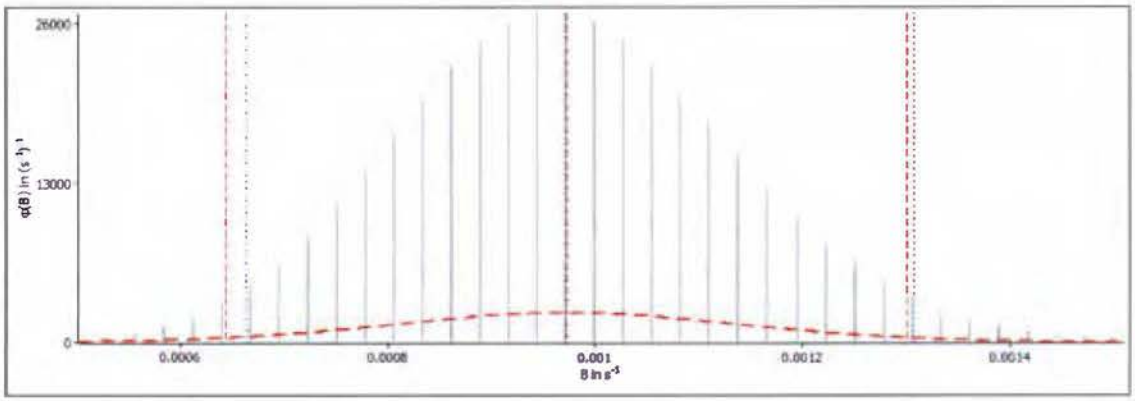
4.13 Estimación de la incertidumbre

La incertidumbre de la medición se estimó según los criterios de la GUM [71]. Se muestran algunos de los cálculos en los anexos.

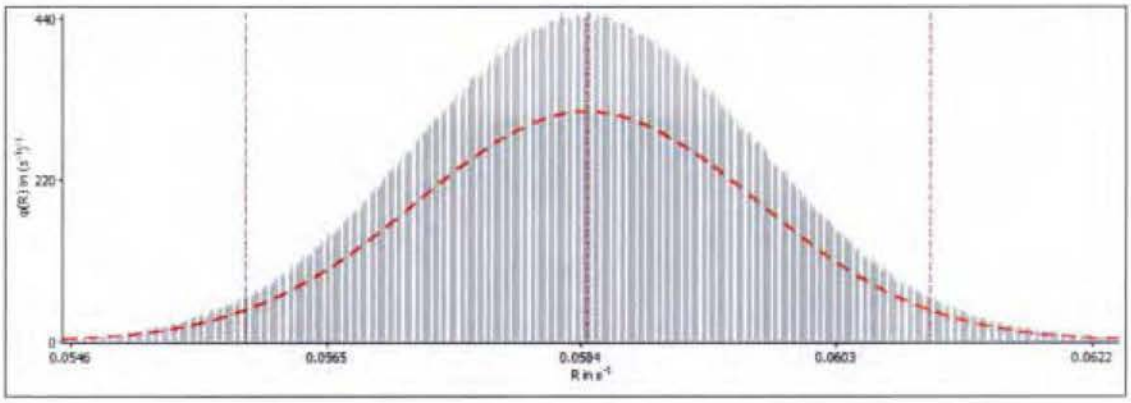
Algunos aspectos generales son:

- La mayor parte de modelos matemáticos utilizan multiplicaciones y divisiones, por lo que se generalizó el uso del método de combinación de incertidumbres relativas.

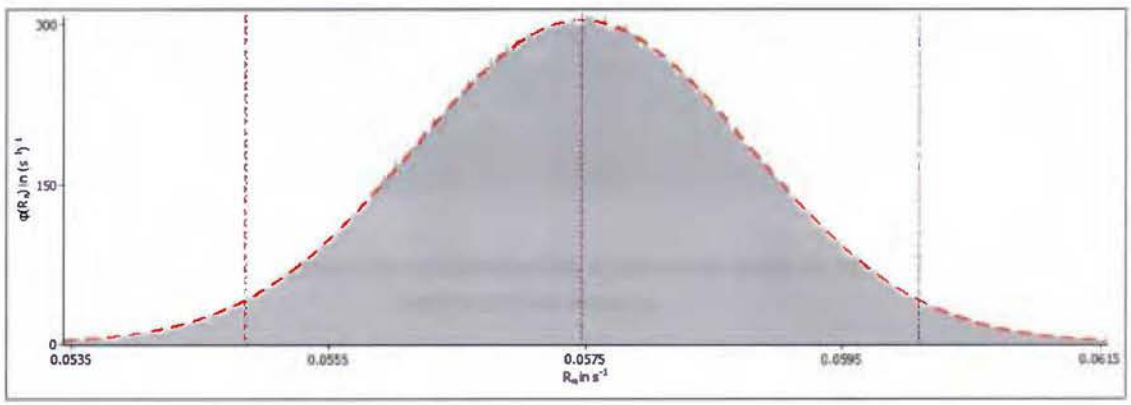
- Por simplificación en la realización de los cálculos, se omitieron los efectos de correlación de señales.
- Los efectos de incertidumbre debido al sesgo de los resultados con respecto a la referencia por espectrometría gamma, se tomaron en cuenta en la estimación de la incertidumbre de la pendiente del ajuste lineal y se controlan con la definición de los procesos de control de la eficiencia de la muestra.
- La incertidumbre asociada a experimentos de conteo se ajustan a una distribución de Poisson [29], en la que el estimador de tendencia es x (el número de eventos registrados) y el estimador de dispersión es la varianza igual a x.
- Se omite un parámetro de incertidumbre debida al tiempo de cuenta del experimento. La duda asociada a experimentos de larga duración tiende a cero, y corrientemente no se utiliza una incertidumbre asociada a este parámetro. Para fines de calidad se debe realizar al menos una vez un estudio de la magnitud tiempo en los espectrómetros.
- El ajuste lineal de la tasa de conteo en función de la actividad añadida, se realizó según el método gausiano, no se ponderaron las dispersiones asociadas a las tasas de conteo. Esto debido a que se contemplan posterior al cálculo de la eficiencia por ajuste, tomando en cuenta los controles de eficiencia total del sistema.
- Se asume un comportamiento normal de las muestras y se valida el criterio de combinación de incertidumbre del límite central. Se valida utilizando un simulador de Monte Carlo aplicando el software GUM Workbench Edu, versión 2.4.1.384, los resultados gráficos se muestran en la Figura 26. Se demuestra que la combinación de poblaciones con distribución de Poisson provenientes de las tasa de conteo, con resultados de poblaciones con distribución normal y rectangular (ajuste lineal y límites de control respectivamente), generan distribuciones normales, validando el uso del teorema del límite central para la estimación de la incertidumbre [72].



a)



b)



c)

Figura 26. Histogramas obtenidos por simulación de Monte Carlo de a) un experimento de conteo de un blanco, b) la tasa neta de una muestra posterior a la resta del blanco y c) incertidumbre combinada de una distribución de Poisson, con una normal y una rectangular. Las líneas punteadas rojas muestran el comportamiento del histograma contraste de una distribución normal para los valores de tendencia central y de dispersión, junto con sus límites de confianza.

4.14 Control ambiental

Se instaló el colector de aguas de desecho de la Figura 27, en las afueras del laboratorio de preparación de muestras del CICANUM, sitio en el que se lleva a cabo la manipulación del material de uranio. La aplicación del método de análisis de uranio produce gran cantidad de desechos líquidos de carácter ácido. Las disoluciones ácidas utilizadas en la cromatografía son desechos de este método, que en particular no es eficiente en el aprovechamiento de los reactivos, son pocos los que se cuantifican en el producto final.

Figura 27. Colector de aguas de desagüe del laboratorio de tratamiento de muestras, en las afueras del CICANUM.

Se recomiendan algunas medidas de compensación ambiental, resultado de la validación del método:

- El uso de calentadores para trabajar 5 muestras en el mismo sistema, requiere reducir el tamaño de los frascos contenedores en el tratamiento inicial.
- Se parte de un volumen de dilución de muestra de 500 mL en vez de 1 L, para evitar desperdicio de agua nanopura que se contamina con residuos químicos.

- Aprovechar los periodos de destilación para desechar residuos por el canal de desagüe y evitar la dilución con agua potable. Aprovechar estos instantes también para lavar cristalería y evitar desperdicio.
- El CICANUM genera muchos desechos básicos producto de otros procesos en el Centro, se deben aprovechar para neutralizar las disoluciones ácidas producidas.

Se realizaron tres muestreos de los desechos a lo largo del proceso de validación y un análisis semicuantitativo de uranio en las aguas de desagüe del laboratorio. Los resultados se muestran en la Figura 28 en la que se evidencia el incremento en la tasa de conteo de U-238 con respecto al avance de los procesos de validación. La última barra corresponde al análisis de una muestra blanco, que posee la misma tasa de conteo que la que se registra en la muestra recolectada el 15 de enero del 2013, antes de iniciar labores con uranio. Este punto establece la línea base, la que comparada con las muestras posteriores es menor, excepto para la primera fecha, en la que no se habían iniciado los procesos.

Se debe establecer algún mecanismo previo al desecho de lixiviados que permita la recolección del uranio. Si bien es cierto son tasas bastante bajas (más bajas que las utilizadas en muestras y que simularon muestras ambientales) debe realizarse el esfuerzo por tratarlos previo para evitar mayor impacto en el ambiente. Afortunadamente se trabajó solo con isótopos naturales, por lo que antes de trabajar con el U-232 y exponerlo al ambiente, se debe ampliar el estudio del impacto.

