

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA



***ESTUDIO DE CONDICIONES PARA UNA ALTA  
EFICIENCIA DE ELECTRODEPOSICION DE  
URANIO-238 EN MUESTRAS DE AMBIENTALES***

INFORME DE SUFICIENCIA  
PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE  
LICENCIADO EN QUIMICA

Presentado por:

**LUIS ANTONIO VELÁSQUEZ ASURZA**

LIMA-PERU  
2009

## INDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

CAPITULO I.- OBJETIVOS

I.1.- Objetivo General

I.2.- Objetivos Específicos

CAPITULO II.- ANTECEDENTES

II.1 RADIATIVIDAD

II.1.1 Concepto

II.1.2. Ley De Decaimiento Radiactivo

II.1.3. Actividad Y Masa

II.2. IMPORTANCIA RADIOSANITARIA: Efectos tóxicos y radiactivos del uranio

II.2.1. En Minería

II.2.2. En Pinturas

II.2.3. En Armamento

II.2.4. En Suelos

II.3. RIESGOS POTENCIALES DE LA RADIACIÓN AL INTERIOR DEL ORGANISMO

II.4. FORMAS DE INGRESO AL ORGANISMO

II.4.1. Inhalación.

II.4.2. Ingestión.

II.4.3. A través de la piel.

II.5. EFECTOS BIOLÓGICOS QUE PRODUCEN LAS RADIACIONES IONIZANTES

II.6. FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA TOXICOLOGÍA DEL URANIO

II.7. PARTÍCULAS ALFA y ESPECTROMETRÍA ALFA

II.7.1.- Las Partículas Alfa

II.7.2.- Espectrometría Alfa

### CAPITULO III. TECNICAS DE ANALISIS INSTRUMENTALES DE URANIO NATURAL

- III.1 Fosforimetría Cinética inducida por Láser
- III.2 Espectrometría de Masas con Plasma de Inducción acoplada
- III.3. Análisis de Uranio Espectrofotometría UV-Visible con Arsenazo III
- III.4 Técnicas Radioquímica para Análisis por Espectrometría Alfa.
  - III.4.1 INTERCAMBIO IÓNICO
  - III.4.2 INSTRUMENTACION ALFA
  - III.4.3. IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA DE ESPECTROMETRÍA ALFA
  - III.4.4. Calibración en Energía y en Eficiencia
    - A.- Calibración en Energía
    - B.- Determinación de la Eficiencia

### CAPITULO IV.- PARTE EXPERIMENTAL:

- IV.1.- MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS.
- IV.2.- Procedimiento Experimental: Evaluación De condiciones para alta Eficiencia de electrodeposición Uranio-238 en Muestras Ambientales

### CAPITULO V.- DATOS EXPERIMENTALES

- V.1.- Determinación de pH Óptimo
- V.2.- Determinación de concentración de ácido oxálico
- V.3.- Determinación de concentración de ácido oxálico
- V.4.- Determinación de la Densidad de Corriente Óptima
- V.5.- Determinación del Tiempo Óptimo
- V.6.- Calibración En Energía

## CAPITULO VI.- CALCULOS Y RESULTADOS.-

- VI.1.- Preparación de la solución de Uranio de 1000Bq.
- VI.2.- Determinación del pH Óptimo
- VI.3.- Determinación de la distancia Óptima:
- VI.4.- Determinación de la Concentración de Ácido Oxálico Óptima
- VI.5.- Determinación de la Densidad de Corriente Óptima:
- VI.6.- Determinación del Tiempo Optima
- VI.7.- Calibración en energía:
- VI.8.- Calculo de la eficiencia física del detector

## CAPITULO VII.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

- VII.1.- Determinación del pH óptimo
- VII.2.- Determinación de la distancia óptima
- VII.3.- Determinación de la Concentración de ácido oxálico óptima
- VII.4.- Determinación de la Densidad de Corriente Óptima
- VII.5.- Determinación del Tiempo Optima:

## CAPITULO VIII: CONCLUSIONES

## CAPITULO IX.-REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS:

### ANEXOS:

- Anexo1: Teoría de la Electrodeposición
- Anexo 2: Manejo del Sistema de Espectrometría Alfa
- Anexo 3.- Descripción del Sistema Espectrometría Alfa.-
- Anexo 4: Evaluación de la Mezcla Extraente.-

## RESUMEN

Para la determinación de Uranio Natural se encuentra una diversidad de técnicas: Colorimétrica, Fosforimetría Cinética inducida por Láser, ICP-Masa, y Espectrometría Alfa. En los laboratorios de Radioquímica Ambiental y Radiometría del Departamento de Control Ambiental de la Dirección General de Seguridad Radiológica (DGSR) del Centro Nuclear Oscar Miró Quesada de la Guerra "RACSO", esta dentro sus objetivos la determinación de Uranio Natural en muestras Ambientales y realizar reportes al Organización Internacional de Energía Atómica (OIEA) para realizarlo adquirió un espectrómetro Alfa y a continuación explorar las condiciones adecuadas de electrodeposición.

Encontrándose condiciones adecuadas de:

- 1.- Distancia Anodo-Catodo.
- 2.- pH de Electrodeposición.
- 3.- Concentración de Acido Oxálico
- 4.- Densidad de Corriente
- 5.- Tempo de electrodeposición.

A los electrodepositos obtenidos se realizaron contajes alfas para evaluar estas condiciones. Para realizar esto en la cámara de medición se genera vacío y se inicia el contaje.

La aplicación posterior a este proceso será realizar las electrodeposiciones a partir de digestados de muestras ambientales y biológicas para estimar la concentración de Uranio estos digestados antes de realizar las electrodeposiciones se tendrán que extraer con TriButil Fosfato(TBP) estudios que se llevaran a cabo en el Departamento de Control Ambiental.

## **INTRODUCCIÓN**

El U-238(1) es un elemento radiactivo natural que emite radiación nuclear en su proceso de desintegración emitiendo básicamente radiación alfa. Este tipo de radiación es detenida sin problema por una hoja de papel ó en el caso del cuerpo por la capa superficial de la piel estas partículas alfa que viajan apenas cuantos centímetros en el aire depositando su energía en su corto, denso y recto recorrido. Su riesgo potencial es cuando ocurre una irradiación interna originado por el depósito de material radiactivo dentro del cuerpo, por medio de inhalación, ingestión ó absorción, representando un peligro pues se produce una exposición continua a la radiación produciéndose una interacción de la radiación con el tejido vivo lo que da inicio a una reacción con la consecuente separación temporal de electrones de los átomos, que produce partículas eléctricamente cargadas; esto es, una ionización que genera energía que es transmitida a la materia. Cualquier célula, viviente puede destruirse por efecto de una dosis de radiación, pero la susceptibilidad y la resistencia no son iguales para todas, aún cuando la dosis no sea letal la radiación puede interferir en ó más funciones de la célula. Entre los principales daños al organismo se pueden citar los: efectos renales, hematológicos como la linfocitopenia, lesiones pulmonares como la insuficiencia respiratoria, fibrosis pulmonar difusa, fibrosis de los nódulos linfáticos, metaplasia celular, y cáncer a los huesos.

Ante esto la Organización Internacional de Energía Atómica (OIEA) ha solicitado al Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) reportes anuales de Uranio-238 (entre otros) en muestras ambientales (suelos y aguas) y biológicas esto ultimo dentro del Arcal LXXVIII: *Armonización de Procedimientos de Dosimetría Interna*, surgiendo la necesidad de implementar un método

radioquímico para la determinación de U-238 y luego su validación para asegurar la calidad de los resultados analíticos obtenidos. El procedimiento experimental propuesto consta de:

- 1.- Digestión acida de la muestra,
- 2.- Extracción con solventes orgánicos (Tributil-Fosfato y Tolueno),
- 3.- Electrodeposición del uranio y
- 4.- Contaje por espectrometría alfa,

El cual es un método efectivo (pruebas con materiales de referencia), rápido y económico (confiable) para la determinación de U-238 en muestras de suelo y se puede aplicar en los laboratorios de Radioquímica Ambiental y Radiometría del Departamento de Control Ambiental de la Dirección General de Seguridad Radiológica (DGSR) (2) del Centro Nuclear Oscar Miró Quesada de la Guerra "RACSO", complejo científico tecnológico del Instituto Peruano de Energía Nuclear dedicado a la investigación y desarrollo de la energía nuclear con fines pacíficos.

Este complejo cuenta entre sus instalaciones más relevantes al reactor nuclear de investigación de 10 megawatts térmicos de potencia (RP-10) y a la Planta de Producción de Radioisótopos (PPR) encargada de la producción de radioisótopos para diagnóstico y tratamiento médico.(IPEN, 1999).

(8: *Gonzáles, S.; Osorio, J.; López, E.; Martínez, J. & Jara, R. 1999. Informe Radiológico Ambiental 1994-1998. Instituto Peruano de Energía Nuclear. Lima-Perú.*)

(14: *Actualidad Institucional: Instituto Peruano de Energía Nuclear. Septiembre(1999).*)

## **CAPITULO I.- OBJETIVOS**

### **I.1.- OBJETIVO GENERAL**

Estudio de condiciones adecuadas para la electrodeposición de Uranio-238 en muestras ambientales y biológicas.

### **I.2.- OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- ❖ Evaluar los parámetros de Trabajo óptimos para una obtener alta eficiencia en la electrodeposición del Radionúclido U-238.
- ❖ Formación de un criterio para la suma de cuentas de los picos espectrales ancho total (FWTM) del área de estudio o región de observación de interés (ROI) obtenidos del Uranio-238.
- ❖ Familiarizarse con los conceptos Radioquímicos y Con el Manejo del Sistema de Espectrometría Alfa para la Determinación de Uranio-238.
- ❖ Iniciar el estudio para evaluar la mejor mezcla de extracción (Tributil Fosfato/Tolueno) para obtener una alta eficiencia de recuperación del Uranio.

## CAPITULO II.- ANTECEDENTES

### II.1 RADIATIVIDAD

**II.1.1 Concepto.-** Propiedad que tienen ciertos elementos inestables de emitir espontáneamente partículas o radiación por desintegración del núcleo atómico. El fenómeno fue descubierto en 1896 por el francés Antoine Henri Becquerel, que lo observó en el uranio contenido en una sustancia llamada Sulfato Uranilopotásico.

El nombre se lo dio Marie Curie quién con su esposo Pierre prosiguió las investigaciones de Becquerel y descubrió nuevos elementos radiactivos como: el torio, el polonio, y el radio. Rutherford descubrió que la radiación de los cuerpos radiactivos es de tres clases, alfa, beta y gamma.

Las partículas alfa son núcleos de Helio con carga positiva, de velocidad relativamente baja y menor poder de penetración que las otras radiaciones; un campo magnético las desvía ligeramente. Las partículas beta son electrones con carga negativa, más veloces que las alfa, y frecuentemente desviadas por un campo magnético. Los rayos gamma son los de más alta penetración, energía y velocidad (está es casi igual a la de la luz), no se desvían en un campo magnético; y son los más peligrosos para el hombre.

Es de interés la penetración de la radiación en la materia por dos motivos; primero porque cuando la radiación es frenada se produce una conversión de la energía de la radiación en energía térmica y, segundo porque la radiación es dañina para los sistemas biológicos y es necesario conocer como protegerlos de las fuentes de radiación.

(3: KAPLAN IRVING *Física Nuclear. Tercera edición, Editorial: Adison-Wesley, Publishing Company. España-1970*).

**II.1.2. LEY DE DECAIMIENTO RADIOACTIVO**

La actividad de un radionucleído disminuye con el tiempo según la fórmula:

$$A(dt) = A_0 e^{-\lambda dt} \dots\dots\dots(ec. 1)$$

Siendo  $A_0$  la actividad inicial (referencia),  $A(dt)$  la actividad luego de un intervalo de tiempo ( $dt$ ). Y,  $\lambda$ : donde la constante de decaimiento ( $S^{-1}$ ) es la probabilidad para que un núcleo decaiga en una unidad de tiempo.

Las magnitudes que caracterizan un radionucleído son:

El periodo de semidesintegración,  $T_{1/2}$ , que es igual al intervalo de tiempo transcurrido para que la actividad decaiga a la mitad del valor inicial:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} \dots\dots\dots(ec. 2)$$

La vida media,  $t$  que es el recíproco de la constante de decaimiento, igual al intervalo de tiempo para que la actividad decaiga en  $(1/e) = 0,368$  del valor inicial.

Actividad.- Es el valor esperado de las transformaciones nucleares espontáneas ( $\Delta N$ ) a partir de un estado determinado de energía en el intervalo de tiempo ( $\Delta t$ ); también se le conoce como velocidad de desintegración y se puede calcular mediante la fórmula:

$$A = \frac{-\lambda dN}{dt} \dots\dots\dots(ec.3)$$

La unidad de actividad en el sistema internacional es el  $S^{-1}$ , que recibe el nombre de Becquerel (Bq). Otra unidad utilizada es el curie (Ci), donde:  $1Ci = 3,7E10$  Bq. La actividad de una muestra radiactiva es proporcional al número de nucleidos radiactivos ( $N$ ) presentes en la muestra. Es decir  $A = \lambda N$  donde la constante de decaimiento  $\lambda$  ( $S^{-1}$ ) es la probabilidad para que un núcleo decaiga en una unidad de tiempo.

**II.1.3. ACTIVIDAD Y MASA.-**

La actividad de una muestra radiactiva es proporcional al número de núcleos presentes ( $A = \lambda N$ ) por lo tanto la masa de la sustancia radiactiva también lo es. En efecto si se escribe la masa en términos del número de átomos resulta:

$$M = N \frac{P_A}{N_A} \dots\dots\dots(ec.4)$$

Donde  $P_A$  es el peso atómico del radionucleído y  $N_A$  es el número de avogadro.

Y así se puede relacionar directamente la actividad con la masa:

$$A = \lambda N = \lambda M \frac{N_A}{P_A} \rightarrow M = \left(\frac{A}{\lambda}\right)\left(\frac{P_A}{N_A}\right) \dots\dots\dots(ec.5)$$

Esta ecuación se refiere a la masa correspondiente a los núcleos que no se han desintegrado de la sustancia radioactiva bajo estudio.

(9: Dr. A. Tanarro: "Instrumentación Nuclear". Editorial JEN. Madrid. )

## **II.2. IMPORTANCIA RADIOSANITARIA: Efectos tóxicos y radiactivos**

**del uranio .-** Para conocer los efectos nocivos del uranio, es necesario abordar el tema desde dos puntos de vista: la toxicidad propia de sus efectos químicos, y su carácter radiactivo. Esto último por ser un elemento radiactivo natural que emite radiación nuclear de forma espontánea.

**II.2.1. EN MINERIA.-** El hecho de que la radiación de los minerales de uranio produzca cáncer se demostró, cuando se estudió la incidencia de cáncer de pulmón entre la población minera de Scheeberg y Joachimsthal, en Austria.

La historia del denominado "mal de las montañas" de las minas austríacas se remonta al siglo XVI; pero fue hasta finales del siglo XIX cuando se reconoció que dicha enfermedad era cáncer de pulmón. Hoy se sabe, con toda certeza, que el cáncer de pulmón se produjo como una consecuencia de la inhalación de uranio.

