

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Determinaciones analíticas de diversos nucleidos alfa-activos
por espectrometría alfa con semiconductores**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Miguel Luis Aceña Barrenechea

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

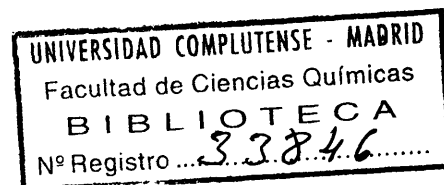


5326696403

DETERMINACIONES ANALITICAS DE DIVERSOS NUCLEIDOS
ALFA-ACTIVOS POR ESPECTROMETRIA ALFA
CON SEMICONDUCTORES

POR

MIGUEL-LUIS ACEÑA BARRENECHEA



MEMORIA

PRESENTADA PARA ASPIRAR AL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

b25018553
i37436326

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR
MADRID, 1975

INDICE DE MATERIAS

| | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| I.- INTRODUCCION | 1 |
| II.- ESPECTROMETRIA ALFA | |
| 1. Introducción | 5 |
| 2. Espectrómetro alfa | 9 |
| 2.1. Detector | 9 |
| 2.2. Cámara de medida | 11 |
| 2.3. Electrónica asociada | 12 |
| 3. Análisis de los espectros alfa | 14 |
| 3.1. Relación entre los porcentajes de los nucleí- dos que integran una fuente alfa-activa y el número de partículas emitidas por los mismos . | 22 |
| 3.2. Determinación de las áreas de pico en un espec- tro complejo | 24 |
| 3.2.1. Ajuste con intervención de pesos | 35 |
| III.- PREPARACION DE FUENTES ALFA | |
| 1. Introducción | 40 |
| 2. Parte experimental | 46 |
| 2.1. Equipo empleado | 46 |
| 2.2. Reactivos | 48 |
| 2.3. Condiciones experimentales | 49 |
| 2.3.1. Densidad de corriente | 50 |
| 2.3.2. Acidez | 51 |
| 2.3.3. Tiempo de electrolisis | 51 |
| 2.3.4. Concentración de NH_4Cl | 51 |
| 2.3.5. Electrolisis en medio NH_4NO_3 | 52 |

| | |
|---|-----|
| 2.4. Preparación de fuentes de elementos actínidos | 52 |
| 2.5. Preparación de fuentes de uranio | 53 |
| 2.6. Espectros alfa obtenidos | 56 |
| 2.7. Adherencia del depósito | 58 |
| 3. Discusión de resultados | 59 |
| IV.- DETERMINACION DE RIQUEZA ISOTOPICA EN URANIO | |
| 1. Introducción | 63 |
| 2. Parte experimental | 68 |
| 2.1. Preparación de patrones | 68 |
| 2.2. Equipo empleado | 71 |
| 2.3. Análisis de espectros | 71 |
| 3. Interpretación de resultados | 72 |
| 3.1. Cálculo de los fondos de interferencia, F_i | 72 |
| 3.1.1. Método de ajuste de las ecuaciones de los fondos | 77 |
| 3.2. Resultados obtenidos | 80 |
| 4. Discusión de resultados | 85 |
| V.- DETERMINACION DE ISOTOPOS DE PLUTONIO Y AMERICIO-241 | |
| 1. Introducción | 90 |
| 1.1. Fundamento teórico del método | 94 |
| 2. Parte experimental | 99 |
| 2.1. Equipos empleados | 99 |
| 2.2. Preparación de muestras | 100 |
| 2.3. Separación del ^{241}Am | 100 |
| 2.4. Medidas realizadas | 101 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 2.4.1. | Determinación de la concentración de plutonio | 101 |
| 2.4.2. | Determinación de la actividad alfa . . . | 101 |
| 2.4.3. | Espectros realizados | 102 |
| 3. | Discusión de resultados | 103 |
| 3.1. | Método espectrométrico combinado con la medida de la actividad específica | 103 |
| 3.2. | Métodos de descomposición de espectros con patrón interno de ^{210}Po | 108 |
| 3.3. | Comparación de resultados | 121 |