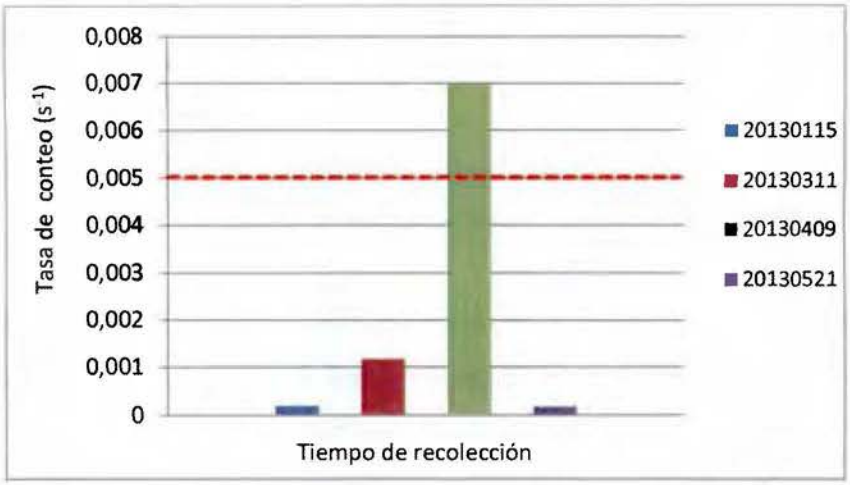


Figura 28. Gráfico de la tasa de conteo registrada para muestras de agua del desagüe en distintas fechas de recolección. La línea horizontal muestra la tasa de conteo asociada al límite de detección del método.

4.15 Costos

Se evaluaron los costos por muestra. Se utilizó como referencia los precios de los distintos reactivos y materiales [73] y se ponderaron según cantidad utilizada por muestra y rendimiento por muestra. La distribución porcentual de aportes se muestra en la representación tipo pastel de la Figura 29, en la que destacan los aportes por ácido clorhídrico y ácido yodhídrico. El parámetro de eficiencia corresponde a los aportes no estimados como la energía y el consumo de agua, y se determinaron a partir del porcentaje de "ineficiencia" química del método. En el Cuadro XVI se demostró que la eficiencia corresponde a 32 %, por lo que la ineficiencia equivale a 68 %. Este porcentaje se tomó como parámetro para la estimación sobre el costo de los reactivos y se sumó al gasto general. No se introdujo costo por operador.

El costo final por muestra equivale a 52 USD de partida. El desglose de la estimación se muestra en los anexos.

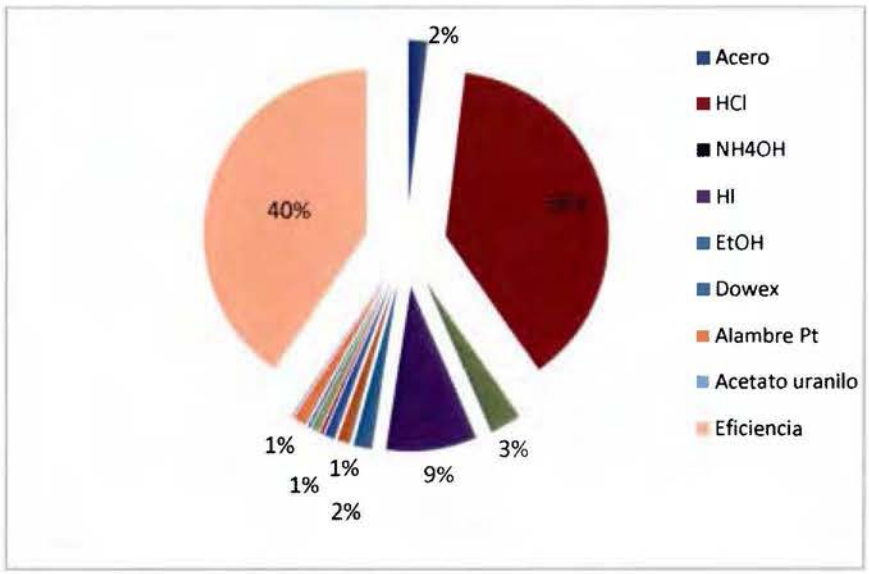


Figura 29. Distribución porcentual de los costos de operación por análisis de muestra. Se enlistan los más significativos.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

Se validó el método de determinación de U-238 y U-235 en muestras acuosas, con base en la Norma ASTM D3972-09, y en el que se utilizó un trazador externo de U-238 caracterizado por espectrometría gamma, utilizando un reactivo de uranio de alta pureza como material de partida.

Se demostró que el modelo lineal de la eficiencia total (o sensibilidad analítica) del proceso, con un valor de (0,0503 ± 0,0054), k = 1 para un 95 % de cobertura, en el ámbito comprendido entre 0,2 Bq y 1 Bq de actividad de U-238 en un volumen de muestra de 0,5 L y 1 L, y con eficiencia individual de patrones de U-238 de entre 0,034 y 0,056. El tiempo de conteo mayor a 36 000 s, o área de conteo mayor a 1 000 cuentas en la región de interés del U-238, comprendida entre el canal 310 y 338, con una ganancia en el ADC de 1024 bites.

La detectabilidad del método se caracterizó a partir de la eficiencia total estimada y para un ensayo con 6 grados de libertad, donde el límite crítico de decisión para la determinación de U-238, el cual tiene un valor de 0,051 Bq; el límite de detección de U-238 es de 0,097 Bq y el límite de cuantificación es de 0,26 Bq. Además, se determinó que el límite crítico de decisión para la determinación de U-235 posee un valor de 0,0025 Bq; el límite de detección es de 0,0058 Bq y el límite de cuantificación es de 0,015 Bq.

Se aproximó la eficiencia química del proceso a partir de muestras de patrón electrodepositadas directamente y bajo la hipótesis de un eficiencia del 100 % en la electrodeposición. La eficiencia química estimada fue de 32 %, con una incertidumbre estándar de 6,9 %. La recuperación del proceso se determinó por enriquecimiento de una muestra mineral, obteniéndose valores de entre 53 % y 79 %. A pesar de tener un valor bajo poco habitual, son indicados para la correcta resolución del espectro alfa.

La hipótesis de relación de actividades U-238/U-235, no es útil como estimador de relación isotópica natural, debido a lo sesgado del parámetro. Caso contrario, se aceptó la hipótesis de que la relación U-234/U-238 sirve como parámetro de comprobación de origen natural de muestra

(bajo confinamiento), con un valor de estimador de 0,987 y con una desviación estándar de 0,048 para 24 grados de libertad.

La exactitud del método es adecuada, utilizando la eficiencia total para el U-238, analizando una muestra mineral, caracterizada por espectrometría gamma, y que por espectrometría alfa generó un resultado de 11 856 Bq/kg de U-238, con una incertidumbre estándar de 2086 Bq/kg. El parámetro de contraste fue una prueba z_L, en la que el parámetro experimental fue de 0,9, asumiendo la hipótesis de exactitud adecuada.

Se determinó la exactitud del método para el análisis de U-235, se analizó una muestra mineral, en la que se obtuvo un resultado de 424 Bq/kg y una incertidumbre estándar de 151 Bq/kg. El parámetro experimental fue de 1,0; lo que permite asumir la hipótesis de exactitud adecuada al uso. El método de cuantificación fue el de la relación de actividad del estándar interno, en la que se utilizó la señal del U-238 como referencia.

CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES

Debido a los bajos resultados en el rendimiento químico del proceso, se recomienda estudiar otros procesos químicos como la precipitación con fluoruros o las extracciones orgánicas, que mejoren la eficiencia química sin perjudicar la resolución espectral.

Se recomienda el inicio en trabajos del estudio de superposición de señales y discriminadores estadísticos de traslape, con el fin de resolver señales y aplicar correcciones para la correcta elucidación del relaciones de actividad isotópica.

El uso de muestras con enriquecimientos reconocidos distintos al natural, como sustento para la validación del indicador de desproporción isotópica, es indispensable en el reconocimiento del origen de la muestra, por lo que se recomienda como trabajo futuro.

Se recomienda que el o los usuarios del método, se comprometan con la mejora del método y con los procesos de control necesarios para el aseguramiento de la calidad de los resultados. Así cada cambio de matriz y modificación de condiciones descritas en el procedimiento deben ser verificados.

CAPÍTULO VII. BIBLIOGRAFÍA

1. **Wiley- VCH.** (2003). *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Germany : Wiley- VCH.

2. **IAEA.** (1992). *Analytical Techniques in Uranium Exploration and Ore Processing: Technical Report.* Vienna : International Atomic Energy Agency, 341.

3. **Katz, J. y Rabinowitch, E.** (1951). *The chemistry of Uranium.* USA : McGraw Hill.

4. International Coalition to Ban Uranium Weapons. 15 de Mayo del 2013. [Citado el: 09 de Junio del 2013.] http://www.bandepleteduranium.org/en/index.html.

5. **Diario Oficial La Gaceta.** (2011). Ley 8951. Adición del artículo 26 bis a la Ley N° 7530, Ley de armas y explosivos, de 10 de junio de 1995. *Diario Oficial La Gaceta.* N° 111.

6. **Othmer, K.** (2007). *Encyclopedia of Chemical Technology.* USA : Wiley- Interscience. 5th edition. Vol 25.

7. **Huheey, J. Keiter, E. Keiter, R.** (1993). *Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity.* USA : Harper Collins College Publishers. 4th edition.

8. **Dimova, N., *et al.*** (2003). Radiochemical procedures for determination of naturally ocurred uranium isotopes in environmental samples. *Geology and Geophysics.* Vol. 46.

9. **Sparovek, R., Fleckenstein, J. y Schnug, E.**(2001). Issues of uranium and radioactiviity in natural mineral waters. *Landbauforschung Völkenrode.* N° 51, Vol. 4.

10. **EPA.** *Uranium in drinking water: Radiochemical method 908.* USA : EPA. 12.

11. **Reyes, E. y Marques, L.** (2008). Uranium series disequilibria in ground waters from a fractured bedrock aquifer (Morungaba Granitoids- Southern Brazil): Implications to the hydrochemical behavior of dissolved U and Ra. *Applied Radiation and Isotopes.* N° 66.

12. **Forte, M., Rusconi, R. y Margini, C et al.** (2001). Determination of uranium isotopes in food and environmental samples by different techniques: A comparison. *Radiation protection dosimetry.* N° 4, Vol. 97.

13. **Vesterbacka, P.** (2005) *238U- series radionuclides in finnish groundwater- based drinking water and effective doses.* Helsinki : STUK. A213.