Debido a la escasa ventilación y a la elevada concentración de uranio (y por tanto de radio-226 y radón-222, ambos descendientes del uranio-238), se identificaron elevadas tasas de radiactividad. Se encontró, además, que el periodo de incubación del cáncer de pulmón es de 20 años.

La incidencia entre los mineros de esa enfermedad mortal fue cincuenta veces superior a la media de la población en aquel tiempo.

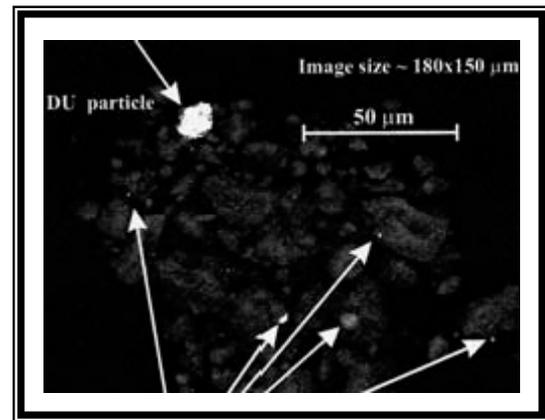
**II.2.2. EN PINTURAS.-** Otro episodio se refiere a los trabajadores que se dedicaban a coloración de vidrios y cerámicas, que pintaban diales, para relojes luminiscentes, con pintura que contenía sales de radio.

Era práctica usual comenzar la tarea humedeciendo el pincel con los labios; de esta manera, algo de radio era absorbido y al cabo de unos años, muchos de esos trabajadores eran víctimas de anemia y hemorragias, y otros contraían cáncer en los huesos (Organización Panamericana de Salud, 1987).

**II.2.3. EN ARMAMENTO.-** aquí se utiliza el “uranio empobrecido” tanto para blindajes como para proyectiles(Figura 1), en este último casos como elemento "perforador “, debido a su elevada densidad (casi el doble de la del plomo), y su ductilidad. El “uranio empobrecido” en principio es un producto sólido de desecho que resulta del proceso de enriquecimiento del uranio natural. Mediante el enriquecimiento se elabora el uranio enriquecido que es el material "combustible" más habitualmente utilizado en las centrales nucleares. Cuando un proyectil hace explosión y el metal se pulveriza el polvo se incendia espontáneamente y crea un aerosol de uranio que se esparce sobre cientos de metros contaminando cuerpos de los soldados y de las poblaciones, según el viento y las condiciones atmosféricas tal como se observa en la Figura 2. El suelo y las aguas se contaminan más o menos según el número de proyectiles disparados. "Las partículas, cien veces más pequeñas que un grano de arena, pueden ser inhaladas por los seres humanos". En función de la temperatura alcanzada por el metal, se producen dos tipos de polvo: "Uno es soluble en la sangre y en los humores corporales, donde actúa como un temible veneno. El otro, calentado a temperaturas superiores, es insoluble, se fija en el cuerpo y emite radioactividad durante años".



**Figura1:** Municiones de UE utilizadas durante el conflicto de Kosovo.  
Foto: A. Bleise/OIEA.



**Figura2:**Imágenes de partículas de UE (puntos claros) obtenidas con un microscopio electrónico de barrido equipado con un detector de fluorescencia X dispersiva de energía.  
Foto: P. Danesi/OIEA.

**II.2.4. EN SUELOS.-** Al utilizar fertilizantes un componente de estos es el fosfato tricalcico y sus yacimientos contienen uranio en proporciones que en algunos casos sobrepasan los 200ppm, así ocurre con los fosfatos marroquíes, del antiguo Sahara español y de Florida en Estados Unidos y de ellos se puede extraer el uranio como subproducto.

Así sucede que la utilización de fertilizantes dispersa por los suelos agrícolas una pequeña cantidad de sustancias radiactivas.

En las plantas tiene el efecto de cambio en la permeabilidad de la membrana celular.

(5: León Garzón Ruiperez. "RADIATIVIDAD

### **II.3. RIESGOS POTENCIALES DE LA RADIACIÓN AL INTERIOR DEL ORGANISMO.-**

El riesgo creado por un elemento radiactivo dentro del cuerpo depende de:

- a) la cantidad de elemento en el órgano;
- b) la energía de la radiación emitida;
- c) la eficacia biológica relativa de la radiación;
- d) la uniformidad de la distribución dentro del órgano afectado;
- e) el tamaño e importancia del órgano, y
- f) la vida media efectiva del elemento radiactivo, que representa una medida del decrecimiento de la radiactividad dentro del tejido, y se determina al combinar la vida media radiológica (tal como se definió antes) y la vida media biológica (eliminación del cuerpo).

Los riñones son órganos críticos, pues en ellos el uranio soluble presenta una vida media efectiva de 15 días. La carga total permisible del organismo para los riñones es de 500 milicurios (un curie es la radiación equivalente a 1g de radio puro; es decir, 37 mil millones de desintegraciones por segundo), cantidad relativamente grande de uranio natural (cerca de 40mg). No es fácil que una persona pueda ingerir tanto material, y en caso de ser así, probablemente los efectos tóxicos de la sustancia química precederían a los efectos de la radiación. Sin embargo, el uranio fijo en los huesos da lugar a la formación de radio-226, como parte de su familia radiactiva, y la vida media efectiva en los huesos de éste es aproximadamente de 44 años. El radio, por ser miembro del grupo de los metales alcalinotérreos, tiene un comportamiento químico similar al calcio, lo que facilita su fijación en los huesos y presenta, por lo tanto, un riesgo de radiación interna muy serio. La máxima cantidad permisible para los huesos es de 100 millonésimas de gramo de radio.

## II.4. FORMAS DE INGRESO AL ORGANISMO

**II.4.1. Inhalación.** La inhalación de aerosoles radiactivos es una de las formas principales de penetración al organismo. La absorción, retención y eliminación del material transportado hasta los pulmones depende del tamaño de la partícula del material inhalado, la solubilidad del compuesto inhalado y el ritmo respiratorio del individuo; factores que forman un problema muy complejo.

**II.4.2. Ingestión.** El porcentaje de absorción en el torrente sanguíneo de un elemento radiactivo administrado por vía oral, depende de su estado físico y químico. Una gran proporción del material ingerido se excreta rápidamente por las heces, pero la radiación que recibe el intestino, por su paso, aun en muy pequeña cantidad, debe considerarse como altamente tóxica y de gran peligrosidad.

**II.4.3. A través de la piel.** Los materiales radiactivos también pueden penetrar al torrente sanguíneo, ya sea a través de la piel misma o por medio de abrasiones, cortes o piquetes. De ahí que todas las personas, al trabajar con un elemento radiactivo, deben utilizar métodos apropiados y ropa protectora para evitar contacto con la piel.

Estas formas se representan en la Figura 3:

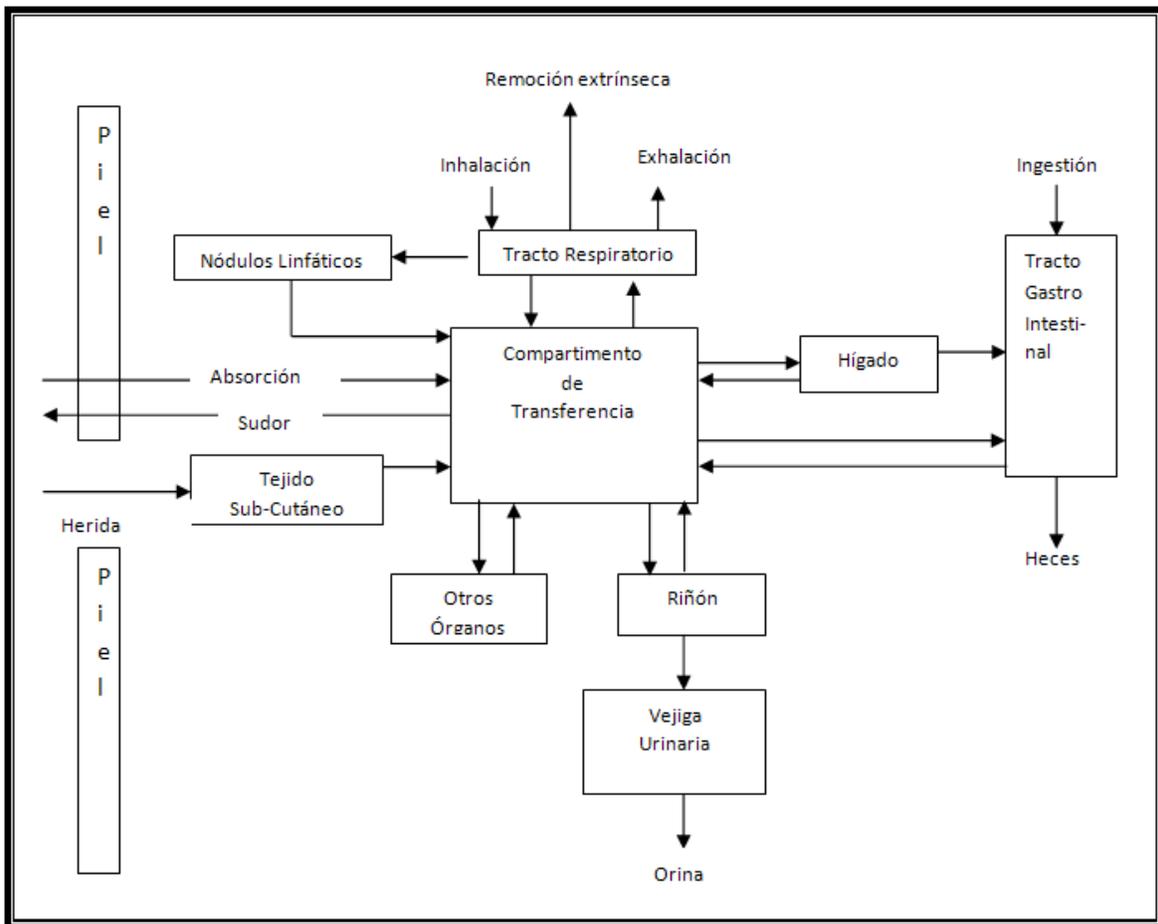


Figura Nº 3: Formas de Ingreso al Organismo

## **II.5. EFECTOS BIOLÓGICOS QUE PRODUCEN LAS RADIACIONES IONIZANTES.-**

El efecto fundamental de la radiación se produce cuando interactúa la radiación con el tejido vivo, lo que da inicio a una reacción con la consecuente separación temporal de electrones de los átomos, que produce partículas cargadas eléctricamente; esto es, una ionización que genera una liberación de energía que es transmitida a la materia. Los efectos son proporcionales a la ionización producida y a la sensibilidad de los tejidos afectados, aunque pueden diferir esos efectos de forma cuantitativa, pero no cualitativamente. Cualquier célula viviente puede destruirse por efecto de una dosis de radiación, pero la susceptibilidad y la resistencia no son iguales para todas. Las células germinales, las de la médula ósea y las de los tejidos linfáticos, son muy sensibles a la radiación; mientras que las de huesos y cartílagos, músculos, cerebro, riñones, hígado, tiroides, páncreas, suprarrenal, hipófisis y paratiroides, muestran, en forma creciente, cierto grado de resistencia a la misma. En general, las células menos diferenciadas sufren lesión más fácilmente que las maduras del mismo tipo; sin embargo, todas las células son particularmente vulnerables a la radiación cuando se encuentran en mitosis. Aun cuando la dosis no sea letal, la radiación puede interferir en una o más funciones de una célula. Los efectos inmediatos de la radiación pueden aparecer poco después de la exposición mediante un síndrome denominado enfermedad de la radiación, caracterizado por náuseas, vómitos, pérdida de apetito y cefalea. Estos síntomas se han atribuido a cambios de los sistemas enzimáticos de las glándulas suprarrenales. Los efectos a largo plazo pueden resultar de exposiciones agudas o prolongadas. Las primeras son muy raras y las segundas, las más comunes en situaciones de paz mundial, tienen efectos que han sido más conocidos y estudiados. Entre ellos se menciona la carcinogénesis, pues la exposición a la radiación aumenta en el hombre la incidencia de cierto tipo de cáncer y una disminución significativa de la esperanza de vida. Los efectos embrionarios y del desarrollo, estrechamente relacionados con los efectos genéticos, ocurren como resultado de una exposición del gameto, cigoto u organismo en desarrollo, o bien, se derivan de una exposición de la madre

grávida, sin haber sido expuesto directamente el feto. Entre otros efectos, la radiación es capaz de reducir la fertilidad, la cual guarda una relación directamente proporcional con la dosis recibida; además, produce cataratas. La radiosensibilidad de los órganos hematopoyéticos y el riesgo del daño a la sangre ha llamado la atención desde el trabajo de Heineke en 1903, pues por su sensibilidad la sangre puede ser un índice del efecto de la radiación. De manera general, se mencionan a continuación los cambios citológicos por efecto de la radiación (R. H. M., *op. cit.*) Los primeros cambios ocurren en el núcleo de las células, principalmente en aquéllas que están en mitosis. Algunos autores sugieren que las alteraciones de esos núcleos son consecutivas a cambios en el protoplasma, pero tal hipótesis no ha sido fundamentada sobre bases sólidas. En otros trabajos, se ha identificado que el sitio de lesión selectiva es el núcleo celular; éste es uno de los primeros cambios que se observan y que pueden ser reversibles o irreversibles. Por ejemplo, el daño puede iniciarse por la agrupación de la cromatina, después, se observa vacuolización, seguida de pignosis progresiva del material del núcleo celular, y finalmente la desintegración de ese núcleo. Es conveniente recalcar que no hay nada de específico en estos cambios, que se puede llegar a la desintegración del núcleo de la célula, sin pasar por los pasos previos, y que todo este fenómeno puede ser producido también por otros agentes tóxicos, no radiactivos, por lo que se les ha denominado radiomiméticos. Se ha sugerido que todas estas transformaciones son ocasionadas por la ionización de los ácidos nucleicos, con la consecuente inhibición de sus funciones altamente generativas de la célula en mitosis. Las alteraciones en el protoplasma, que muestran vacuolización y aumento de volumen se deben a la ionización del agua y a cambios funcionales de la membrana, la cual suprime sus movimientos y modifica su permeabilidad. Las modificaciones en la sangre periférica dependen, además de lo ya mencionado, del volumen del tejido irradiado, de la zona, de la radiosensibilidad de las células precursoras, de su habilidad para recuperarse de la lesión y de la vida media de los elementos maduros en la sangre, manifestación que depende del daño ocasionado en la médula ósea, en el bazo y en los ganglios linfáticos, debido a que son los órganos que forman a las células. Es evidente que

las alteraciones en éstas serán tardías, como efecto indirecto. Los cambios que se observan en el tejido linfoide, en zonas lejanas al sitio de la irradiación, son también ejemplos del efecto indirecto al que se hace referencia. El tejido hematopoyético es el que tiene mayor grado de sensibilidad a la radiación y, en particular, lo es el tejido linfático; esto es congruente con la ley biológica general por la inmadurez relativa de los linfocitos, no sólo los que están en los centros germinales, sino incluso los que están en circulación. A los granulocitos y a los monocitos siempre se les ha considerado con cierto grado de resistencia; sin embargo, en estos últimos se describen alteraciones morfológicas de cierta significación, condicionadas con la dosis recibida. Los precursores de la serie roja son altamente sensibles a la radiación; pero cuando la anemia se presenta, lo hace tardíamente. Este hecho lo explican dos factores: primero, la capacidad de la médula ósea para aumentar 5 o 6 veces su función eritropoyética y, segundo, la larga sobrevivencia de estos elementos (de 80 a 120 días) en la circulación. Por otro lado, se ha señalado que los precursores de las plaquetas, los megacariocitos, son lo suficientemente resistentes a este agente físico, al igual que las células fijas de la médula ósea, presentándose trombocitopenia acentuada sólo cuando el daño medular ha sido muy intenso o prolongado.