VI.- DETERMINACION DE TRAZAS DE PLUTONIO-236 EN PLUTONIO-238

| | | |
|--------|---|-----|
| 1. | Introducción | 125 |
| 1.1. | Principio del método | 127 |
| 1.1.1. | Procedimiento directo | 127 |
| 1.1.2. | Procedimiento indirecto | 129 |
| 2. | Parte experimental | 132 |
| 2.1. | Purificación del plutonio | 132 |
| 2.2. | Separación del uranio | 133 |
| 2.2.1. | Separación U (VI)/Pu (IV) en medio clorhídrico, con resinas cambiadoras de anión | 133 |
| 2.2.2. | Separación de U (VI)/Pu (III) en medio clorhídrico por extracción con clorhidrato de trilaurilamina | 133 |
| 2.2.3. | Separación U (VI)/Pu (IV) en medio nítrico por extracción con fosfato de tributilo | 134 |
| 2.3. | Preparación de muestras | 137 |
| 2.3.1. | Fuentes de plutonio | 137 |
| 2.3.2. | Fuentes de uranio | 138 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 2.4. | Espectrometría alfa | 138 |
| 2.4.1. | Espectrómetro utilizado | 138 |
| 2.4.2. | Espectros de plutonio | 139 |
| 2.4.3. | Espectros de uranio | 140 |
| 3. | Resultados y discusión | 141 |
| 3.1. | Resultados | 141 |
| 3.2. | Discusión | 141 |
| 3.2.1. | Corrección relativa a los nucleidos residuales | 141 |
| 3.2.2. | Intervalo de tiempo necesario entre la purificación del ^{238}Pu y su análisis (procedimiento indirecto) | 146 |
| 3.2.3. | Efectos debidos al fondo del detec- tor y al apilamiento de impulsos - (procedimiento directo). | 147 |
| 3.2.4. | Cálculo de errores | 148 |
| 3.3. | Conclusiones | 152 |

VII.- CALCULO DE ERRORES

| | | |
|------|--|-----|
| 1. | Introducción | 155 |
| 1.1. | Precisión en el ajuste | 158 |
| 1.2. | Precisión en la determinación de lds R_i | 161 |
| 1.3. | Errores sistemáticos | 162 |
| 2. | Parte experimental | 163 |
| 3. | Discusión de resultados | 166 |

VIII.- APENDICES

| | | |
|----|---|-----|
| 1. | Apendice I.- Diagramas de flujo y programas en lenguaje BASIC o FORTRAN V de los dife- rentes ajustes de espectros y cálculos desa- rollados en esta memoria | 178 |
|----|---|-----|

| | |
|--|-----|
| 2. Apendice II.- Deducción de las expresiones para obtener los contenidos, en átomos por ciento, de ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{238}Pu y ^{241}Am en una muestra de actividad conocida | 199 |
| IX.- CONCLUSIONES | 204 |
| X.- BIBLIOGRAFIA | 212 |

I. - INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION

Aunque en 1.950 se conocía ya el principio del detector semiconductor a conducción (1), la calidad de los cristales prohibía la aplicación a la espectrometría. McKay fué el primero que tuvo la idea de utilizar el campo de una unión p-n para la detección de radiaciones ionizantes (2), (3). La posibilidad de utilizar diodos de barrera de superficie de germanio para la espectrometría alfa fué establecida en 1.956 por Mayer (4). Sin embargo en 1.960, la sola aplicación de los detectores de unión p-n era la espectrometría de partículas pesadas.

Desde entonces, un número considerable de trabajos han sido realizados sobre los detectores a semiconductor (o semictores). Su empleo se ha extendido a la detección y a la espectrometría de partículas beta y gamma, neutrones y a la medida del poder de frenado de partículas de gran energía (5), (6), (7).

La utilización de la espectrometría alfa en la determinación, tanto cualitativa como cuantitativa, de nucleidos que presentan este tipo de desintegración, se remonta a 1.949, y es Ghiorso, Jaffey y colaboradores (8) quienes describen un espectrómetro formado por un analizador de impulsos multicanal asociado a una cámara de ionización con reja, y con cuyo aparato realizan numerosas determinaciones en este sentido. Smith (9) aplica esta misma técnica al análisis isotópico de uranio en 1.957 y, a partir de esta época, dado que el analizador multicanal se convierte en un aparato comercial, el número de trabajos que son publicados sobre este tema, se multiplica ampliamente.

En 1.963, se nos ocurrió la idea (10) de utilizar un espectrómetro alfa a semiconductor, en lugar de emplear la cámara de ionización, en la determinación de riqueza isotópica en uranio, dado - que, como veremos más adelante, este tipo de detectores a semiconductor presentaban una serie de ventajas sobre las clásicas cámaras de ionización con reja.

Posteriormente hemos ido aplicando esta técnica a diferentes problemas de interés, relacionados con la determinación de nucleidos alfa-emisores. Así en 1.967 presentábamos al "Primer Coloquio Hispano Francés sobre tratamiento de Combustibles Irradiados y de la Química del Plutonio" un trabajo acerca de la determinación de ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{238}Pu y ^{241}Am (11); en 1.968 trabajamos en un método que nos permitía determinar trazas de ^{236}Pu en ^{238}Pu (12). En 1.969, en el "Segundo Coloquio Hispano-Francés sobre tratamiento de Combustibles Irradiados. . ." presentábamos un artículo sobre la determinación de algunos isótopos de plutonio ^{236}Pu , ^{238}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu , que tenía como base la espectrometría alfa con semiconductores (13) y, finalmente, en 1.972, publicamos un trabajo en el que se describe un método de determinación de isótopos de uranio y en el cual los datos son procesados en un pequeño - computador Hewlet-Packard (14).