14. **World Health Organization.** (2004). *Uranium in Drinking- water.* WHO. WHO/SDE/WSH/03.04/118.

15. **Eisenbund, M. y Gesell, T.** (1997). *Environmental Radioactivity.* USA: Academic Press.

16. **Minteer, M., Winkler, P. y Wyatt, B. et al.** (2007). Reliability of using U238/U235 and U234/U238 ratios from alpha spectrometry as qualitative indicators or enriched uranium contamination. *Health Physics.* N° 5, Vol. 92.

17. **Jia, G., et al.** (2002). Determination of uranium isotopes in environmental samples by alpha-spectrometry.*Journal of Radionanalytical and Nuclear Chemistry.* N° 3, Vol. 253.

18. **EPA.** (2002). *EPA Facts about uranium.* USA : EPA.

19. **M., Isam, Pettersson, H. y Lund, E.** (2002). Uranium and thorium series radionuclides in drinking water from drilled bedrock wells: correlation to geology and bedrock radioactivity and dose estimation. *Radiation Protection Dosimetry.* N° 3, Vol. 102.

20. **EPA.** (2011). *Edition of the drinking water standards and health advisories.* Washington .

21. **The Council of the European Union.** (1998). Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Communities.* 5.12.98, Vol. L 330/32.

22. **Totura, G.** (1994). Uranium removal from nuclear processor wastewater by specialty ion exchange. *Radiactivity & Radiochemistry.* N° 3, Vol. 5.

23. **Casacuberta, N., et al.** (2012). Determination of U and Th α- emitters in NORM samples through extraction chromatography by using new and recycled UTEVA resins. *Applied Radiation and Isotopes.* Vol. 70.

24. **Instituto Nacional de Metrología, Normalización y Calidad Industrial.** (2010). *Informe de Actividades.* Río de Janeiro : INMETRO.

25. **Al- Masri, M., Shakhashiro, A. y Amin, A.** (2004). Method validation procedures for environmental radiochemical measurements at AECS. *Accred Qual Assur.* N° 9.

26. **Buró Internacional de Pesas y Medidas.** (2008). *Vocabularia Internacional de Metrología- Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM).* BIPM. JCGM 200:2008.

27. **Instituto de Normas Técnicas de Costa Rica.** (2006). Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de precisión- Parte 2: método básico para la determinación de la repetibilidad y la reproducibilidad de un método de medición normalizado. INTECO. INTE-ISO 5725-2:2006.

28. **Eurachem/ CITAC.** (2000). *Quantifying uncertainty in Analitical Measurement.* UK Department of Trade and Industry.

29. **Currie, L. y al, et.** (1995). Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. *Pure & Appl. Chem.* N° 10, Vol. 67.

30. **M., Al- Masri y Y., Amin.** (2005). Use of the Eurachem guide on method validation for determination of uranium in environmental samples. *Accred. Qual. Assur.* N° 10.

31. **ASTM.** (2008). *Standard test method for Analysis of Total and isotopic uranium and total thorium in soils by inductively coupled plasma- mass spectrometry.* United States : ASTM. C1345-08.

32. **A., Byrne y L., Benedik.** (1997). An internal standard method in alpha spectrometric determination of uranium and thorium radioisotopes using instrumental neutron activation analysis. *Anal Chem.* N° 6, Vol. 69.

33. **ASTM.** (2005). *Standard practice for Alpha- particle spectrometry of water.* United States : ASTM. D3084-05.

34. **National Institute of Standards and Technology.** (2004). *Alpha- particle calibrations.* Washinton : NIST.

35. **Skoog, D.** (1985). *Principles of Instrumental Analysis.* USA : CBS College Publishing.

36. **Environmental Measurements Laboratory.** (1997). Analytical Chemistry. EML. *HASL-300.* New York : US Department of Energy.

37. **ASTM.** (2010). *Standard Practice for Electrodeposition of the Actinides for Alpha Spectrometry.* United States : ASTM. C1284-10.

38. **M., Crespo.** (2012). A review of electrodeposition methods for the preparation of alpha-radiation sources. *Applied Radiation and Isotopes.* Vol. 70.

39. **M., El- Galy, et al.** (2011). Use of alpha spectrometry for analysis of U- isotopes in some granite samples. *J Radioanal Nucl Chem.* Vol. 288.

40. **R., Henderson, J., Gostic y al, Burke J. et.** (2011). Electrodeposition of U and Pu on thin C and Ti substrates. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* Vol. 655.

41. **ASTM.** (2009). *Standard Test Method for Isotopic Uranium in Water by Radiochemistry.* USA : ASTM. D3972.

42. **National Nuclear Data Center.** National Nuclear Data Center . *Chart of Nuclides.* [En línea] Brookhaven National Laboratory. [Citado el: 20 de 06 de 2013.] http://www.nndc.bnl.gov/.

43. **Tormo Ferrero, M.** (1976). Determinación de equilibrios en minerales de uranio por espectrometría alfa. Madrid : Junta de Energía Nuclear.

44. **Y., Panta, et al.** (2010). Preparation of alpha sources using magnetohydrodynamic electrodeposition for radionuclide metrology. *Journal of Colloid and Interface Science.* Vol. 342.

45. **Skoog, D., Holler, J. y Nieman, T.** (2001). *Principios de Análisis Instrumental.* España : McGraw Hill. 0-03-002078-6.

46. **Settle, F.** (2002). Analytical Chemistry and the Manhattan Project. *American Chemical Society.*

47. **ASTM.** *Standard test method for Radiochemical determination of uranium isotopes in soil by alpha spectrometry.* United States : ASTM, 2011. C1000-11.

48. **C., Sill y R., Williams.** (1981). Preparation of actinides for a spectrometry without electrodeposition. *Anal Chem.* N° 3, Vol. 53.

49. **O., Shpigun y Y., Zolotov.** (1988). *Ion chromatography in water analysis.* England : Ellis Horwood Limited.

50. **O., Vita, et al.** (1970).Anion exchange separation for the determination of uranium in complex solutions. *Anal Chem.* N° 4, Vol. 42.

51. **Bard, A. J.** (1966). *Chemical Equilibrium.* New York : Harper & Row, Publishers, Incorporated.

52. **V., Martin- Daguet, P., Gasnier y M., Caude.** (1997). Packed- column supercritical fluid chromatography: quantitative determination of uranium without liquid waste generation. *Anal Chem*. N° 3, Vol. 69.

53. **J., Hutchinson, at al.** (1968). Backscattering of alpha particles from thick metal backings as a function of atomic weight. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes.* Vol. 19.

54. **Laidler, K. y Meiser, J.** (2003). *Fisicoquímica.* México : Compañía Editorial Continental.

55. **Lieser, K. H.** (2001). *Nuclear and Radiochemistry.* Germany : Wiley-VCH. 3-527-30317-0.

56. **Molina, A.** (2011). Desarrollo de una metodología para la detección de Ra-226 en grandes volúmenes de agua por espectrometría gamma; modificación y validación del método de detección y cuantificación de Ra-226 en volúmenes pequeños de agua por espectrometría alfa, utilizado por el Centro de Investigación En Ciencias Atómicas, Nucleares y Moleculares (CICANUM, UCR). Trabajo Final de Graduación presentado como requisito parcial para optar por el grado de Licenciatura en Química.

57. **Puphal, K. W. y Olsen, D. R.** (1972). Electrodeposition of Alpha-Emitting Nuclides from a Mixed Oxalate- Chloride Electrolyte. *Anal. Chem.* N° 2, Vol. 44.

58. **Halliday, D. y Resnick, R.** (1970). *Física.* México : Compañía Editorial Continental.

59. **Talvitie, N. A.** (1972). Electrodeposition of Actinides for Alpha Spectrometric Determination. *Anal. Chem.* N° 2, Vol. 44.

60. **Méndez, C., et al.** (2010). Nanoscopic study of chemical species during uranium electrodeposition for alpha spectrometry sources.*J. Mater. Sci.* Vol. 45.

61. **The BIPM key comparison database.** (2002). BIPM. Citado el: 09 de 06 de 2013. http://kcdb.bipm.org/AppendixC/country_list_RI.asp.

62. **National Institute of Standards and Technology.**(2012) *Standard Reference Materials.* NIST. Citado el: 09 de 06 de 2013. https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=4324B.

63.**Laboratorio Espectrometría Gamma.** (2013). *Solución acetato de uranilo, MR0001-20130115.* San Pedro : CICANUM.

64. **Quang, N., et al.** (2013). Self-absortion correction in determining the 238U activity of soil samples via 63,3 keV gamma ray using MCNP5 code. *Applied Radiation and Isotopes.* Vol. 71.

65. **Irvin, J. y Quickenden, T.** (1983). Linear least squares treatment when there are errors in both x and y. *J. Chem. Educ.* N° 9, Vol. 60.

66. **Danzer, K., Currie, L. et al.** (1998). Guidelines for calibration in analytical chemistry. *Pure & Appl. Chem.* N° 4, Vol. 70.

67. **Laboratorio de Espectrometría Gamma.** (2013). *Roca de U disuelta (Universidad de El Salvador), 111130.* San Pedro : CICANUM.

68. **Ebaid, Y.** (2010). Use of gamma- ray spectroemtry for uranium isotopic analysis in environmental samples. *Romanian Journal of Physics.* Vol. 55.

69. **Thompson, M.** (2005). The zL- score- combining your proficiency test results with your own fitness- for-purpose criterion. *Analytical Methods Committee.* N° 2

70. **Donnan, M. y Dukes, E.** (1964).Carrier Technique for Quantitative Electrodeposition of Actinides. *Anal. Chem.* N° 2, Vol. 36.

71. **Bureau International des Poids et Measures.** (2008). *Evaluation of measurement data- Guide to the expression of uncertainty in measurements.* BIPM. JCGM 100:2008.

72. **Bureau International des Poids et Measures.** (2008). *Evaluation of measurement data- Supplement 1 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement"- Propagation of distributions using a Monte Carlo method.* BIPM. JCGM 101:2008.