(13: Ifonso Sánchez Ocampo. (1994). "Efectos del uranio en seres vivos". <http://www.amcmh.org/derechoRV063.htm>. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química. México D. F. 08/XII/01.)

## II.6. FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA TOXICOLOGÍA DEL URANIO.-

Para abordar la toxicidad del uranio es necesario considerar algunas de sus propiedades, entre ellas la solubilidad en el agua de los compuestos del mismo y la velocidad de absorción en el sistema gastrointestinal. Éstos son probablemente los factores más importantes que determinan su toxicidad. Por ejemplo, la insolubilidad del dióxido de uranio suministrado en ratones, en dosis conocidas por un año, hizo que ese compuesto se considerara como poco tóxico, aunque se identificaron pequeñas cantidades de uranio en los tejidos. Por el contrario, cuando se les administró nitrato de uranilo, el cual es soluble en agua, se observó que es altamente tóxico. Las manifestaciones clínicas y los niveles de uranio encontrados en los tejidos indican que cantidades considerablemente grandes fueron absorbidas dentro de la sangre (Federal Radiation Council, 1968). En la mayoría de los compuestos de uranio, la toxicidad se debe a este elemento; en ocasiones, también al anión. Algunas investigaciones sobre difluoróxido de uranio y hexafluoruro de uranio muestran que el efecto tóxico se debe tanto a la presencia del uranio como a la del flúor, pues este último ocasiona severos cambios en los riñones y en los dientes. La presencia de aniones, tales como los nitratos o los cloruros, parece no incrementar significativamente la toxicidad producto de su ingestión, en compuestos como nitrato de uranilo y tetracloruro de uranio. Las sales de uranio difieren de la mayoría de las sales de los metales pesados, en que éstos son insolubles en solución acuosa (pH fisiológico).

El uranio causa lesiones renales en animales de laboratorio y algunos estudios indican que la exposición a largo plazo puede producir daños en la función renal de los seres humanos. Se han observado alteraciones nodulares en la superficie de los riñones, induce al desarrollo de nefritis, que es una enfermedad crónica, lesiones del epitelio tubular y un aumento de los niveles de glucosa y proteínas en la orina.

El Uranio, al igual que el Plomo, el Cadmio ó el Wolframio, pertenece a la familia de los metales pesados. Sus efectos biológicos, desde el punto de vista de la toxicidad química, son similares en todos ellos.

(16: <http://www.angelfire.com/sc/energianuclear/peligros.html>)

## II.7. PARTÍCULAS ALFA y ESPECTROMETRÍA ALFA (Las radiaciones ionizantes: Su utilización y riesgos.-

**II.7.1.- Las Partículas Alfa.-** están compuestas por dos neutrones y dos protones son unas 7500 veces más pesadas que el electrón, resultan por lo general de la desintegración de isótopos que poseen un número atómico elevado. Un ejemplo está dado por la ecuación.



La partícula alfa es un núcleo de helio y tiene una carga positiva de 2 formándose como consecuencia de la transición de un núcleo de uranio-238 a un núcleo de Torio-234. La radiación alfa se encuentra por lo general como producto de la desintegración radiactiva de los núcleos más pesados.

Las partículas alfa de un proceso de desintegración particular son monoenergéticas o se distribuyen entre relativamente pocas energías discretas. Pierden progresivamente su energía como resultados de colisiones (con electrones) al atravesar la materia y finalmente se convierten en átomos de helio por captura de 2 electrones del medio circundante.

Su masa es relativamente grande, al pasar a través de la materia tales partículas cargadas positivamente, ejercen una fuerte atracción sobre los electrones de los átomos que están cerca de su trayectoria. Esta atracción puede jalar uno ó más de estos electrones y la energía requerida para tal interacción le hace perder energía a la misma partícula alfa. El electrón removido de este modo y el ión positivo dejado atrás constituyen un “par de iones” y a este proceso se le llama **ionización**. A veces la interacción de las partículas alfa con su entorno no es lo suficientemente fuerte como para producir ionizaciones sino sólo “excitaciones”. La excitación difiere de la ionización en que la primera no ocasiona remoción de electrones sino solamente ocasiona un incremento de los niveles energía de algunos electrones de orbitales electrónicos del medio. Las excitaciones e ionizaciones son las vías más importantes a través de las cuales las partículas alfa (y cualquier tipo de radiación ionizante) actúan sobre la materia, sea está viva o inerte.

Las partículas alfa están consideradas como radiaciones de alta transferencia lineal de energía (LET) gastando una energía promedio de 34 electrón voltios (eV) para

formar un par iónico en el aire. Está demostrado experimentalmente que la trayectoria ionizante de una partícula alfa es ancha y recta (típico de una radiación densamente ionizante).

Como resultado de su masa las partículas alfa se mueven lentamente y esto hace que tengan bastante tiempo como para ionizar los átomos del medio conforme van pasando a través de ellos. A causa de su carga ( $2^+$ ) y de su lentitud, estas partículas depositan toda su energía en su corto denso y recto recorrido. Al final de su recorrido, una partícula alfa ya sin energía atrae para sí dos electrones y se convierte en un átomo de helio estable.

La identidad de un isótopo emisor alfa puede establecerse en muchos casos midiendo la longitud a través del cual las partículas alfa producen pares iónicos dentro de un medio dado (en muchas ocasiones el aire).

Una partícula alfa de 4 MeV tiene un alcance, dentro de los tejidos, de sólo unas cuantas centésimas de milímetro, y viaja en el aire 3 cm. como máximo. De acuerdo con esto, las partículas alfa no ofrecen un gran riesgo de radiación externa; sin embargo, al interior del organismo representan un peligro enorme si se depositan en un órgano vital. Causan gran daño por sus energías altas (de 4 a 9 MeV), y por su alta ionización específica; además, el daño relativo en el tejido es alrededor de 20 veces mayor que las radiaciones beta y gamma. (10:P.21-25(1970) ICRP: "Biological Effects of Inhaled Radionuclides", *Annals of the International Commission on Radiological Protection*, Editorial: Pergamon Press).

**II.7.2.- ESPECTROMETRÍA ALFA (Las radiaciones ionizantes: Su utilización y riesgos.-** La emisión de partículas alfa viene dado por la desintegración de núcleos radiactivos las cuales, presentan energías discretas. Por consiguiente, un radionucleído determinado presentará un único espectro de energía de las partículas alfa emitidas, con unas energías e intensidades características del radionucleído. Así pues, la espectrometría alfa, esto es la distribución energética de las partículas cargadas emitidas por un radionucleído, puede ser utilizada para analizar cualitativa y cuantitativamente muestras radiactivas.

Su detección es, hasta cierto punto, más sencilla que la detección de la radiación electromagnética. Ello es debido, principalmente, a que las partículas cargadas poseen un alcance bien definido, perdiendo, generalmente, la totalidad de su energía en el volumen activo del detector. Este hecho conduce a unos espectros sumamente simples en comparación con los espectros de fotones ya que partículas de una energía determinada poseen un único pico característico, a diferencia de los fotones, pueden dar origen a varios picos. Por esta razón la mayoría de los espectros alfa, aun procediendo de una mezcla de radioelementos, pueden ser analizados manualmente, sin hacer uso de computadores digitales.

La espectrometría de partículas alfa puede realizarse con una considerable variedad de detectores, desde los espectrómetros magnéticos, pasando por las cámaras de ionización y contadores proporcionales hasta los detectores de semiconductor. Estos últimos son los más utilizados debido, principalmente, a su simplicidad, excelente resolución, alta eficiencia de detección al ser detectores de estado sólido, rapidez de respuesta, linealidad y bajo coste. Los espectrómetros alfa más extendidos se basan en los detectores de unión a base de silicio, principalmente los de barrera de superficie y los de implantación iónica.

Los espectros de partículas alfa se caracterizan por poseer unos picos relativamente estrechos (la resolución depende, principalmente, del espesor y diámetro de la fuente, del diámetro y características del detector, de la atmósfera reinante en la cámara de detección y de la distancia entre la fuente y el detector)

seguidos de una "cola" en la región de bajas energías, que corresponde a aquellas partículas alfa que han perdido parte de su energía antes de llegar al volumen activo de detección, ya sea al atravesar el espesor de la fuente, la capa de aire que separa la fuente del detector, o bien la ventana del mismo. De ahí la importancia que tiene el conseguir unas muestras muy delgadas, para minimizar el efecto de la auto-absorción en la muestra. Entre los métodos para la preparación de las muestras para espectrometría alfa destacan la electrodeposición sobre un disco metálico y la evaporación. Previamente sometiendo a las matrices analizadas a un intenso trabajo radioquímico de separación y aislamiento. Para minimizar la absorción de energía en la capa de aire que separa la fuente del detector, es común situar ambos en el interior de un recipiente en el que se practica un vacío moderado.

El resto de la instrumentación que constituye la cadena de espectrometría alfa es, en general, similar a la empleada en espectrometría gamma.

*(7: Dr.. Xavier Ortega Aramburu. "Radiaciones Ionizantes: su utilización y riesgos". Editorial Edicions UPC, Primera edición, Barcelona. P.372-378(1994)).*

### **CAPITULO III. TECNICAS DE ANALISIS INSTRUMENTALES DE URANIO NATURAL.-**

La determinación de uranio mediante técnicas indirectas de medida, requiere disponer de métodos adecuados para cuantificar bajos niveles de actividad.

Entre las técnicas de medida:

- ✓ Fosforimetría Cinética Inducida por Láser(KPA) y
- ✓ La Espectrometría de Masas con Plasma de Inducción Acoplada (ICP-MS).
- ✓ Espectrofotometría.
- ✓ La Espectrometría Alfa,

La Espectrometría alfa es considerada por la mayoría de los laboratorios como el método de referencia, ya que nos permite el estudio isotópico de uranio en la muestra si bien requiere una exhaustiva preparación de la muestra. Debido a la alta resolución y bajo fondo de los detectores de semiconductor utilizados actualmente se alcanza una actividad mínima detectable de 1mBq/L, pudiendo reducirse aumentando el tiempo de conteo.

Sin embargo la KPA, ICP-MS y Espectrofotometría, son métodos alternativos que por una parte, presentan un bajo límite de detección y por otra puedan proporcionar resultados con mayor rapidez debido a que solo es necesaria una mínima preparación de la muestra. En estas técnicas la determinación de uranio no se realiza en función de su actividad, sino de su concentración en masa. Sin embargo, son igualmente sensibles para la determinación de uranio con fines dosimétricos, de forma que los límites de detección son de 50 ng/L para KPA y de 0,5 ng/L para el ICP-MS.

La ventaja de los métodos KPA e ICP-MS, aunque no se pueda caracterizar la composición isotópica, es que manteniendo una alta sensibilidad para la medida de bajos niveles de uranio en orina, permiten obtener resultados con mayor rapidez. Presentando la técnica de ICP-MS una mayor sensibilidad para bajas concentraciones, inferiores al límite de detección del KPA.

El inconveniente de estas técnicas es que no es posible la completa caracterización de la composición isotópica. Por lo tanto, las técnicas estudiadas

se pueden considerar complementarias. Una medida rápida por ICP-MS o KPA permite procesar un mayor número de muestras y discriminar fácilmente los resultados positivos, que a continuación pueden ser estudiados en mayor profundidad con la Espectrometría Alfa.

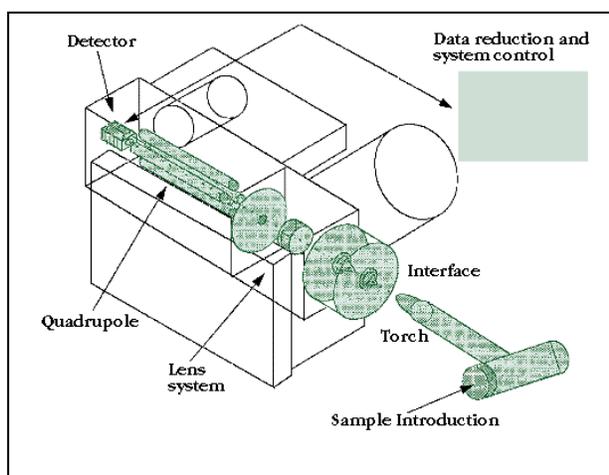
### **III.1 Fosforimetría Cinética inducida por Láser**

Las emisiones de fosforescencia del uranio en disolución pueden ser cuantificadas si se excita la muestra con una fuente adecuada, como un láser de pulso. El pulso del láser se asigna a un tiempo 0 y se mide la intensidad de luz producida por la muestra a intervalos de tiempo fijos. Por tanto, siendo la intensidad de la luz en un tiempo "t" proporcional al número de cationes uranilo excitados, midiendo la intensidad se puede conocer la concentración, por medio de una recta de calibrado empírica, obtenida a partir de patrones comerciales (Baker). La medida de muestras no puede realizarse directamente, debido a la interferencia de los compuestos orgánicos en la fosforescencia del catión uranilo. Por tanto se requiere una preparación previa de la muestra: una alícuota de la muestra se somete a incineración húmeda con ácido nítrico concentrado y calor hasta obtención de un residuo blanco, que contiene únicamente sales minerales, a continuación se reconstituye el volumen de la muestra con ácido nítrico diluido. El equipo de Fosforimetría cinética inducida por láser empleado es un analizador KPA-11 de Chemchek Instruments.

### **III.2 Espectrometría de Masas con Plasma de Inducción acoplada.-**

El plasma de acoplamiento inductivo es una descarga sin electrodos en un gas a presión atmosférica que se mantiene mediante la energía acoplada a ella a través de un generador de radiofrecuencias. El acoplamiento se produce mediante una bobina que funciona como transformador primario de radiofrecuencias siendo el secundario creado por la misma descarga en sí. El gas que se utiliza normalmente es el argón. El plasma se genera en el interior del final abierto de un sistema de tubos de cuarzo denominado antorcha. La introducción de la muestra en el plasma se realiza con un nebulizador neumático, la muestra forma un aerosol acuoso, que

se vaporiza, atomiza excita e ioniza al atravesar la zona central del plasma. La discriminación de masas se realiza mediante un cuadrupolo. Las radiofrecuencias aplicadas reflejan todos los iones en caminos oscilatorios a través de los cilindros. Seleccionando adecuadamente los voltajes DC y RF aplicados, sólo los iones con una relación masa/carga determinada tendrán trayectorias estables a través de los cilindros y podrán atravesar el cuadrupolo. En la figura 4 se muestra un esquema del ICP-MS utilizado (ELAN 6000 de Perkin-Elmer).