73. **Sigma- Aldrich Co. LLC.** (2012). Sigma- Aldrich. En línea. Citado el: 15 de 07 de 2013. http://www.sigmaaldrich.com/us-export.html.

ANEXO I. Procedimiento experimental

Coprecipitación del uranio con hidróxido de hierro (II)

1- Mida muestras de 500 mL y transfiéralas a beakers de 1 L. Acidifique cada una con 5 mL de HCl concentrado, coloque una pastilla magnética en el interior y mezcle bien.

2- Si tiene indicios de que el valor de pH es mayor a 1, agregue HCl concentrado hasta alcanzar este valor.

3- Agregue la cantidad idónea de trazador a la muestra volumétrica.

4- Si la muestra es una muestra de mar debe dejarse en ebullición durante 5 minutos. Realice un chequeo del pH y si el valor de pH es mayor que 1, añada HCl concentrado hasta lograr el valor deseado.

5- Añada 500 mg de $NaHSO_3$ y 2 mL de disolución de acarreo de $FeCl_3$. Cubra la muestra con un vidrio de reloj y caliente hasta ebullición durante 10 minutos.

6- Agregue disolución concentrada de NH_4OH con sin quitar el vidrio de reloj hasta que se forme una turbidez persistente en la disolución. Agregue un exceso de 10 mL. Permita la ebullición de la muestra durante otros 10 minutos.

7- Agregue 1 mL de NH_4OH concentrado. Continúe la agitación de la muestra sin calentar durante 30 minutos.

8- Permita al precipitado negro asentarse, colocando el beaker en un ángulo de 45° hasta que sea posible decantar sin perder precipitado.

9- Elimine el líquido supernatante por decantación casi por completo pero sin arriesgar la integridad del precipitado formado. Puede centrifugar de ser necesario.

10- Disuelva el precipitado con una mínima cantidad de HCl concentrado y agregue un volumen extra de HCl concentrado tal que se lleve al doble del volumen agregado, y diluya hasta aproximadamente 50 mL con HCl 8 mol/L.

Presencia de sólidos insolubles

1- Si el precipitado no se disuelve en HCl, evapore a sequedad, caliente hasta 450 °C por unas horas. Transfiera el residuo a un beaker de 250 mL de Teflón y agregue 60 mL de HNO_3 concentrado y 30 mL de HF concentrado.

2- Agite y caliente en una plantilla con agitador magnético por cerca de 2 horas a una temperatura cercana a la ebullición. Si el volumen disminuye a menos de 25 mL, permita enfriar y añada volumen igual de HNO_3 concentrado y de HF concentrado.

3- Retire la muestra de la plantilla y permita enfriar hasta unos 40 °C. Agregue 20 mL de HCl concentrado y lentamente lleve la muestra a sequedad en la plantilla. En el momento en que se seque retire el calentamiento. Permita enfriar hasta temperatura ambiente y agregue 50 mL de HCl 8 mol/L y ebulla por pocos minutos.

4- Filtre a través de un filtro de papel sin cenizas de mediana porosidad. Lave el papel con 10 mL de HCl 8 mol/L, combinando los lavados con el filtrado. Tome esta disolución para el análisis.

Separación por extracción aniónica

1- Prepare la columna tapando con algodón modificado o con fibra de vidrio y rellene posteriormente la columna con 16 mL de resina fuertemente básica en forma de cloruro con capacidad de retención de 1,3 mmol/mL y permitiendo fluir al menos 2 veces el volumen de la resina. El flujo máximo debe ser de unos 2 mL/min.

2- Transfiera la muestra a la columna y permita que fluya casi en su totalidad.

3- Agregue 6 veces el volumen de columna (100 mL) de mezcla preparada instantáneamente de HCl 8 mol/L- HI concentrado en una proporción 9 a 1 y en ese mismo orden de mezcla. Permita fluir hasta casi en su totalidad.

3- Lave la columna con 2 veces el volumen de columna (32 mL) adicionales de HCl 8 mol/L y permita fluir hasta poco volumen restante.

4- Coloque un beaker de 250 mL de vidrio bajo la columna y eluya el uranio con un volumen de 6 veces el volumen de columna (100 mL) de HCl 0,1 mol/L.

5- Evapore la muestra hasta cerca de 20 mL para concentrar la muestra y agregue gota a gota y con cuidado 5 mL de HNO_3 de concentrado para eliminar el I^- presente. Evapore la muestra casi a sequedad.

Regeneración de la resina

1- Lave la columna con 3 veces el volumen (50 mL) de columna de disolución de $NaHSO_3$ al 1 % en HCl 6 mol/L.
2- Lave la columna con 6 veces el volumen (100 mL) de columna de disolución de HCl 6 mol/L.
3- Lave la columna con tres veces el volumen (50 mL) de columna de agua nanopura.
4- Termine la regeneración con 6 veces el volumen (100 mL) de columna de HCl 8 mol/L.

Electropulido

1- Realice el pulido químico del disco con disolución de 2 g de $Na_2Cr_2O_7$ en 100 mL de HNO_3 4 mol/L por 10 minutos y en caliente.
2- Pula mecánicamente iniciando con papel lija grueso y continuando hasta un papel fino.
3- Lave el disco con un desengrasante y posteriormente con agua desionizada en abundancia.
4- Ensamble el sistema de celda con el disco conectado al polo positivo (como ánodo), añada 20 mL de disolución de electropulido y el electrodo de platino al polo negativo. Se conduce una electrólisis con el disco configurado como ánodo durante 7 minutos a 1,2 A y con una distancia de electrodos de 12 mm.
5- Lave el disco con abundante agua desionizada y guárdelo hasta su uso en agua desionizada.

Electrodeposición

1- Agregue 2 mL de disolución al 5 % de $NaHSO_4{\cdot}H_2O$ en H_2SO_4 9 mol/L a la muestra.
2- Añada 5 mL de HNO_3 concentrado, mezcle bien y evapore a sequedad, pero no cocine.
3- Disuelva la muestra en 5 mL del electrolito y caliente para acelerar el proceso de disolución.

4- Prepare un blanco utilizando 5 mL de electrolito con 5 gotas de amarillo de metanilo. Si el color es amarillo añada gota a gota H_2SO_4 1,8 mol/L (1+9) o si es rosado, agregue gota a gota NH_4OH concentrado hasta obtener un anaranjado tenue.

5- Añada de 5 gotas de disolución indicadora de amarillo de metanilo a la celda de electrodeposición ensamblada.

6- Transfiera la disolución a la celda usando de 5 mL a 10 mL adicionales de electrolito en pequeños incrementos para limpiar el contenedor de la muestra. Lleve la muestra al color anaranjado del indicador siguiendo los pasos del numeral 4.

6- Coloque el ánodo de platino en la disolución de modo que se encuentre a 10 mm arriba del cátodo de acero inoxidable, a la altura del borde de tapa de la celda.

7- Conecte el cátodo al polo negativo y el ánodo al positivo. Encienda la fuente y ajústela para brindar una fuente de 1,2 A. Continúe la electrodeposición durante una hora.

8- Añada 1,1 mL de NH_4OH concentrado y continúe la electrodeposición por 1 minuto y con movimiento de vaivén del ánodo.

9- Remueva el ánodo de la celda y luego apague el sistema.

10- Descarte la disolución de la celda y lave el disco dos o tres veces con NH_4OH 0,15 mol/L (1+99).

11- Desarme la celda y lave el disco con etanol neutro. Toque un borde del disco con un tejido absorbente para eliminar el exceso de etanol.

12- Seque el disco sobre plantilla sin cocinar y rotúlelo para el conteo en el espectrómetro.

ANEXO II. Muestra de la estimación de la incertidumbre

Para la estimación de la incertidumbre se utilizó el método de cálculo propuesto por el BIPM en la "Guía para la Estimación de la Incertidumbre de la Medición" GUM. Los modelos matemáticos estimados son lineales y constituyen funciones continuas permitiendo asumir el Teorema del Límite Central para la combinación de desviaciones estándar para la estimación de incertidumbres [71].

El caso general de funciones descritas por el modelo:

$$y = c_1 x_1^{p_1} + c_2 x_2^{p_2} + \cdots + c_n x_n^{p_n} \tag{27}$$

donde:

y es el mensurando a calcular;

x corresponde a las variables dependientes (que pueden ser funciones) y;

c y p son números reales cualquiera.

Para la estimación de la incertidumbre del modelo de la ecuación (27), se utiliza la ecuación (28):

$$u_y^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(c_i p_i x_i^{p_i - 1}\right)^2 u_{xi}^2 \tag{28}$$

donde:

u_y^2 es la varianza estándar asociada a la estimación del mensurando y;

u_{xi}^2 es la varianza estándar asociada a la estimación de cada una de las variables de entrada.

En la ecuación (28), el primer factor entre paréntesis elevado al cuadrado, corresponde a la derivada parcial de la función del mensurando con respecto a cada variable de entrada. El algoritmo aplica para todas las adiciones

El caso general de las funciones con la forma de la ecuación (29)

$$y = c\, x_1^{p_1} \cdot x_2^{p_2} \cdot \cdots x_n^{p_n} \tag{29}$$

La estimación de la incertidumbre asociada al cálculo del mensurando, sigue la forma de la ecuación (30), algoritmo conocido como estimación de incertidumbres relativas:

$$\left(\frac{u_y}{y}\right)^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{p_i u_{xi}}{x_i}\right)^2 \tag{30}$$

Se muestran algunos de los resultados obtenidos de realizar la combinación de incertidumbres, como muestra de la estimación de la incertidumbre

Cuadro XXIV. Resultados de la estimación de la incertidumbre asociada al cálculo de la actividad de un patrón de U-238 según la ecuación (22).

Magnitud	Valor de la magnitud	Incertidumbre estándar	Incertidumbre relativa cuadrada	Porcentaje de aporte a la incertidumbre (%)
Tasa de conteo (s^{-1})	0,0304	0,0014	0,0020	6,9
Eficiencia total	0,0503	0,0083	0,027	93,1
Actividad (Bq)	0,604	0,10	0,029	100,0

Cuadro XXV. Resultados de la estimación de la incertidumbre asociada al cálculo de la actividad específica de la disolución mineral de uranio.

Magnitud	Valor de la magnitud	Incertidumbre estándar	Incertidumbre relativa cuadrada	Porcentaje de aporte a la incertidumbre (%)
Actividad (Bq)	0,593	0,104	0,031	100,0
Volumen de dilución (L)	50×10^{-6}	55×10^{-9}	0,0000012	0,00
Actividad específica (Bq/L)	11856	2086	0,031	100,0

Cuadro XXVI. Estimación de la incertidumbre de la actividad específica de una muestra mineral de uranio en el isótopo U-235, utilizando estándar interno según la ecuación (24).

Magnitud	Valor de la magnitud	Incertidumbre estándar	Incertidumbre relativa cuadrada	Porcentaje de aporte a la incertidumbre (%)
Tasa U-238 (s^{-1})	0,03027	0,00097	0,00103	0,8
Tasa U-235 (s^{-1})	0,00108	0,00033	0,0954	74,9
Actividad U-238 (Bq)	0,593	0,104	0,0309	24,3
Vol alícuota (L)	50×10^{-6}	55×10^{-9}	0,0000012	0,0
Actividad específica (Bq/L)	424	151	0,12733976	100,0

Cuadro XXVII. Estimación de la incertidumbre estándar asociada a la estimación del rendimiento químico del procedimiento, según la ecuación (17).

Magnitud	Valor de la magnitud	Incertidumbre estándar	Incertidumbre relativa cuadrada	Porcentaje de aporte a la incertidumbre (%)
Eficiencia total promedio	0,0450	0,0092	0,0416	87,9
Eficiencia conteo	0,141	0,011	0,00570	12,1
Eficiencia química	0,0318	0,069	0,0472	100,0

ANEXO III. Desglose del análisis de costos por reactivos y eficiencia del procedimiento

Cuadro XXVIII. Lista de reactivos consumidos y ponderación para la estimación del costo final del análisis.

Sustancia y unidad	Cantidad de unidad comercializada	Precio unidad (USD)	Consumo de unidad por muestra	Gasto de unidad por muestra	Costo por muestra (USD)
Acero (g)	1	1	1,25	1	1,00
HCl (mL)	2500	101	205	3	19,88
NH_4OH (mL)	2500	97,9	50	1,05	1,64
HI (mL)	500	293,25	10	1	4,69
EtOH (mL)	1000	119,6	10	1	0,96
HNO_3 (mL)	2500	96,9	26,25	0,8	0,65
H_2SO_4 (mL)	2500	102,5	17	1	0,56
$(NH_4)_2SO_4$ (g)	500	37,8	2,64	1	0,16
H_3PO_4 (mL)	2500	151,23	9	1	0,44
$NaHSO_3$ (g)	500	64,4	0,5	1	0,05
Dowex (g)	100	95,1	10	0,01	0,08
Alambre Pt (cm)	20	875,4	20	0,001	0,70
$Na_2Cr_2O_7$ (g)	100	65,21	0,5	0,1	0,03
$NaHSO_4$ (g)	1000	41,6	0,088	1	0,00
$FeCl_3$ (g)	500	89,4	0,04	1	0,01
Azul timol (g)	5	24,6	0,01	0,001	0,00
Acetato uranilo (g)	25	155	0,5	0,02	0,05
			Costo parcial (USD)		30,89
			Costo por ineficiencia (USD)		21,00
			TOTAL		51,89

ANEXO IV. Imágenes de espectro de Fluorescencia de Rayos X y de microscopia

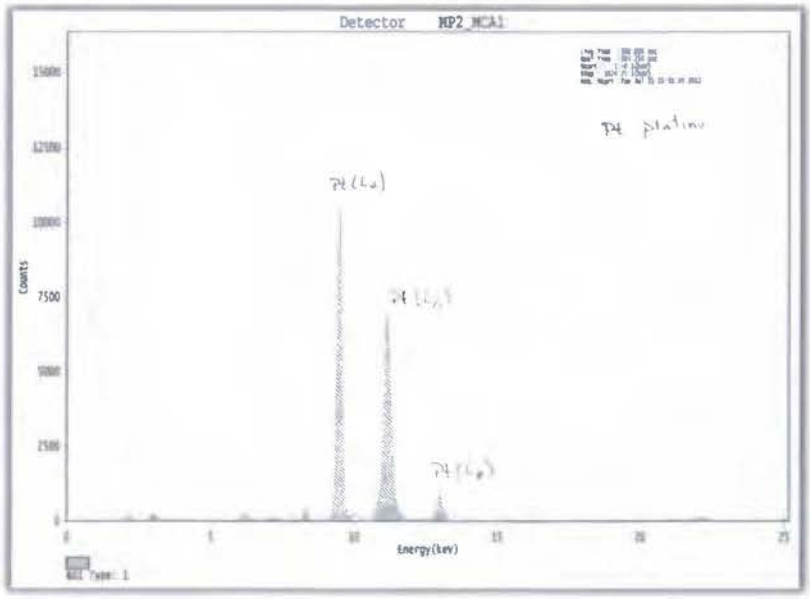


Figura 30. Espectro de fluorescencia de rayos X de un alambre metálico, realizado para la identificación de los componentes metálicos. El alambre es de platino y se utilizó en la confección del ánodo de la celda de electrodeposición utilizado en la validación del método de medición de isótopos de uranio. El espectro fue medido en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del CICANUM.

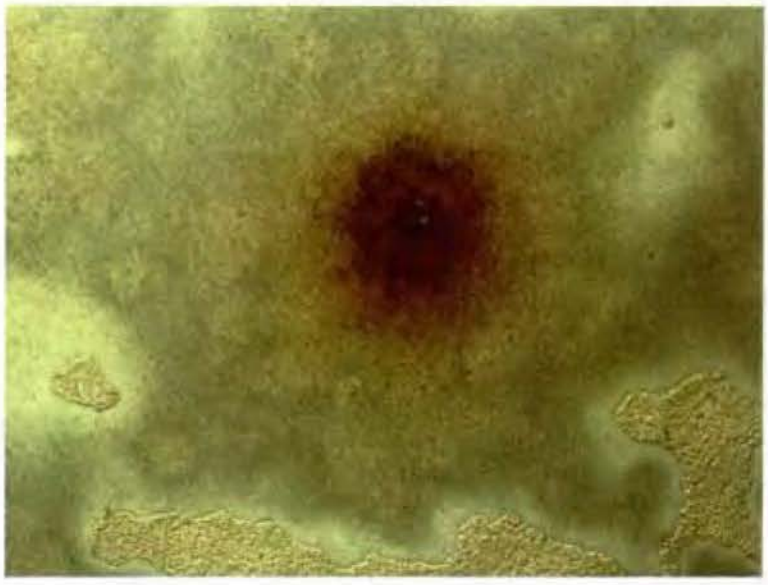


Figura 31. Vista de una electrodeposición de uranio magnificada con un objetivo de 5x. Se evidencia presencia de coloración rojiza y sectores oscuros en forma de parches. La superficie electrodepositada no es homogénea.

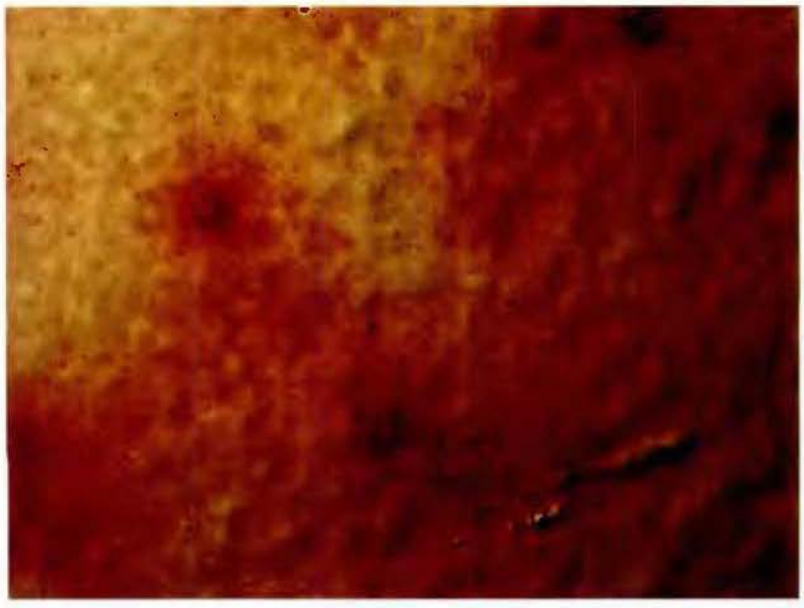


Figura 32. Vista de una electrodeposición de uranio magnificada con un objetivo de 20x. Se aprecia de mejor manera la superficie rojiza.

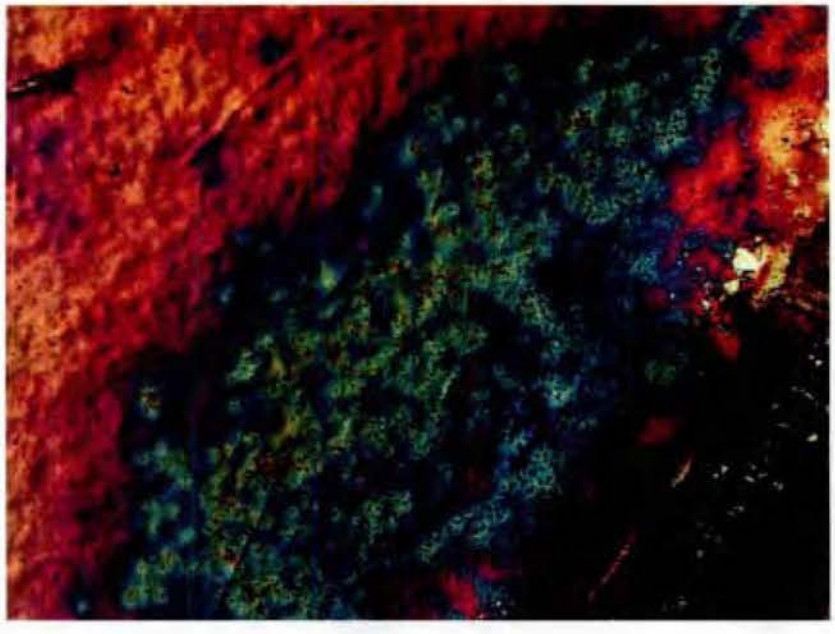


Figura 33. Vista de una electrodeposición de uranio magnificada con un objetivo de 20x. Se aprecian las cercanías de uno de los bordes del disco de acero y diferentes colores en la deposición a causa de residuos de indicador en el disco. Luego de que se lava el disco, los colores desaparecen.