**Fig. 3.** Representación esquemática del ICP MS ELAN 6000

Las muestras líquidas (o sólidas digeridas) no pueden ser introducidas directamente en el equipo, por lo que se diluyen 5, 10, 20 y 100 veces con ácido nítrico al 2% calidad Suprapure. Para la calibración del equipo se utilizaron patrones de uranio comerciales (Aldrich).

El instrumento de ICP-MS se calibra con cinco estándares: 5, 10, 20, 40 y 600  $\mu\text{g/L}$ . Incluyendo un blanco, obteniéndose un límite de detección de 0.5  $\mu\text{g/L}$  al 95% de nivel de confiabilidad). En varias muestras, los efectos de la matriz afectan la precisión en la determinación. Estos efectos de matriz pueden ser reducidos por la dilución o por la técnica de adición estándar. A los niveles de la concentración debajo de  $10^{-7}$  mol U/L, la incertidumbre (95% nivel de confianza) es aproximadamente 3% y aumenta, si hay una necesaria extensa manipulación, por ejemplo debido a los efectos de matriz.

Como un punto de referencia para los volúmenes de uranio en los sistemas naturales, la concentración de uranio es el agua del mar (3.3 µg/L)

### III.3. Análisis de Uranio Espectrofotometría UV-Visible con Arsenazo III.-

La determinación espectrofotométrica de Uranio se basa en la formación de un compuesto coloreado con el reactivo Arsenazo III. Este método es conocido por ser significativamente más sensible con U(IV) que con el U(VI). Por tanto la reducción de U(VI) es aplicado rutinariamente. Los iones  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ , y  $\text{Fe}^{3+}$  son conocidos interferentes en la determinación fotométrica del Uranio por el método del Arsenazo III en medio HCl 4M. Estos interferentes pueden ser eliminados efectivamente por enmascaramiento del  $\text{Zr}^{4+}$  con ácido oxálico y reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  con ácido ascórbico. El Thorio tiene que ser determinado separadamente. Para reducir el Uranio se conocen dos procedimientos:

- Reducción por adición de Zn metálico y
- Reducción por el paso de la muestra por una columna de bismuto en HCl 4M.- Usando esta última la muestra es considerablemente más diluida debido al enjuague de la columna que por adición directa del Zn metálico al acidificar la muestra.

La reducción de U(VI) a U(IV) es realizado agregando por 3 mL de muestra en ácido clorhídrico y 0.2g de zinc metálico. Usando la columna reductora de Bismuto a 4mL de muestra se le agrega 1 mL de HCl concentrado y luego se le hace pasar por una columna de bismuto en polvo de 10cm de largo. Luego el U(IV) es determinado fotométricamente a 665nm. El ácido ascórbico y el ácido oxálico son agregados antes de agregar la solución de arsenazo III al 0.15%.

(4: Dr. F. Burriel, "Química Analítica Cualitativa". Editorial Paraninfo S.A. Edición 14, España. P. 831-842(1991).

### III.4 Técnicas Radioquímica para Análisis por Espectrometría Alfa.

En este caso se añade un trazador (U-232) que permite evaluar el rendimiento químico del procedimiento de separación del uranio. En primer lugar se realiza una concentración de la muestra por medio de la co-precipitación del uranio con fosfato cálcico. Este precipitado se lava y se procede a la incineración húmeda con calor y ácido nítrico concentrado hasta obtener un residuo de color blanco. A continuación se realiza la separación radioquímica del uranio respecto del resto de sales presentes por medio de la cromatografía líquida aniónica, ó extracción con solventes. La última etapa del análisis consiste en la preparación de la fuente alfa, mediante la realización de un electrodepósito sobre una plancheta (disco de acero inoxidable) de geometría adecuada para el contaje por medio de la técnica de Espectrometría Alfa. El equipo utilizado es un espectrómetro alfa integrado, marca ORTEC, equipado con el software Maestro I, y con un detector semiconductor de barrera de silicio de 18 keV de resolución y área activa de 85.4 mm<sup>2</sup> (1cm de diámetro).(1:GRINDLER, JAMES E. *The Radiochemistry of Uranium*).

### III.4.1 INTERCAMBIO IÓNICO

Este procedimiento consiste en la separación, purificación y medición de uranio, torio, plutonio, americio y curio en muestras de orina. El método consiste en tomar un litro de muestra, cuando es factible, y coprecipitar los actínidos con  $\text{CaHPO}_4$ . Luego se disuelve el precipitado en medio nítrico y se siembra en la columna Eichrom® UTEVA para separar y purificar uranio y torio selectivamente, del plutonio, americio y curio. La fracción conteniendo el uranio se electrodeposita según el y se mide por espectrometría alfa según. Ídem para la fracción conteniendo el torio.

La solución de siembra más lavados proveniente de la columna UTEVA, se siembra en la columna Eichrom® TRU para la separación y purificación del plutonio y americio-curio. La fracción conteniendo el plutonio se electrodeposita y se mide por espectrometría alfa. Ídem para la fracción conteniendo el americio y curio.

*(12: Michel, G.Barci -- Funel: "One Step Ion Exchange Process for the Radiochemical Separation of americium, plutonium, neptunium in sediments". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry": Vol.240 N°2. P.:467-470(1999).)*

### III.4.2 INSTRUMENTACION ALFA.-

Como se menciona la instrumentación de la cadena de espectrometría alfa es, en general, similar a la empleada en espectrometría gamma la diferencia es el detector y el sistema de vacío. Se considera que la amplitud de cada uno de los impulsos a la salida del detector es proporcional a la energía perdida por dicha radiación incidente dentro del cristal. Dicha energía puede ser determinada midiendo la amplitud de los impulsos resultantes.

Obteniendo así el espectro de energías perdidas dentro del detector por la radiación incidente de forma automática mediante un analizador multicanal. En la figura 2 se muestra la configuración típica de una cadena de espectrometría alfa con gestión automática, de los espectros:

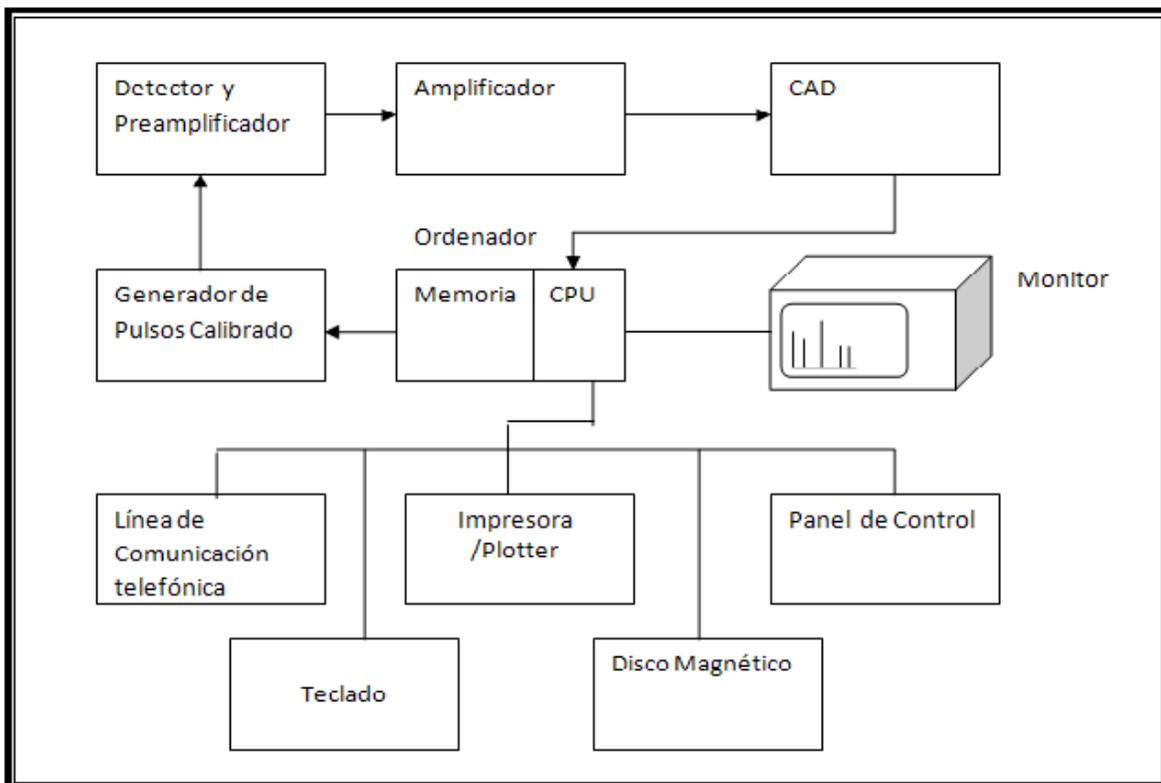


Figura N° 2: Configuración típica de un espectrómetro alfa

La cadena instrumental se inicia, pues, con el detector semiconductor de barrera de superficie y el sistema de vacío necesario para evitar la pérdida de energía de la partícula alfa antes que llegue al detector. El impulso eléctrico originado por la

radiación en el detector pasa seguidamente al pre-amplificador, que se halla situado lo más cerca que sea posible del detector, a fin de que el impulso eléctrico se distorsione lo mínimo. El impulso a la salida del pre-amplificador pasa al amplificador, donde se le da una forma más adecuada para su tratamiento posterior en el conversor analógico-digital (CAD).

El CAD clasifica los impulsos según su altura máxima asignándoles una dirección de memoria específica para cada amplitud. Es decir, en el conversor analógico-digital entran impulsos analógicos y en la salida se obtiene la amplitud de los impulsos codificada digitalmente (en código binario).

La información digital pasa a la unidad central de procesamiento (CPU), que controla el tratamiento de los datos. Cada vez que llega un impulso codificado digitalmente, la CPU añade una cuenta a la dirección de memoria correspondiente a dicha amplitud. La CPU controla asimismo la visualización del espectro en un tubo de rayos catódicos (pantalla); el envío de los datos a una impresora, disco magnético, línea telefónica..., o la recepción de información desde un teclado.

Todos estos elementos están representados en la figura 2. Al conjunto formado por el CAD, la CPU, (memoria) y pantalla suele conocerse como analizador multicanal, si bien algunos de ellos carecen de CAD o presentan otros módulos que los hacen más completos. Existe últimamente la tendencia de realizar un analizador multicanal integrado en un ordenador., aprovechando que la CPU, la memoria, la pantalla, el teclado y la memoria magnética en disco ya se hallan incluidos en éste, de modo que únicamente es necesario añadir un CAD, generalmente en forma de una tarjeta de expansión del propio ordenador.

### III.4.3. IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA DE ESPECTROMETRÍA ALFA: Instalación de módulos y componentes

Para el análisis instrumental de radionucleídos por espectrometría alfa, se requiere contar con un sistema confiable y de buena calidad, para ello se adquirieron diferentes módulos de empresas reconocidas como E&G ORTEC y CANBERRA.

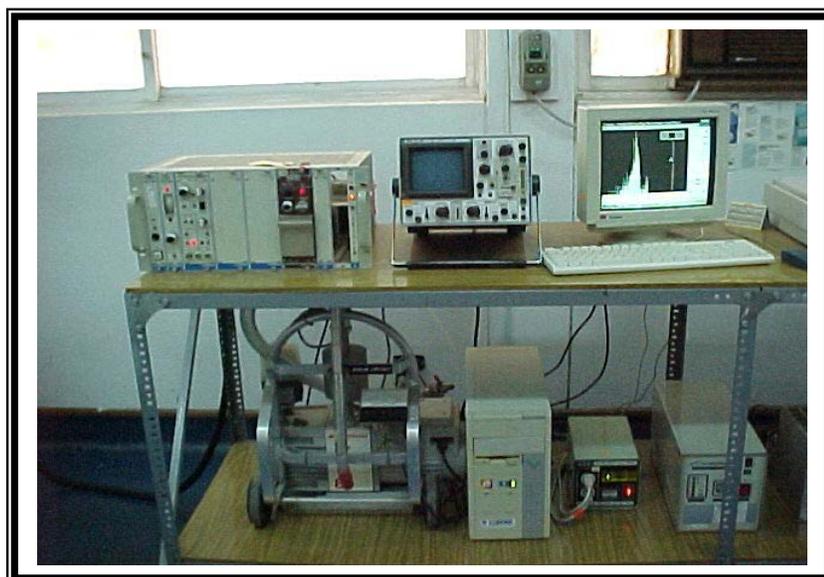
La relación de los componentes que integran el sistema de espectrometría alfa se indica en la tabla1:

**Tabla No.1**  
**Componentes del Sistema de Espectrometría Alfa**

Componente	Tipo	Marca	Serie/Modelo
Porta-módulos	NIM	Ortec	402M
Detector	PIPS	Ortec	37-021/BB7
Espectrómetro	Alfa integrado	Ortec	Soloist
ADC	Externo	Canberra	8075
MCA	Tarjeta	Canberra	S100
PC	Compatible	No indicado	AT-286
Sistema de vacío	Portátil	Ortec	MV8

Mostrándose en la Figura 3:

Figura3: Sistema de Espectrometría Alfa



#### **III.4.4. Calibración en Energía y en Eficiencia.-**

Previamente a la utilización de la cadena de espectrometría alfa debe realizarse la calibración de la escala de energía (relación entre el número de canal a la salida del conversor analógico/digital y la energía de la radiación incidente) y de la eficiencia de detección del sistema, es decir: el cociente entre las cuentas correspondientes a un fotopico de una energía determinada y el número total de fotones emitidos por la fuente con dicha energía.

**A.- Calibración en Energía.-** Para llevar a cabo dicha calibración, suele disponerse de una fuente patrón emisora de partículas de varias energías. Esto se consigue bien con un radionucleído emisor múltiple de partículas alfa, bien con un "cóctel" o mezcla de varios radionucleído emisores de energías diversas.

Se obtiene la curva de calibración mediante el ajuste por mínimos cuadrados de los puntos experimentales correspondientes a las energías emitidas por la fuente patrón.

**B.- Determinación de la Eficiencia.-** La eficiencia del detector, número de impulsos detectados dividido por el número de partículas alfas que llegan al detector, de una partícula alfa una vez ha penetrado en el detector es prácticamente la unidad, de manera que la eficiencia de detección viene determinada por el ángulo sólido subtendido entre la fuente y el detector. La eficiencia de detección, número de impulsos detectados dividido por el número de partículas alfas emitidas por la fuente, puede hallarse numéricamente en el caso de geometrías sencillas, como es el caso de una fuente circular, enfrentada a un detector circular, si bien, suele determinarse también experimentalmente a partir de una fuente de actividad conocida. El conocimiento de la eficiencia permitirá determinar la recuperación radioquímica a partir del trazador agregado que para nuestro caso sería el U-232.

## **CAPITULO IV.- PARTE EXPERIMENTAL:**

### **IV.1.- MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS.**

#### IV.1.1.- Reactivos:

- Ácido nítrico concentrado  $\text{HNO}_3(\text{cc})$ .
- Ácido perclórico concentrado  $\text{HClO}_4(\text{cc})$ .
- Ácido fluorhídrico  $\text{HF}(\text{cc})$ .
- Ácido clorhídrico  $\text{HCl}(\text{cc})$ .
- Peróxido de hidrogeno  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- Hidróxido de sodio  $\text{NaOH}$ .
- Sulfato de sodio anhidro  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- Agua destilada.
- Amoníaco concentrado  $\text{NH}_3$ .
- Nitrato de Uranilo Hexahidratado  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- Acetona  $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ .
- Ácido oxálico  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
- p-Xileno  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3$ .
- Tri-n-butil fosfato (TBP)  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$ : 266.3g/mol.
- Alcohol etílico de 96%.

#### IV.1.2.- Materiales:

- ❖ LIXIVIACIÓN.-
  - Guantes quirúrgicos.
  - Cápsula de teflón.
  - Lunas de reloj.
  - Probeta de 25 mL.
  - Pinzas de acero inoxidable.
  - Pipeta volumétrica de 0.5 mL.
  - Fiola de 200mL y 100 mL.
  - Espátula, bagueta de plástico, piceta.
  - Papel toalla.

- ❖ EXTRACCIÓN.-
  - Peras de decantación de 500 ml.
  - Micropipetas de 1000 $\mu$ l
  - Soporte universal y aros con nuez.
  - Vasos Beakers de 100 y 250 ml.
  - Probetas de 100 ml y 50 mL.
- ❖ ELECTRODEPOSICIÓN.-
  - Bagueta.
  - Pipetas volumétricas de: 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 y 10 mL.
  - Algodón y parafilm.
  - Micropipeta de 1000  $\mu$ L.

#### IV.1.3.- EQUIPOS:

- ❖ LIXIVIACIÓN.-
  - Plancha de calentamiento marca THERMOLYNE, Modelo Nuova II.
- ❖ ELECTRODEPOSICIÓN
  - Celda de electrodeposición.
  - Multímetros marca: DIGITAL INSTRUMENT: modelo.M890G.
  - Lámpara de secado.
- ❖ ESPECTROMETRIA ALFA
  - Sistema de Espectrometría alfa marca Canberra modelo 3A.
  - Pinza y pota discos.

#### **IV.2.- Procedimiento Experimental: Evaluación De condiciones para alta eficiencia de electrodeposición Uranio-238 en Muestras Ambientales.-**

Para realizar las pruebas de electrodeposición se preparo una solución de 1000 Bq a partir del cual se tomara alícuotas 300uL (3Bq).

##### IV.2.1.- Preparación de 100 mL de una solución de U-238 de 1000Bq.-

Se preparo una solución de 100 mL de actividad 1000Bq, a partir de una Sal de Nitrato de Uranilo hexahidratado (PA). De la siguiente manera:

1. Pesar 0.1695g de la sal de Nitrato de Uranilo Hexahidratado
2.  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en una fiola de 100 mL (Tipo A).
3. Disolverlo en agua destilada.
4. Agregar 5 mL  $\text{HNO}_3$  (cc).
5. Enrazar a 100 mL con agua destilada.
6. Embolsarlo y rotularlo.

##### IV.2.2.- Procedimiento de Electrodeposición.-

Limpieza de la celda de electrodeposición.

1. Lavar la celda con detergente.
2. Remojar en  $\text{HNO}_3$  8M y enjuagar con agua destilada.
3. Lavar con detergente, enjuagar con agua destilada y secar.

Limpieza de disco.

4. Pasar algodón con acetona.
5. Lavar con detergente y dejar remojando en solución de detergente.
6. Lavar con agua destilada y secar.

Electrodeposición.

7. Armar la celda de electrodeposición dando una distancia cátodo-ánodo de 4mm.(1)
8. Transferir la muestra tratada y concentrada a la celda.
9. Agregar al vaso inicial 7mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1.7M y 0.5 mL de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0.5M como limpieza de este y transferirlo a la celda de electrodeposición.(2)

10. Enjuagar el vaso con poco de agua destilada.
11. Electrodepositar
12. Al finalizar el tiempo de electrodeposición agregar 1mL de  $\text{NH}_3$  (cc). y dar 30 seg. más de electrodeposición. (3)
13. Enjuagar la celda con agua destilada.
14. Desarmar la celda, lavar el disco con agua destilada y rotularlo.

Observaciones:

1. La distancia entre la parte inferior del ánodo y el cátodo debe ser 4mm, si fuera menor producirá un depósito oscuro con menor eficiencia de electrodeposición y si fuera mayor una evaporación de la solución electrolítica debida al calentamiento excesivo que se produce en la solución).
2. Para recuperar el radionucleído que pueda quedarse adherido en el vaso.
3. Se realiza esto para que el uranio depositado no se disuelva debido al pH ácido).

IV.2.3.- Determinación del pH Óptimo.-

1. Se prepara ácido oxálico de 0.05M en la celda y se realiza la electrodeposición por una 1 Hora basada en la referencia bibliográfica.
2. De la solución preparada en (1) tomar 300 $\mu\text{L}$  (3Bq).
3. Se realizan las electrodeposiciones variando el pH desde 1.0 hasta 4.0 aumentando 0.5 unidades de pH para cada caso.
4. Por cada punto se realiza dos electrodeposiciones.
5. Por cada electrodeposición se realizan tres lecturas de conteo alfa.
6. Se obtendrá un promedio por cada punto.

IV.2.4.- Determinación de la distancia optima ánodo-cátodo:

2. Se fija el pH obtenido en el paso anterior.
3. De la solución preparada en (1) tomar 300 $\mu$ L (3Bq).
4. Se asume para esto una concentración de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 0.05M en la celda.
5. Tiempo de electrodeposición 1Hora.
6. Se realizo electrodeposiciones a distancias de 2 mm y 4 mm.
7. Por cada punto se realizo dos electrodeposiciones.
8. Por cada electrodepósito se realizo tres lecturas de contaje alfa.
9. Se obtendrá un promedio por cada punto.

IV.2.5.- Determinación de la conc. de ácido oxálico en la celda optima:

1. Se fija el pH obtenido en el paso anterior.
2. De la solución preparada en (1) tomar 300 $\mu$ L (3Bq).
3. Tiempo de electrodeposición 1Hora.
4. Se realizo las electrodeposiciones variando la conc. de ácido oxálico desde 0.000 hasta 0.1250 variando en 0.0125.
5. Por cada punto se realizo dos electrodeposiciones.
6. Por cada electrodepósito se realizo tres lecturas de contaje alfa.
7. Se obtendrá un promedio por cada punto.

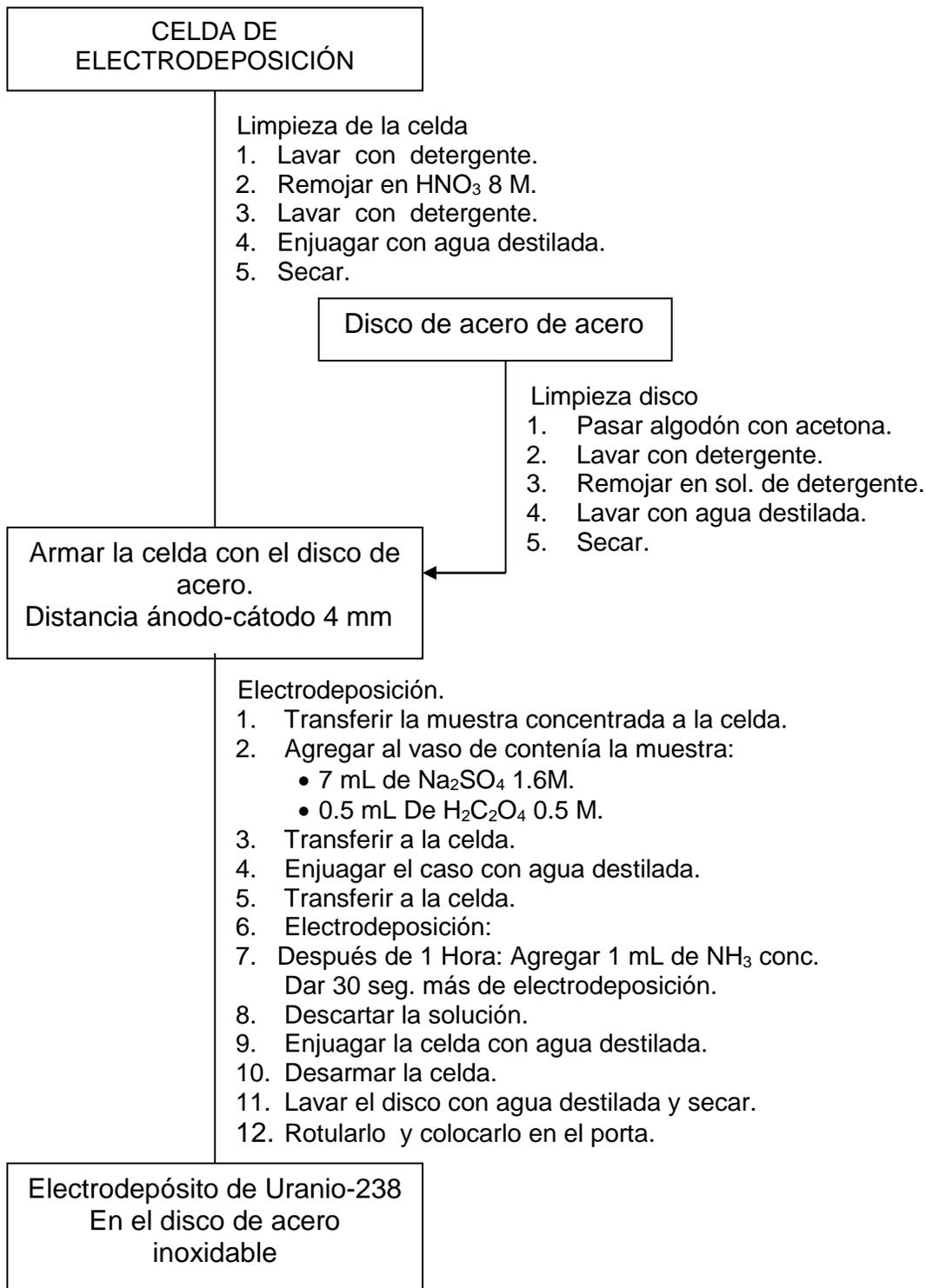
IV.2.6.- Determinación de Densidad de corriente:

1. Se fija el pH obtenido en el paso anterior.
2. De la solución preparada en (1) tomar 300 $\mu$ L (3Bq).
3. Se fija la con. de ácido oxálico optima.
4. Se fija la distancia ánodo-cátodo optima obtenida.
5. Tiempo de electrodeposición 1Hora.
6. Se realizo las electrodeposiciones variando la densidad de corriente desde 0.25 hasta 0.85 A/cm<sup>2</sup> variando en 0.1 A/cm<sup>2</sup>.
7. Por cada punto se realizo dos electrodeposiciones.
8. Por cada electrodepósito se realizo tres lecturas de contaje alfa.
9. Se obtendrá un promedio por cada punto.

IV.2.7.- Determinación del tiempo de electrodeposición óptimo:

1. Se fija el pH obtenido en el paso anterior.
2. De la solución preparada en (1) se toma 300 $\mu$ L (3Bq).
3. Se fija la con. de ácido oxálico óptima obtenido.
4. Se fija la distancia ánodo-cátodo óptima obtenida.
5. Tiempo de electrodeposición 1Hora.
6. Se realizo las electrodeposiciones variando el tiempo de electrodeposición desde 0.25 Horas hasta 1.5 Horas variando en 0.25 Horas.
7. Por cada punto se realizo dos electrodeposiciones.
8. Por cada electrodepósito se realizo tres lecturas de contaje alfa.
9. Se obtendrá un promedio por cada punto.

IV.2.8.- Diagrama de flujo de electrodeposición.-



**CAPITULO V.- DATOS EXPERIMENTALES**

**V.1.- Determinación de pH Óptimo.-** Diámetro efectivo de la celda 11.9mm, Área = 1.112cm<sup>2</sup>. Se obtuvieron los siguientes datos:

pH	Disco	Léctura	Cuentas Totales	Promedio de Contaje	Desviación Estándar
1,0	1	1	137	129	5
		2	128		
		3	128		
	2	1	123		
		2	124		
		3	134		
1,5	1	1	127	131	5
		2	136		
		3	134		
	2	1	136		
		2	125		
		3	129		
2,0	1	1	114	112	5
		2	109		
		3	105		
	2	1	120		
		2	111		
		3	114		
2,5	1	1	153	151	7
		2	160		
		3	154		
	2	1	144		
		2	141		
		3	151		
3,0	1	1	110	113	6
		2	118		
		3	122		
	2	1	108		
		2	111		
		3	110		
3,5	1	1	111	110	5
		2	117		
		3	115		
	2	1	103		
		2	106		
		3	109		
4,0	1	1	105	100	5
		2	101		
		3	107		
	2	1	96		
		2	97		
		3	94		

**V.2.- Determinación de concentración de ácido oxálico.-** Se obtuvieron los siguientes datos:

Distancia	Disco	Cuentas Totales	Promedio	Desviación Estándar
2mm	1	88	105	22
		86		
		83		
	2	118		
		125		
		130		
4mm	1	153	151	7
		160		
		154		
	2	144		
		141		
		151		

**V.3.- Determinación de concentración de ácido oxálico.-** Se obtuvieron los siguientes datos:

Conc. Ácido Oxálico	Disco	Lectura	Cuentas Totales	Promedio de Contaje	Desviación Estándar
0,0000	1	1	103	114	8
		2	107		
		3	113		
	2	1	122		
		2	120		
		3	118		
0,0125	1	1	139	145	8
		2	139		
		3	140		
	2	1	144		
		2	149		
		3	161		
0,0250	1	1	152	160	7
		2	169		
		3	163		
	2	1	159		
		2	152		
		3	164		
0,0375	1	1	162		
		2	151		

		3	156	148	10
	2	1	136		
		2	139		
		3	145		
0,0500	1	1	153	151	7
		2	160		
		3	154		
	2	1	144		
		2	141		
		3	151		
0,0750	1	1	152	154	7
		2	147		
		3	148		
	2	1	158		
		2	166		
		3	156		
0,1000	1	1	129	126	8
		2	116		
		3	119		
	2	1	136		
		2	132		
		3	124		
0,1250	1	1	114	111	6
		2	117		
		3	115		
	2	1	110		
		2	107		
		3	101		

**V.4.- Determinación de la Densidad de Corriente Óptima.-**

Se obtuvieron los siguientes datos:

Densidad de Corriente(Amp/cm <sup>2</sup> )	Disco	Lectura	Cuentas Totales	Promedio de Contaje	Desviación Estándar
0,25	1	1	91	104	8
		2	110		
		3	107		
	2	1	103		
		2	102		
		3	114		
0,35	1	1	119	113	5
		2	112		
		3	113		
	2	1	109		
		2	105		
		3	117		
0,45	1	1	163	151	9
		2	161		
		3	154		
	2	1	145		
		2	142		
		3	144		
0,55	1	1	152	160	7
		2	169		
		3	163		
	2	1	159		
		2	152		
		3	164		
0,65	1	1	164	162	9
		2	151		
		3	157		
	2	1	158		
		2	167		
		3	175		
0,75	1	1	124	133	6
		2	132		
		3	131		
	2	1	141		
		2	130		
		3	138		
0,85	1	1	139	126	7
		2	128		
		3	125		
	2	1	116		
		2	126		
		3	125		