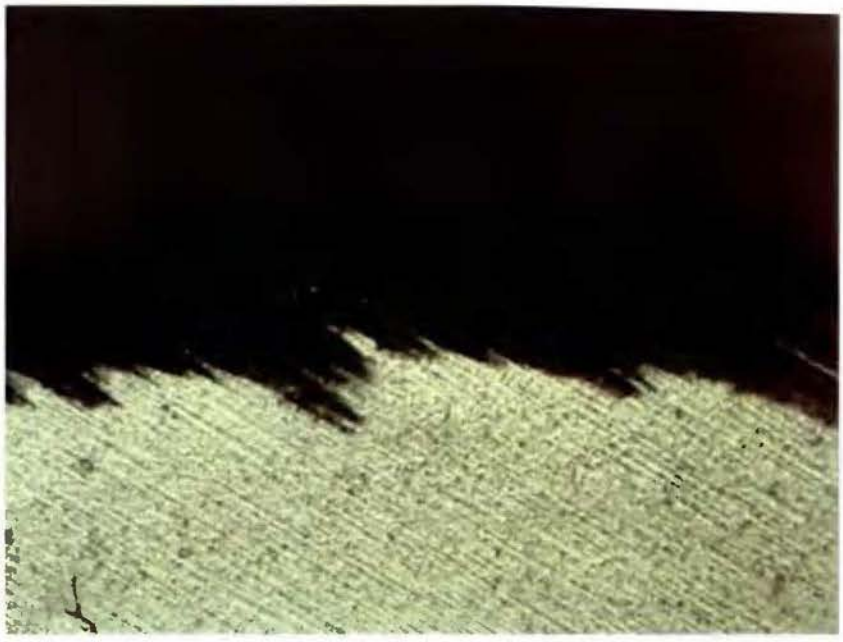
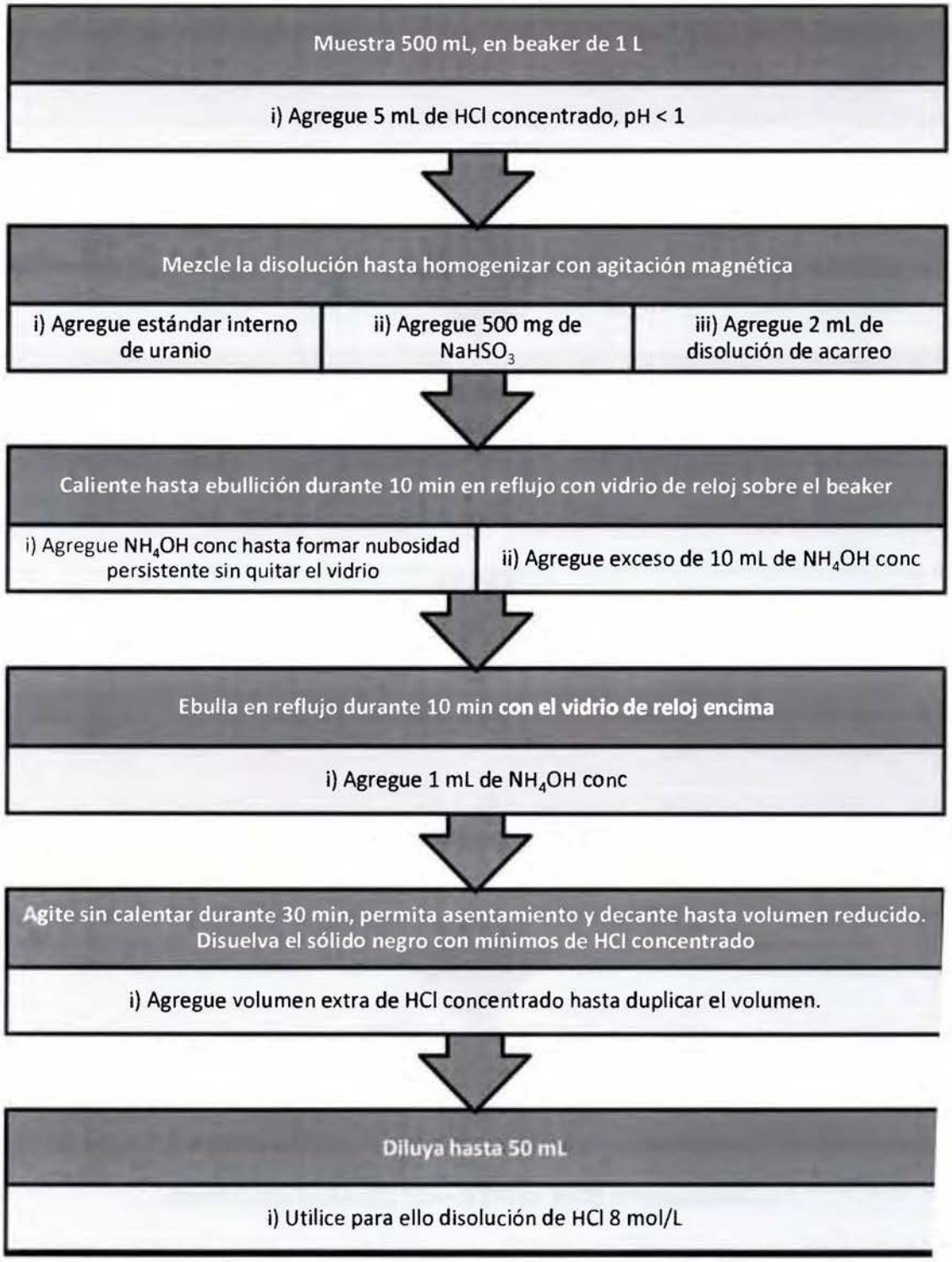


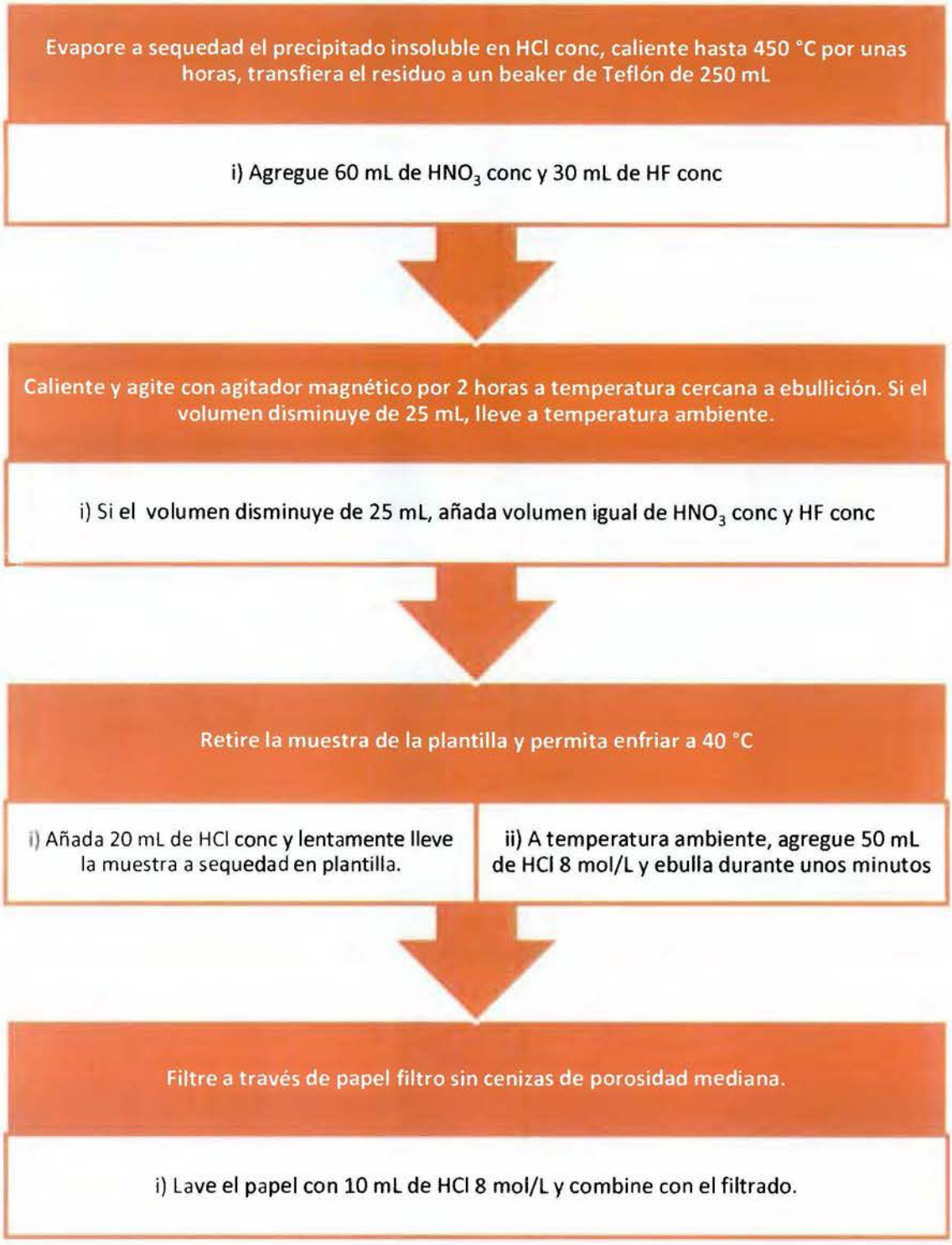
Figura 34. Fotografía de la rebaba de un disco de acero inoxidable con un objetivo de 5x.