**V.5.- Determinación del Tiempo Óptimo.-** Se obtuvieron los siguientes datos:

Tiempo de Electrodepósito(seg)	Disco	Lectura	Cuentas Totales	Promedio de Contaje	Desviación Estándar
15	1	1	46	54	5
		2	62		
		3	56		
	2	1	56		
		2	54		
		3	53		
30	1	1	99	96	8
		2	106		
		3	102		
	2	1	93		
		2	91		
		3	84		
45	1	1	140	134	13
		2	130		
		3	110		
	2	1	145		
		2	138		
		3	144		
60	1	1	147	160	15
		2	148		
		3	146		
	2	1	166		
		2	174		
		3	180		
75	1	1	151	153	5
		2	159		
		3	150		
90	2	1	149	155	5
		2	159		
		3	157		

**V.6.- Calibración En Energía.-** Se obtuvieron los siguientes datos:

Radionucleído	Lecturas de Canales						Desviación Estándar
	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Lectura 4	Lectura 5	PROMEDIO	
Uranio-233	2130	2129	2127	2128	2130	2129	1,30
Plutonio-239	2280	2282	2282	2277	2280	2280	2,05
Americio-241	2434	2433	2432	2433	2434	2433	0,84
Polonio-210	2350	2349	2351	2350	2350	2350	0,63

**CAPITULO VI.- CALCULOS Y RESULTADOS.-****VI.1.- Preparación de Solución de Uranio de 1000 Bequerelios.**

Se realizaron los siguientes cálculos:

**A.- Determinación de Lambda:**

$$\text{Lambda} = \text{Ln}(2)/T$$

$$\text{Donde: } \text{Lambda} = \text{Ln}(2)/T$$

T = Período de vida media

L = Lambda

Para el uranio T = 4,468e+9 años = 1,41E+17 segundos

$$\text{Entonces: } \text{Lambda} = 4,91828\text{E-18s}^{-1}.$$

**B.- Determinación de la Actividad en Función de la Masa:**

La actividad de una muestra radiactiva es proporcional al número de núcleos presentes ( $A = \lambda N$ ) por lo tanto la masa de la sustancia radiactiva también lo es. En efecto si se escribe la masa en términos del número de átomos resulta:

$$M = N \frac{P_A}{N_A}$$

Donde  $P_A$  es el peso atómico del radionucleído y  $N_A$  es el número de Avogadro. Y así se puede relacionar directamente la actividad con la masa:

$$A = \lambda N = \lambda M \frac{N_A}{P_A} \rightarrow MU = \left(\frac{A}{\lambda}\right) \left(\frac{P_A(U)}{N_A}\right)$$

$$A = (M U) * (\lambda) * (N_A) / (P_A U)$$

$$\text{Sea } k = (\lambda) * (N_A) / (P_M U) = 12445,0968$$

$$\text{Entonces: } A = (M U) * (K)$$

$$\mathbf{A = (M U) * (12445,0968)}$$

Donde:

$M_U$  = masa de uranio (g)

$P_{A_U}$  = Peso molecular de uranio: 238,028 g/mol

$L$  = Lambda = 4,9183E-18

$N_A$  = Número de Abogador = 6,02E+23

$K$  = Constante

Si  $A = 1000$  Bq

$$\text{Entonces } M_U = (1000)/12445,0968 = \mathbf{0,08035293 \text{ g}}$$

C.- Determinación del factor Gravimetrico:

$$M_{\text{sal}} = M_U (PM_{\text{sal}}/P_{A_U})$$

$$M_{\text{sal}} = M_U (PM_{\text{sal}}/P_{A_U}) = M_U (502,028)/(238,028)$$

$$M_{\text{sal}} = M_U (PM_{\text{sal}}/P_{A_U} PM_U) = \mathbf{M_U * (2,109113214)}$$

$$M_{\text{sal}} = \mathbf{(0,08035293) * (2,109113214)g}$$

$$M_{\text{sal}} = 0,169473428g$$

Donde:  $M_U$  = masa de uranio (g)

$M_{\text{sal}}$  = masa de la sal de uranio (g)

$P_{A_U}$  = Peso molecular de uranio: 238,028 g/mol

$PM_{\text{sal}}$  = Peso molecular de la sal de uranio = 502,028 g/mol

Peso Molecular de: Sal de Uranio  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (g/mol): 502,028

Uranio U (g/mol): 238.02891(3)

Hidrogeno: 1.00794(7)

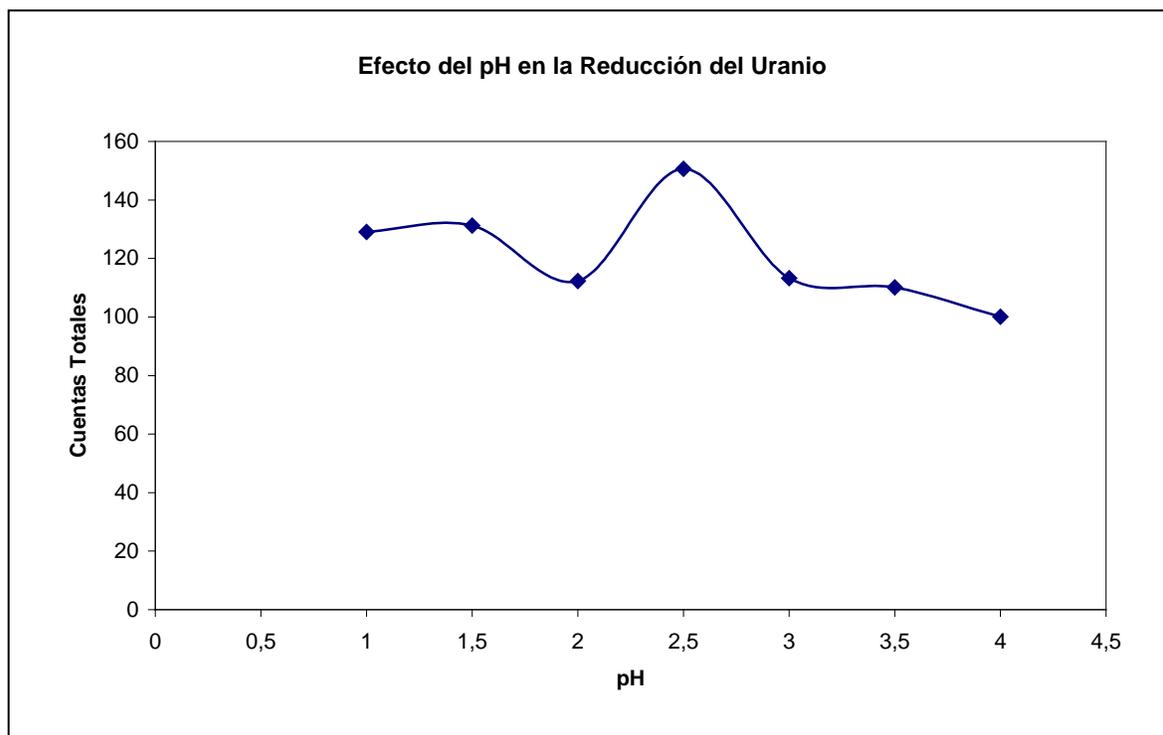
Nitrógeno: 14.0067(2)

Oxigeno 15.9994(3)

VI.2.- Determinación del pH Óptimo:

Se obtuvieron los siguientes valores y la siguiente grafica para cada punto después de promediar:

pH	Cuentas Totales
1,0	129
1,5	131
2,0	112
2,5	151
3,0	113
3,5	110
4,0	100

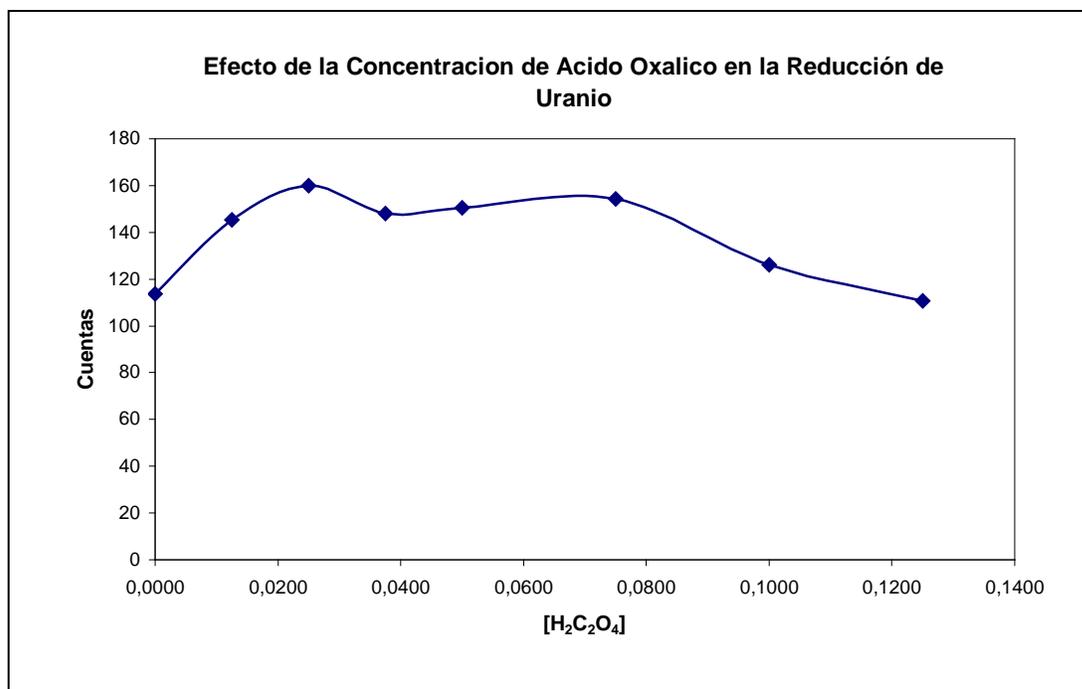


VI.3.- Determinación de la distancia Óptima:  
 Promediando se obtuvieron los siguientes valores:

Distancia (mm)	Cuentas Totales	Desviación Estándar
2	105	22
4	151	7

VI.4.- Determinación de la Concentración de Ácido Oxálico Óptima:  
 Promediando se obtuvieron la siguiente tabla y grafica:

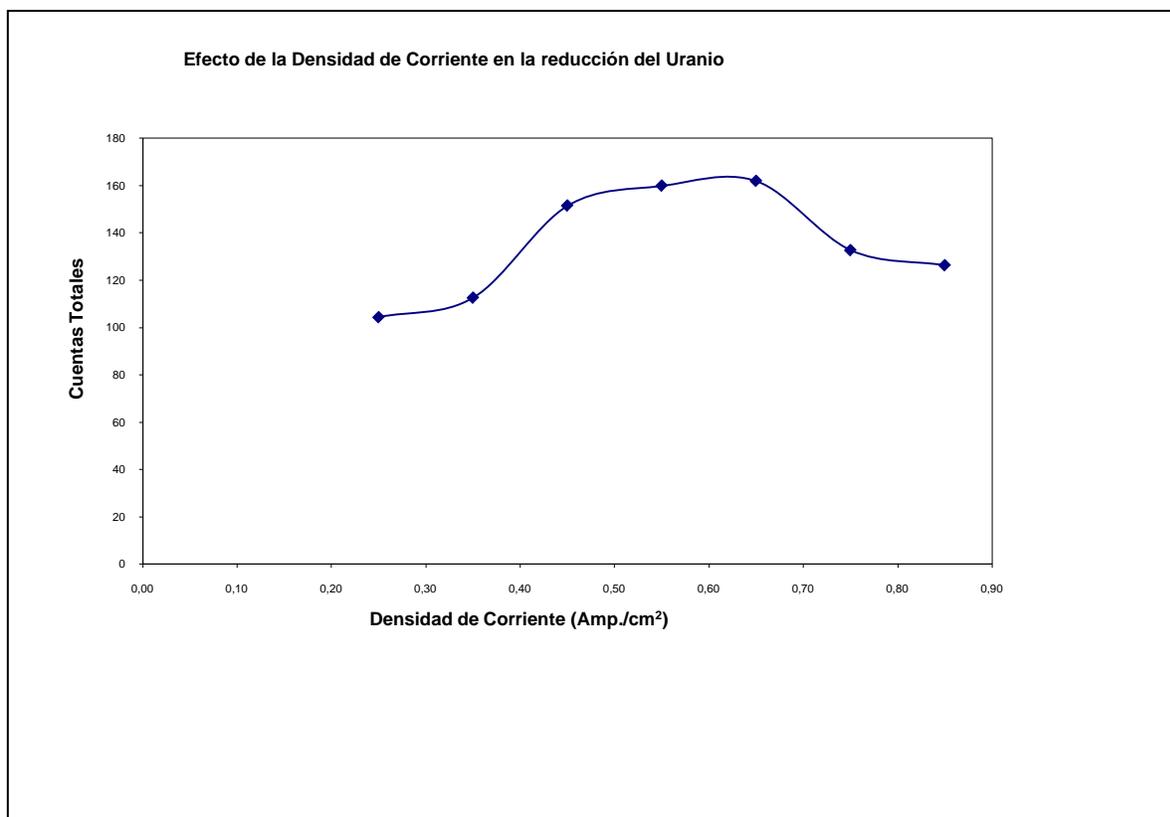
[ H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] Molar	Cuentas Netas
0,0000	114
0,0125	145
0,0250	160
0,0375	148
0,0500	151
0,0750	154
0,1000	126
0,1250	111



VI.5.- Determinación de la Densidad de Corriente Óptima:

Promediando se obtuvieron la siguiente tabla y grafica:

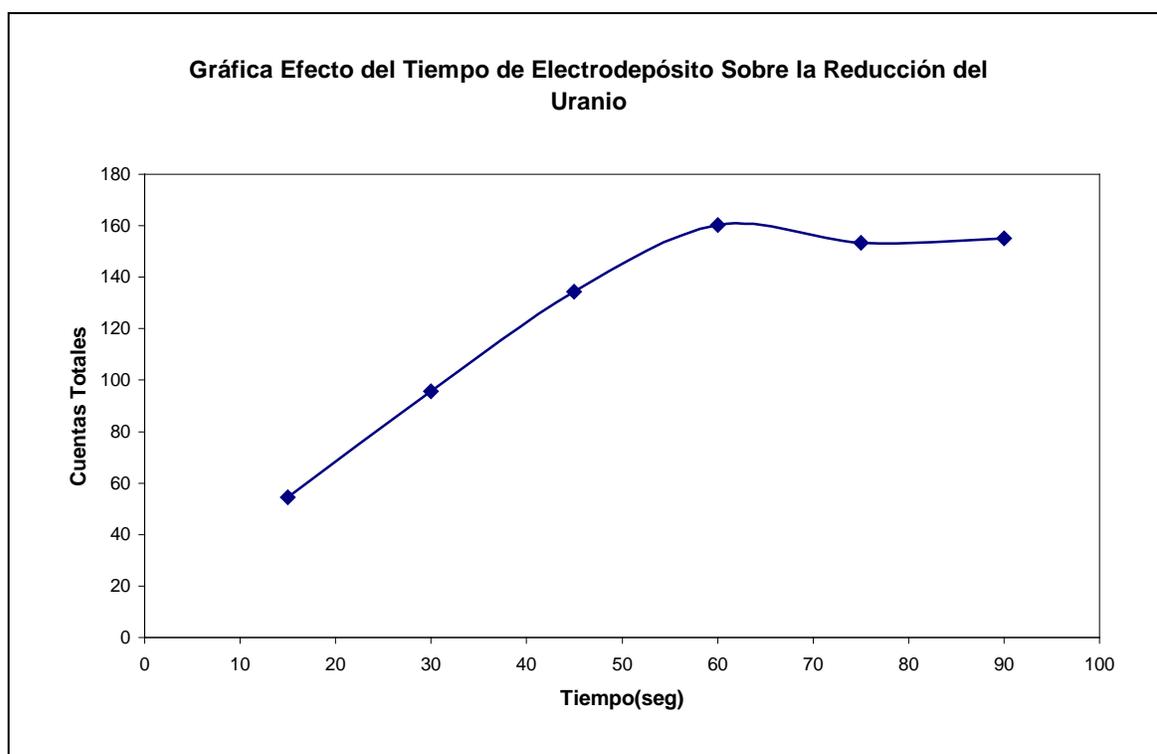
Densidad de Corriente(Amp/cm <sup>2</sup> )	Cuentas Netas
0,25	104
0,35	113
0,45	151
0,55	160
0,65	162
0,75	133
0,85	126