ANEXO V. Procedimiento experimental en diagrama e indicaciones para la preparación de disoluciones

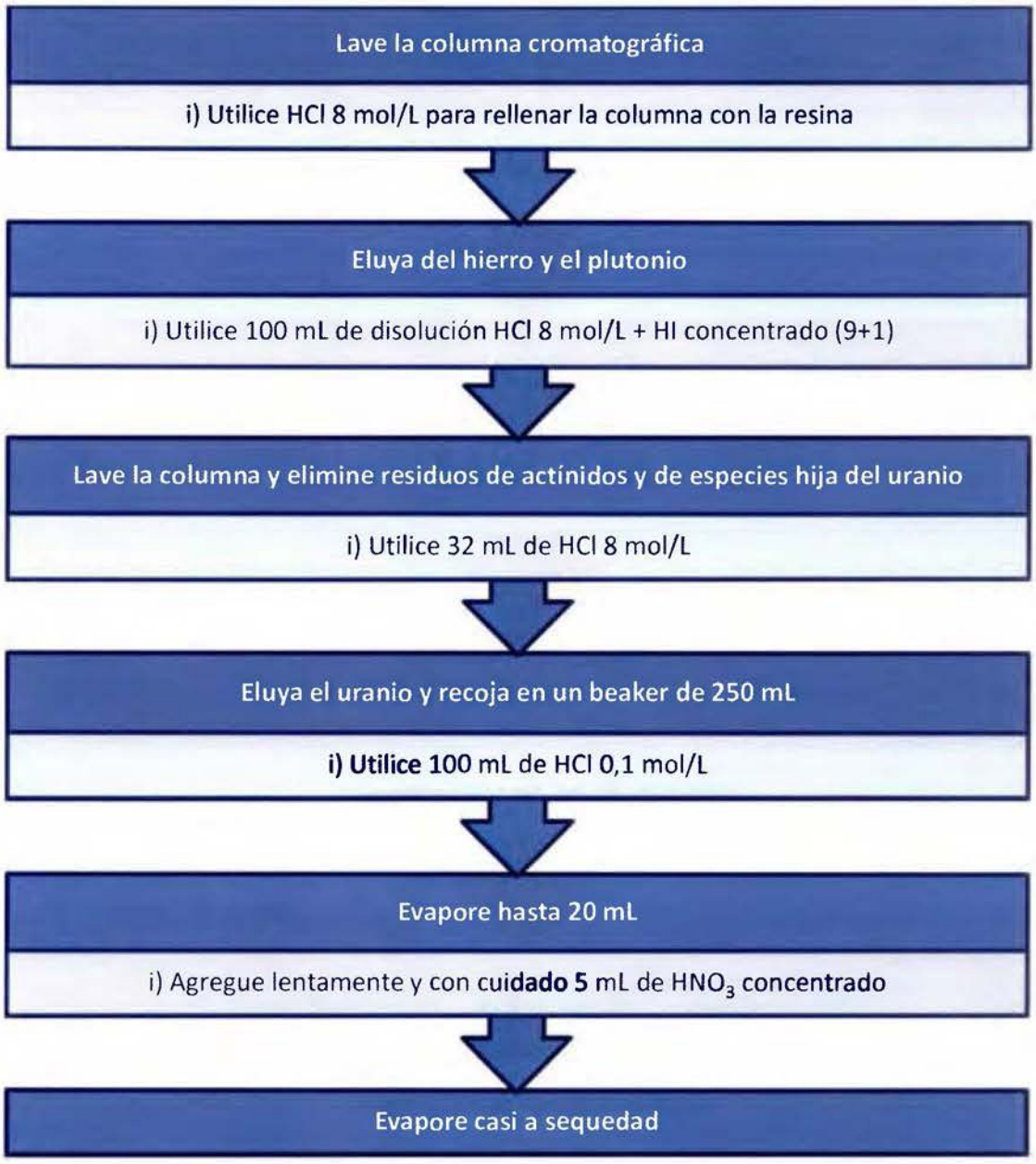
Tratamiento y preparación de muestra líquida con uranio



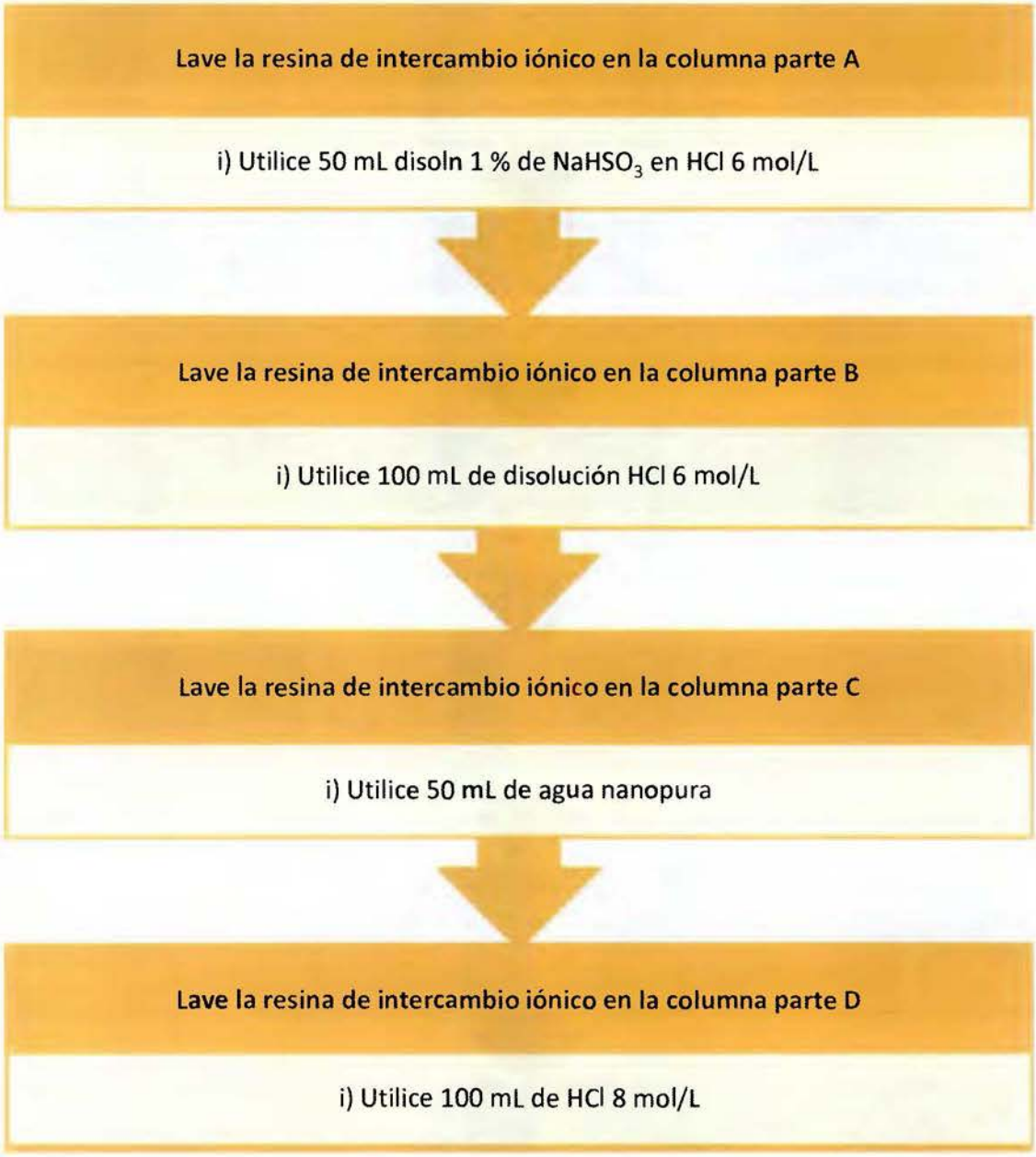
Tratamiento de precipitados insolubles en HCl concentrado



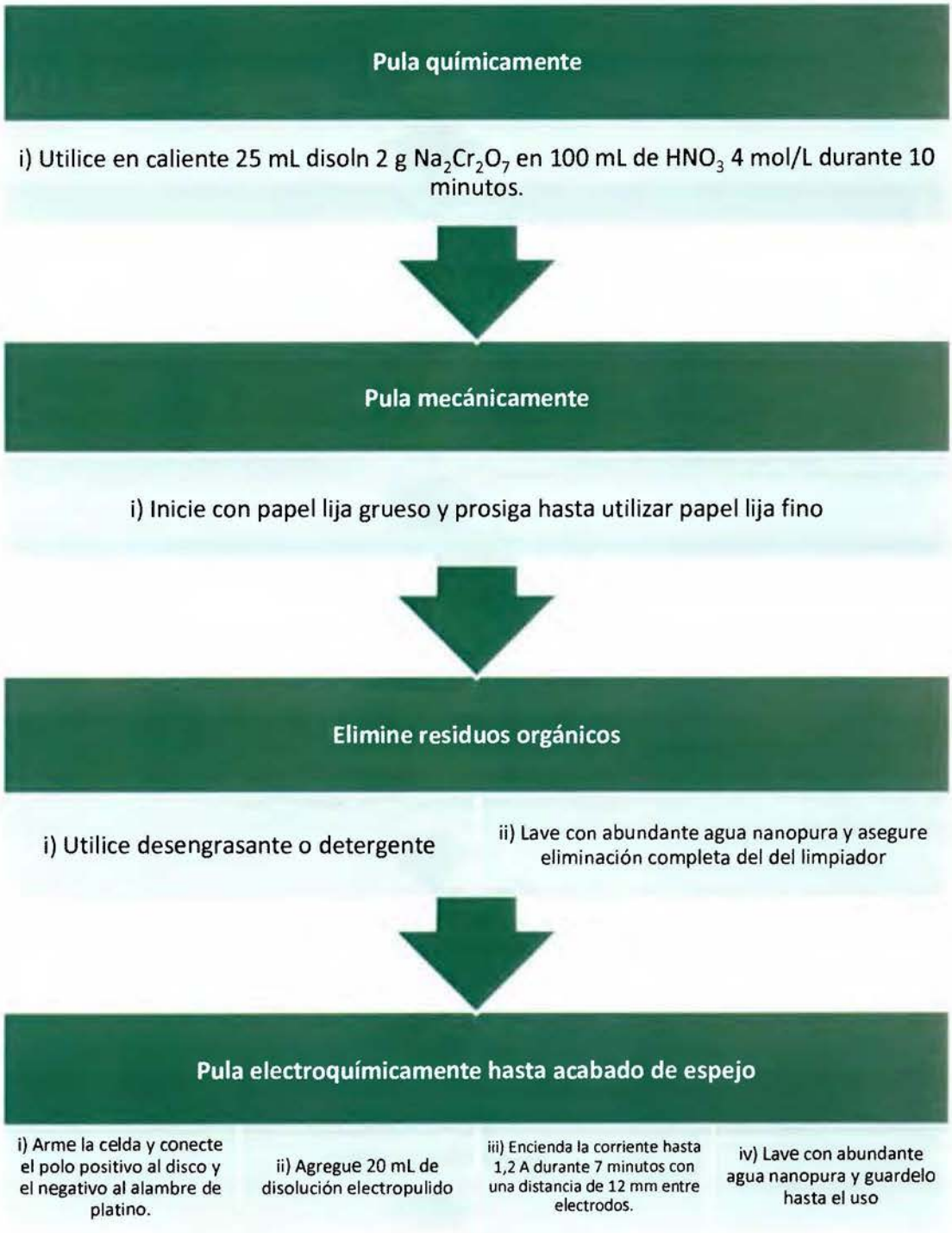
Separación cromatográfica de interferentes y otros actínidos