VI.6.- Determinación del Tiempo Optima:

Promediando se obtuvieron la siguiente tabla y grafica:

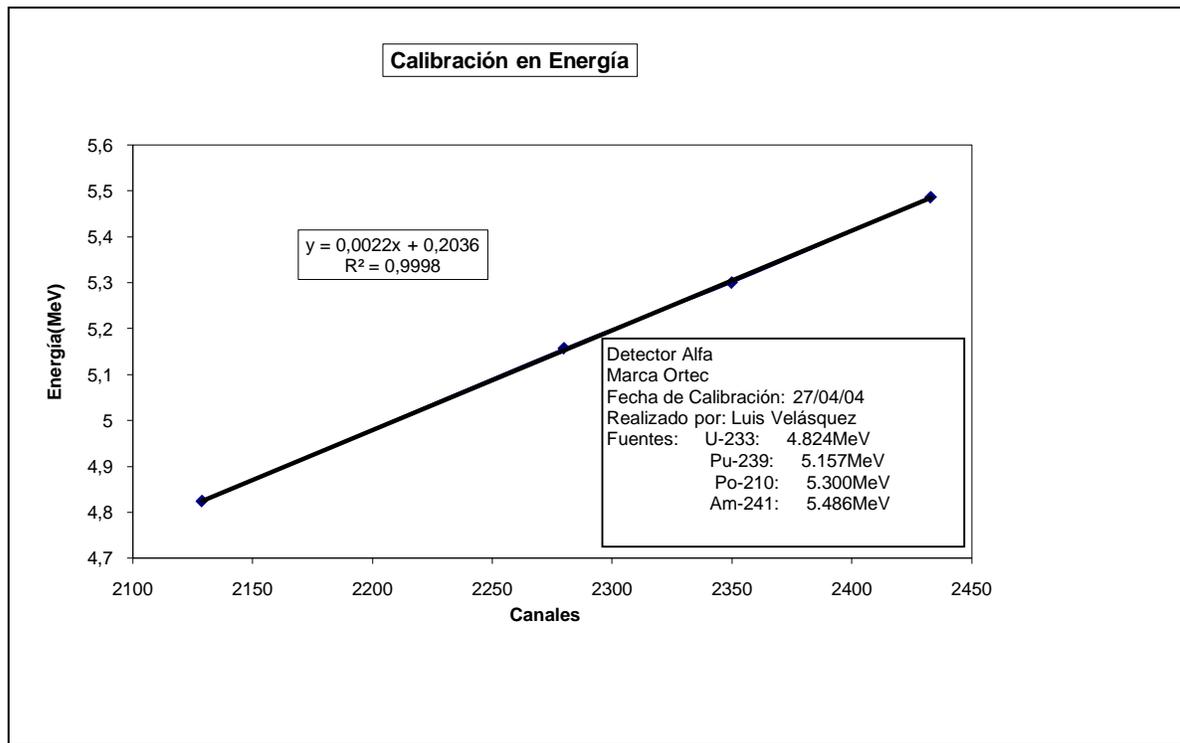
Tiempo de Electrodeposición (seg)	Cuentas Totales
15	54
30	96
45	134
60	160
75	153
90	155



VI.7.- CALIBRACIÓN EN ENERGÍA:

Se tiene los siguientes canales para los radionucleídos siguientes y realizando la ecuación de mínimos de cuadrados se obtiene lo siguiente:

Radionucleído	Canales	Energías Teóricas (MeV)
Uranio-233	2129	4,824
Plutonio-238	2280	5,157
Polonio-210	2350	5,300
Americio-241	2433	5,486



VI.8.- CALCULO DE LA EFICIENCIA FISICA DEL DETECTOR

$$\epsilon = \frac{N}{A * T_c}$$

Donde:  $\epsilon$  : es la eficiencia de conteo del detector.

N : son las cuentas en el pico alfa.

A : es la actividad del radionucleído.

T<sub>c</sub> : es el tiempo de conteo

Actividad (Bq)	Disco1	Disco2	Promedio	Desviación Estándar	Tiempo de Contaje	FONDO
0,3	907	955	931	34	60000	11

Eficiencia = 0,05111667

En %: 5 .

## CAPITULO VII.- RESULTADOS Y DISCUSIONES.-

### VII.1.- Determinación del pH óptimo:

La determinación de un pH fijo en la electrodeposición es necesario porque un pH muy bajo rápidamente corroería el disco antes del paso de corriente, obteniéndose depósitos oscuros con actividad menores a las esperadas y uno muy alto no favorece una disociación del complejo sino la formación de hidróxidos donde los átomos de oxígeno actuarían como blindaje formando oxalato de uranio muy estable, por lo que se determinara el pH en el que se mantiene la solución electrolítica no cristaliza y logra una mayor reducción del uranio.

Para la determinación del pH adecuado se utilizó  $[H_2C_2O_4] = 0.05$  M. Se obtuvo que el pH adecuado es el que se obtiene al hacer preparar la solución electrolítica a un **pH = 2.5**. En pH mayores que este el pH se incrementa rápidamente por la formación de  $H_2 \uparrow$  en el cátodo, más rápidamente en pH:4 que en pH:3, a valores de pH entre 11.3-11.5 obteniéndose una menor eficiencia de electrodeposición.

### VII.2.- Determinación de la distancia óptima ([artículo de jorge](#))

La determinación de la distancia entre los electrodos es necesario porque de acuerdo a las referencias valores pequeños produciría en el cátodo un oscurecimiento y a distancias grandes resultaría en ebullición y por tanto pérdida del electrolito y de la sustancia electroactiva. Se realizaron depósitos a 2mm y 4mm. A 6mm no se pudieron terminar las electrodeposiciones por la alta ebullición y pérdida del electrolito. Obteniéndose mejores resultados a 4mm.

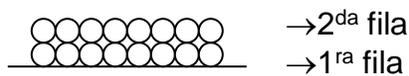
Conc. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH	Distancia Ánodo-Cátodo	Conc. H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Molar	Densidad de Corriente(A/cm <sup>2</sup> )	Tiempo (Horas)
1.190M	2.5	4mm	0.05	0.55	1

VII.3.- Determinación de la Concentración de ácido oxálico óptima.-

Se requiere de la presencia  $H_2C_2O_4$  porque si la solución electrolítica contuviera Fe interferiría en la electrodeposición del U-238 debido a su reducción sobre el disco de acero actuando como blindaje obteniendo un menor número de cuentas a la hora de hacer la lectura por espectrometría alfa. Una alta concentración de ácido oxálico presenta una electrodeposición oscura por la corrosión que provocaría el oxalato por ser un anión agresivo, en el disco de acero y un mayor grado de dificultad para la electrodeposición del uranio debido a que también lo acompleja obteniéndose un menor número de cuentas.

Una baja concentración sería poco eficaz en acomplejar el Fe y algo de Fe se electrodepositaría obteniéndose un menor número de cuentas.

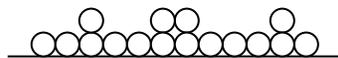
El anión oxalato al acomplejar el Uranio permite que su reducción sea uniforme y no ocurra una reducción por zonas(Ver Fig.) ocurriendo una pérdida de la actividad alfa.



La radiación es absorbida por los átomos de la 2<sup>da</sup> fila obteniéndose menos cuentas.



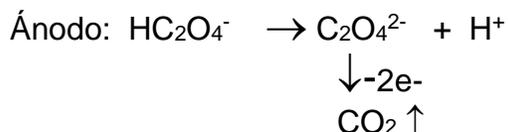
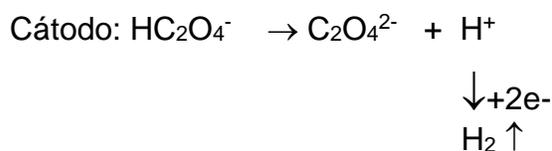
Concentración adecuada de  $H_2C_2O_4$ , deposito ligeramente uniforme



Concentración no adecuada de  $H_2C_2O_4$ , deposito no uniforme.



El desprendimiento de Hidrógeno  $H_2 \uparrow$  (reducción de los protones de la solución electrolítica en el cátodo) y de  $CO_2 \uparrow$  (por la descarboxilación del oxalato en el ánodo) proporciona un movimiento (agitación) de la solución electrolítica permitiendo así una mejor reducción del  $U^{6+}$  del  $(UO_2)^{2+}$  en el cátodo ya que fácilmente migrarían a la doble capa eléctrica para luego reducirse a uranio metálico observándose cierta fosforescencia propio del U-238 al interactuar con los electrones que se movilizan sobre el cátodo. Al formarse hidrógeno gaseoso ( $H_2 \uparrow$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2 \uparrow$ ) entonces el  $HC_2O_4^-$ , de la solución, se disocia para mantener la concentración de los iones  $H^+$  y  $C_2O_4^{2-}$  en la solución electrolítica, de acuerdo al principio de Le-Chatelier para mantener el pH actuando así aparte de acomplexante del Fe, como búffer:



Por tanto el  $H_2C_2O_4$  también cumple la función de búffer.

El voltaje va disminuyendo conforme ocurre la electrodeposición, esto es porque algo de la solución se va evaporando durante la reducción electrolítica haciéndola más concentrada, adicionalmente la conductividad del  $C_2O_4^{2-}$  es mayor que el  $HC_2O_4^-$ .

Se observa que a partir de  $[H_2C_2O_4] = 0.025 \text{ M}$  en el baño electrolítico las el pH es estable y se obtienen un mayor número de cuentas al momento de realizar el contaje alfa. En  $0.05 \text{ M}$  el depósito presenta una mejor apariencia (se observa fosforescencia en el depósito, donde está se irá oscureciendo conforme aumenta la concentración de  $[H_2C_2O_4]$ ). Por tanto en estas concentraciones de ácido oxálico no interfiere en las determinaciones de U-238.

(2:Dr. J. Bockris: "Electroquímica Moderna". Vol. II. Editorial Reverté S.A. , España, P.852-876(1980)).

VII.4.- Determinación de la Densidad de Corriente Óptima:

De acuerdo a los resultados obtenidos el valor con el cual se obtiene las mejores electrodeposiciones es: Densidad de corriente  $0.55 \text{ A/cm}^2$  para lo cual hay que imprimir una corriente 0.61 Amperios.

VII.5.- Determinación del Tiempo Optima:

El tiempo obtenido es 1 hora después de este tiempo los contaje Alfas obtenidos no aumentan. No se considera tiempos mayores porque los se evapora la solución electrolítica y los contajes tienden a una pequeña disminución aparte que se observa la superficie del cátodo de acero inoxidable ligeramente oscura.

## **CAPITULO VIII: CONCLUSIONES**

Los parámetros obtenidos para una Eficiente electrodeposición son:

- pH: 2.5, controlarlo durante la electrodeposición.
- Distancia Ánodo - Cátodo: 4mm.
- Concentración de Ácido Oxálico 0.05Molar.
- Corriente de 0.61 Amperios (Densidad de corriente 0.55 A/cm<sup>2</sup>).
- Tiempo de electrodeposición 1 hora.

La espectrometría Alfa resulta una técnica cuya mayor ventaja es la sensibilidad que se puede obtener al aumentar el tiempo de contaje y la desventaja es que el vacio necesario para realizar un buen contaje es muy complicado mantenerlo en el tiempo, sino obtiene un vacio constante las cuentas ya no aumentan debido a la fácil perdida de energía de las partículas Alfas con el aire.

## **CAPITULO IX.-REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.-**

- (1) GRINDLER, JAMES E. The Radiochemistry of Uranium.
- (2) Dr. J. Bockris: "Electroquímica Moderna". Vol. II. Editorial Reverté S.A. , España, P.852-876(1980).
- (3) Dr. J. M. Alpízar, Dr. F. H. Albertus.: "Métodos electroquímicos de análisis" Editorial Pueblo y Educación, La Habana. P. 266-271(1993).
- (4) Dr. F. Burriel, "Química Analítica Cualitativa". Editorial Paraninfo S.A. Edición 14, España. P. 831-842(1991).
- (5) G. H. Ayres. "Análisis Químico Cuantitativo". Editorial HARLA. México. P.135-140(1970).
- (6) Dr. Gastón Pons Muzzo. "Fisicoquímica". Univ. Nac. San Marcos, Sexta edición, Lima. P.418-421(1985).
- (7) Dr. Xavier Ortega Aramburu. "Radiaciones Ionizantes: su utilización y riesgos". Editorial Edicions UPC, Primera edición, Barcelona. P.372-378(1994).
- (8) Gonzáles, S.; Osoreo, J.; López, E.; Martínez, J. & Jara, R. 1999. Informe Radiológico Ambiental 1994-1998. Instituto Peruano de Energía Nuclear. Lima-Perú.
- (9) Dr. A. Tanarro: "Instrumentación Nuclear". Editorial JEN. Madrid.

- (10) P.21-25(1970) ICRP: "Biological Effects of Inhaled Radionuclides", Annals of the International Commission on Radiological Protection, Editorial: Pergamon Press.
- (11) Technical Reports Series N° 295: "Measurement of Radionuclides in Food and the Environment. IAEA, Viena(1989).
- (12) Michel, G.Barci -- Funel: "One Step Ion Exchange Process for the Radiochemical Separation of americium, plutonium, neptunium in sediments". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry": Vol.240 N°2. P.:467-470(1999).
- (13) Alfonso Sánchez Ocampo. (1994). "Efectos del uranio en seres vivos". <http://www.amcmh.org/derechoRV063.htm>. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química. México D. F. 08/XII/01.
- (14) Actualidad Institucional: Instituto Peruano de Energía Nuclear. Septiembre(1999).
- (15) KAPLAN IRVING Física Nuclear. Tercera edición, Editorial: Adison-Wesley, Publishing Company. España-1970.
- (16) <http://www.angelfire.com/sc/energianuclear/peligros.html>

## ANEXOS

### Anexo1: TEORIA DE LA ELECTRODEPOSICIÓN

La electrodeposición entraña dos aspectos. El primero es el proceso de depósito, es decir el camino que emprende un ión de la disolución cuando se desplaza y se incorpora a las redes cristalinas de los metales que constituyen el electrodo.