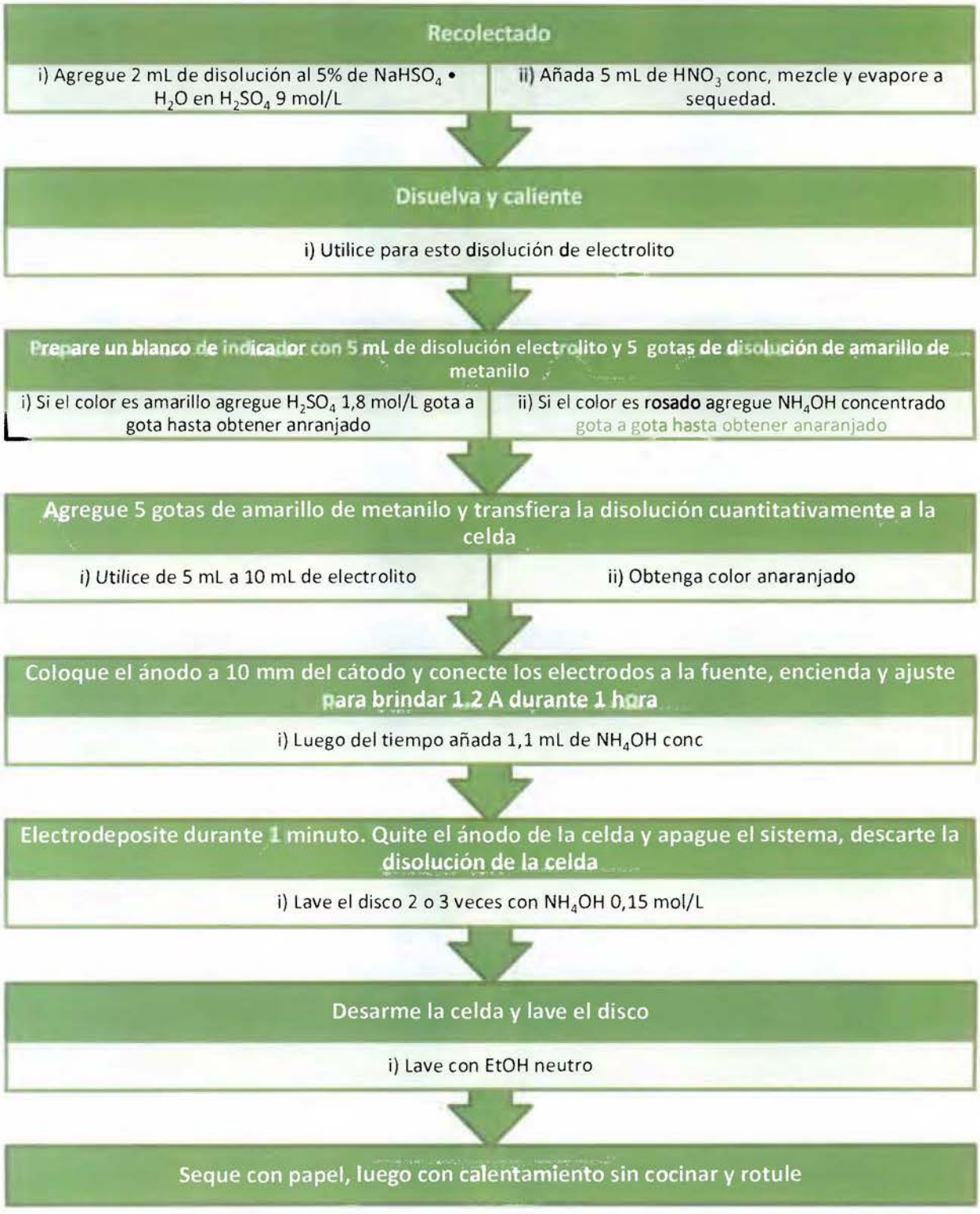
Regeneración de la columna de intercambio iónico



Electropulido de discos de acero inoxidable



Electrodeposición de uranio para análisis por espectrometría alfa



Cuadro XXIX. Datos de concentración de ácidos y bases para preparación de disoluciones

Sustancia	Densidad (g/mL)	Peso molecular (g/mol)	Concentración (mol/L)
HCl 37 %	1,20	36,46	12,0
H_2SO_4 98 %	1,84	98,08	18,0
HNO_3 70 %	1,41	60,01	15,7
NH_3 30 %	0,90	17,00	15,9

Preparación de disoluciones

Disolución de acarreo: Pese 1 g de $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ y disuelva en 25 mL de agua nanopura. Agregue 2 mL de HCl concentrado y diluya hasta 50 mL con agua nanopura agua.

HCl 8 mol/L: Mezcle 300 mL de agua nanopura y lentamente deje escurrir por las paredes HCl concentrado hasta llevar hasta volumen final de 900 mL.

***Disolución de HI:** En una probeta de 100 mL agregue 60 mL de HCl 8 mol/L. Agregue 10 mL de HI concentrado escurriendo por las paredes y complete a un volumen de 100 mL con HCl 8 mol/L.

*Preparar al momento del uso.

HCl 0,1 mol/L: En un recipiente graduado dispense 200 mL de agua nanopura. Añada 2,5 mL de HCl concentrado y complete volumen hasta 300 mL. Este volumen es suficiente para tres determinaciones independientes.

Disolución al 5 % de $NaHSO_4 \cdot H_2O$ en H_2SO_4: Pese 1,25 g de $NaHSO_4 \cdot H_2O$ (o 1,1 g de $NaHSO_4$) y transfiera a beaker de 25 mL. Agregue 10 mL de agua nanopura para disolver la sal y añada lentamente 12,5 mL de H_2SO_4 concentrado. Ajuste volumen final a 25 mL con agua nanopura.

Electrolito: Pese 33 g de $(NH_4)_2SO_4$ y disuelva en 250 mL de agua. Ajuste el pH hasta un valor de 3,5 utilizando adiciones gota a gota de H_2SO_4 concentrado o NH_4OH concentrado.

H_2SO_4 1,8 mol/L: Añada 10 mL de agua nanopura en un beaker de 25 mL. Lentamente añada 2,5 mL de H_2SO_4 concentrado mientras agita. Complete a 25 mL con agua nanopura.

NH_4OH 0,15 mol/L: Diluya 1 mL de NH_4OH concentrado hasta volumen final de 100 mL con agua nanopura.

HNO_3 4 mol/L: Diluya 25 mL de HNO_3 en agua nanopura hasta un volumen final de 100 mL.

Disolución para pulido químico: Disuelva 2 g de $Na_2Cr_2O_7$ en 100 mL de HNO_3 4 mol/L.

Disolución de electropulido: Mezcle en proporciones de volumen de 2: 4,5: 3,5 la siguientes sustancias H_2O (nanopura): H_3PO_4 85 %: H_2SO_4 98 % respectivamente.

Indicador azul de timol 0,01 g/ 100 cm^3: Pese 0,01 g del indicador sólido en un beaker de 50 mL. Agregue 5 mL de etanol para disolver y complete con agua nanopura hasta completar 40 mL. Transfiera a una probeta de 100 mL lavando las paredes del beaker con agua. Si aparece un sólido flotando en la disolución agregue etanol gota a gota hasta completar la disolución del sólido. Agregue un exceso de 5 gotas y complete con agua hasta un volumen de 100 mL. La zona de viraje está entre pH 1,2 y 2,8.

Indicador Amarillo de metanilo 0,01 g/ 100 cm^3: Pese 0,01 g del indicador sólido en un beaker de 50 mL. Agregue agua nanopura hasta completar 40 mL. Transfiera a una probeta de 100 mL lavando las paredes del beaker con agua y complete hasta un volumen de 100 mL. La zona de viraje está entre pH 2,2 y 2,5.

Indicador 2,4- dinitrofenol 0,01 g/ 100 cm^3: Pese 0,01 g del indicador sólido en un beaker de 50 mL. Agregue 5 mL de acetona para disolver y complete con agua nanopura hasta completar 40 mL. Transfiera a una probeta de 100 mL lavando las paredes del beaker con agua. Si aparece un sólido flotando en la disolución agregue acetona gota a gota hasta completar la disolución del sólido. Agregue un exceso de 5 gotas y complete con agua hasta un volumen de 100 mL. La zona de viraje está entre pH 2,0 y 4,5.