El segundo aspecto se refiere al aspecto de la cristalización o crecimiento de los cristales que es el nombre dado al proceso conjunto por el que los actos individuales del depósito de iones se enlazan para hacer crecer los cristales primitivos u originar un nuevo cristal.

#### Limitación De La Velocidad De Las Reacciones Electroquímicas Por Fenómenos De Transporte:

Consideremos que la reacción electroquímica siguiente:



Está compuesta por los procesos o pasos individuales siguientes:

1. Ox. (seno de la solución)  $\Rightarrow$  Ox. (superficie electrodo).
2. Ox. (superficie electrodo) +  $z\text{e}^- \Rightarrow$  Red.

El segundo paso es la reacción electroquímica propiamente dicha, mientras que el primero es el proceso de transporte de masa desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. Estos procesos tienen velocidades finitas y desde el punto de vista eléctrico, son reacciones en serie. El flujo total de electrones, que no es más que la corriente eléctrica que circula por la celda, puede estar limitado por una de estas reacciones en serie.

Cuando la velocidad de la reacción de transferencia electrónica (paso2) es lo suficientemente rápido, los fenómenos de transporte de masa hacia el electrodo (paso1) podrán limitar la velocidad del proceso total.

Existen tres formas de transporte de la materia hacia el electrodo:

- a. Migración.- es el resultado de la fuerza que ejerce el campo eléctrico creado entre los electrodos sobre las partículas cargadas que se encuentran dentro de

este campo. Exceptuando los métodos conductimétricos, los efectos de la migración no tiene utilidad en electroquímica analítica, por lo que es una práctica generalizada el utilizar un exceso de un electrólito inerte (electrólito soporte), de forma que la migración de la especie electroactiva sea minimizada hasta el punto que sea despreciable. (especie electroactiva: es aquella que va a intervenir en los procesos de óxido-reducción. A las otras se le denomina observadoras.)

- b. Convección.- en el transporte por convección la especie electroactiva es arrastrada hacia el electrodo debido al movimiento de la solución. La convección se puede producir por alteraciones térmicas, variaciones en la densidad de la solución o por agitación mecánica.
- c. Difusión.- es el proceso de transporte que limitara la velocidad total de la reacción electroquímica en presencia de electrólito soporte en exceso y garantizando una convección constante mediante agitación.

(4: Dr. J. M. Alpízar, Dr. F. H. Albertus.: "Métodos electroquímicos de análisis" Editorial Pueblo y Educación, La Habana. P. 266-271(1993)).

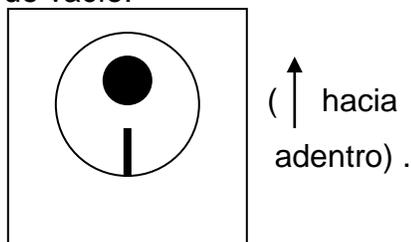
**Anexo 2: Manejo del Sistema de Espectrometría Alfa**

## A.-Procedimiento de Manejo del espectrómetro Alfa.-

1. Conectar la corriente al ambiente de Radiometría (botón verde).
2. Conectar al toma corriente el UPS.
3. Encender CPU y monitor.
4. Activar el programa maestro y configurarlo para un contaje de 1000 seg.
5. Encender fuente de poder Model 2100.
6. Encender la cadena alfa llevando el swith al medio (bias).

7. Llevar  para poder abrir la camara de vacío.

8. Colocar el disco de la siguiente manera:



9. Es decir si el deposito no esta centrado en el disco deberá colocarse más hacia adentro como la figura.
10. Cerrar la compuerta.

11. Llevar hacia arriba 

12. Encender la bomba de vacío y que la aguja llegue a 50 unidades de presión.

13. Llevar 

14. Apagar la bomba.
15. Presionar Alt+F3 para borrar algún espectro si apareciera al activarse el programa maestro.
16. Para iniciar contaje Alt+F1.
17. Al finalizar nombrar la muestra presionando Alt ss. Por ejemplo muestra de uranio DC1.

18. Luego guardarlo en la memoria, presionando alt f + A, con el código a(mes)(día)(numero de lectura en el día). Ejemplo: a071701.
19. Para otra muestra repetir los pasos 9-20.
20. Retirar el disco.

#### Observaciones

1. Si se apagara antes se perdería la presión de vacío y en consecuencia las lecturas no serian correctas.

### **Anexo 3.- Descripción del Sistema Espectrometría Alfa.-**

B.1.- Descripción.- El sistema consta de cámaras de vacío con detectores de ión implantado, pre-amplificador y amplificador. El conjunto envía los datos a un módulo conversor analógico digital que está conectado a una computadora. El manejo del sistema se hace a través de un software (MAESTRO) que permite el análisis de los datos, el almacenamiento de la información y la implementación de programas de trabajo.

#### **B.2.- MATERIALES**

B.2.1.- Fuente Patrón de 3 radionucleídos emisores alfa ("fuente de tres picos") de energías bien diferenciadas, obtenida por electrodeposición. Ejm.: U-233, Pu-239, Am-241.

B.2.2.- Disco de acero inoxidable AISI 304L de 2cm de diámetro, pulido en una de sus caras.

#### **B.3.- MEDICIÓN DE LA FUENTE**

B.3.1.- Colocar la fuente alfa de tres picos en la cámara alfa, en una geometría definida. La distancia al detector determina la geometría empleada.

B.3.2.- Cerrar herméticamente la cámara y efectuar vacío.

B.3.3.- Aplicar la correspondiente tensión al detector acorde a las especificaciones del fabricante.

B.3.4.- Medir durante el tiempo necesario para coleccionar suficiente número de cuentas, de manera tal que sea posible la identificación de los picos.

B.3.5.- Archivar el espectro obtenido de la fuente alfa.

B.3.6.- Mediante el empleo del software asociado que controla el sistema de espectrometría alfa, cargar los datos de las energías correspondientes a los números de canal en los cuales aparecen los picos del espectro.

B.3.7.- Llevar el voltaje a "0" voltios y permitir el ingreso de aire.

B.3.8.- Abrir la cámara y retirar el disco.

#### B.4.- MEDICION DEL FONDO

B.4.1.- Colocar el disco de acero inoxidable, perfectamente desengrasado y seco, en la cámara alfa, en una geometría definida. Este disco de acero inoxidable se utiliza para las mediciones de fondo. La distancia al detector determina la geometría empleada.

B.4.2.- Cerrar herméticamente la cámara y efectuar vacío.

B.4.3.- Aplicar la correspondiente tensión al detector.

B.4.4.- Medir el fondo durante 60 000 segundos como mínimo.

B.4.5.- Archivar el espectro de fondo obtenido, para la mencionada cámara y la geometría de medición empleada.

Para la calibración en energía se registra el número de canal donde se ubica el centroide de cada pico y se lo asocia con la energía del radionucleído correspondiente a dicho pico. El software traza la curva de energía en función del número de canal. (Este procedimiento también es posible haciendo un ajuste de mínimos cuadrados entre la Energía “y” con el canal correspondiente “x”).

C.- Procedimiento para la Determinación de Eficiencia del Sistema de Espectrometría Alfa.-

C.1.- Colocar la fuente alfa de actividad conocida "patrón alfa" en la cámara, con la geometría empleada para la medición de fondo.

C.2.- Repetir los pasos detallados anteriormente midiendo durante el tiempo necesario para coleccionar suficiente número de cuentas.

C.3.- Archivar el espectro obtenido.

C.4.- Descontar el espectro de fondo.

C.5.- Determinar las cuentas por segundo del espectro, empleando el software asociado al sistema de espectrometría alfa.

C.6.- Determinar la eficiencia del detector empleando la siguiente expresión:

$$\varepsilon = \frac{N}{A * T_c}$$

Donde:

$\varepsilon$  : es la eficiencia de conteo del detector.

N : son las cuentas en el pico alfa.

A : es la actividad del radionucleído.

$T_c$  : es el tiempo de conteo

D.- ANALISIS DE ESPECTROS

El tratamiento de los espectros de las muestras se realiza a través de un software (MAESTRO) que permite el análisis de los datos, manipulación de los espectros, definiciones de las regiones de interés, el almacenamiento de la información. Todos los espectros de las muestras medidas se archivan, y los cálculos se realizan sobre cada uno de ellos manualmente.

El análisis de la superposición de picos se efectúa también manualmente con la ayuda de un software adecuado. (Para esto último el MAESTRO II).

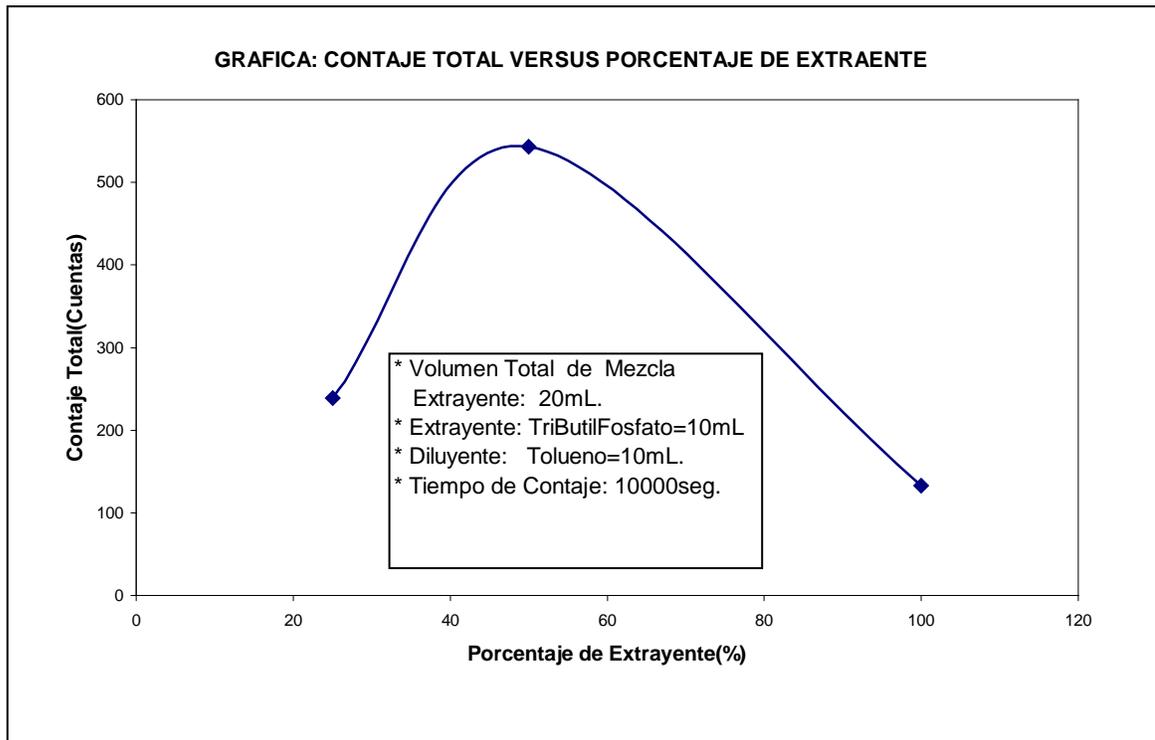
**Anexo 4: Evaluación de la Mezcla Extraente** .- El estudio posterior realizado fue la evaluación de la ideal mezcla de Solvente para extraer el U-238 de los digestados de muestras ambientales y Biológicas obteniéndose los siguientes resultados:

% Extraente	Disco	Cuentas Totales	Promedio de Contaje	Desviación Estándar
25,0	1	215	239	42
	2	248		
	3	308		
	4	206		
	5	216		
50,0	1	465	494	64
	2	435		
	3	453		
	4	593		
	5	522		
100,0	1	144	133	32
	2	136		
	3	177		
	4	116		
	5	92		

Promediando:

Porcentaje (%)	Contaje Promedio
25	239
50	543
100	133

Graficando:



**Anexo 5: Fotos del Trabajo en laboratorio de Radioquímica y Radiometría de la Departamento de Control Ambiental de la Dirección General de Seguridad Radiológica (DGSR)**

Figura 11: Sistema de Electrodeposición.

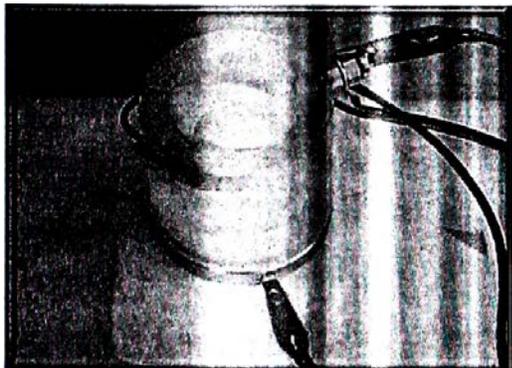


Figura 12: Fuente de poder y Mutimetro

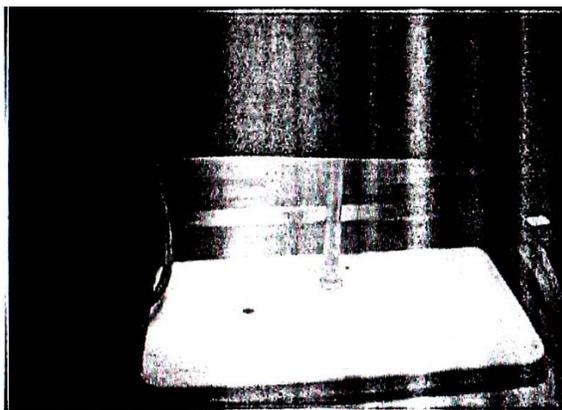


Figura 13: Secado de disco de acero después de electrodeposición.

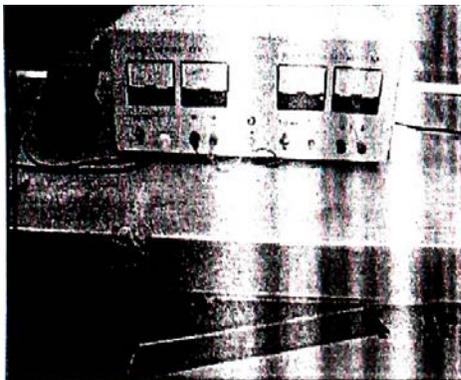


Figura 14: Pruebas de Extracción con mezclas de TBP/Tolueno



Figura 15: Electrodepósitos obtenidos

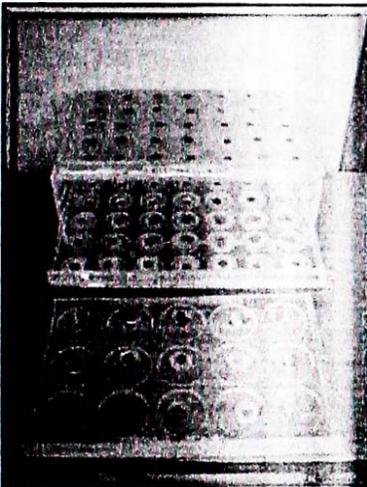


Figura 16: Laboratorio de Radiometría



Figura 17: Espectros obtenidos