Paralelamente a estos trabajos citados, otros autores han - ido realizando estudios en el mismo campo: Watanabe et al. aplican la espectrometría alfa y gamma para determinar isótopos de - plutonio (15), Kunzendorf determina la composición del uranio - natural y ligeramente enriquecido (16) por medio de la espectro-

metría alfa a semiconductores, e, igualmente, Guery aplica la espectrometría alfa en la determinación de plutonio en aleaciones de uranio-plutonio, con la originalidad de utilizar fuentes espesas en lugar de las clásicas, muy finas, que en esta técnica se suelen emplear (17).

Otros muchos trabajos se podrían citar en este sentido; como - son las determinaciones que hacen de ^{236}Pu Curtis (18) y Smith et al. (19). Sin embargo, ninguno de los que hemos estudiado proporciona métodos generales de aplicación de la espectrometría alfa con semiconductores a la determinación de radionucleidos emisores alfa, - limitándose a casos particulares de características bien determinadas y, normalmente, sin hacer mención de la exactitud y precisión - logradas.

En la presente memoria describimos todo un conjunto de experiencias llevadas a cabo para poder determinar numerosos nucleidos emisores alfa de gran interés tecnológico, utilizándose la espectrometría alfa con semiconductores fundamentalmente. Se hace un breve estudio del método espectrométrico seguido en líneas generales, así como la descripción del material y equipos empleados. Dedicamos un capítulo a la preparación de las fuentes radiactivas, de importancia fundamental en toda medida de partículas pesadas, debido a la autoabsorción, y, finalmente, se hace un estudio de los errores que, en cada caso, afectan a las distintas determinaciones.

Dado que los cálculos, en alguno de los métodos descritos, si no complicados, resultan tediosos, ha sido necesario utilizar en ellos un computador; así, en los apendices, se presentan los dia-

gramas de flujo de los programas de cálculo que ha habido que utilizar e, igualmente, las fotocopias de estos programas.

II . - ESPECTROMETRIA ALFA

1.- INTRODUCCION

Cuando una partícula cargada penetra en la materia, pierde total o parcialmente su energía tras una serie de colisiones con los átomos que la forman, ionizándolos. Si se aplica un campo eléctrico, a través de una resistencia elevada, los iones producidos pueden ser recolectados proporcionando un impulso que será proporcional a la energía perdida por la partícula. Este es el fundamento de la cámara de ionización y, en ella, la materia atravesada por la partícula, se encuentra en estado gaseoso.

En el caso de los semiconductores, la materia encerrada en la cámara es un sólido semiconductor: silicio o germanio, cristalizado y muy puro, fundamentalmente; al penetrar la partícula en él, rompe numerosos enlaces covalentes que forman el retículo cristalino dejando libres pares electrón-hueco (el hueco se comporta mas bien como un electrón positivo que como un pesado ión de este signo (5)). Ahora bien, en un sólido de este tipo, los enlaces también se rompen por efecto de la temperatura (agitación térmica) y la corriente que se produce al aplicar un campo eléctrico enmascararía el impulso formado al ser penetrado por la partícula; es por esto que un cristal de germanio o silicio no puede ser utilizado de esta forma para la detección de partículas cargadas, a no ser que se trabajase a temperaturas próximas a 0°K y el cristal fuera extraordinariamente puro. El problema se ha resuelto polarizando inversamente una barrera de silicio (o germanio) de tipo p-n, es decir, con impurezas trivalentes (tipo p) y pentavalentes (tipo n); lo que da origen a que se forme una zona entre ambos prácticamente

libre de portadores de carga. Cuando la partícula llega a esta zona disipa su energía en ella creando una serie de pares electrón-hueco, que, en virtud de su gran movilidad, son captadas por los electrodos en tiempos extraordinariamente cortos.

La energía necesaria para crear un par electrón-hueco, es independiente de la energía de la partícula y, experimentalmente se ha visto que son 3,5 eV para el silicio y 2,8 eV para el germanio, esto es, unas diez veces menor que para crear un par ión-electrón en un gas.

Las ventajas que presenta esta "cámara de ionización de estado sólido" frente a la clásica de gas, son, fundamentalmente:

a) Mayor poder de resolución en energía: Al necesitar menos - energía el Si o el Ge para "ionizarse" que un gas, el número de - cargas elementales producidas por una partícula de la misma energía será mucho mayor en la primera. Ahora bien, los efectos de la dispersión estadística que tienen lugar en un espectrómetro hacen que la línea correspondiente al análisis de los impulsos producidos por partículas monoenergéticas se ensanche y tome una forma - aproximadamente gaussiana. Se define la resolución en energía como la anchura de la línea o pico a la mitad de su altura, bien expresada en energía o bien en porcentaje de esta anchura con respecto a la energía del máximo del pico. Si se asume la forma de línea a una gaussiana, esta anchura es proporcional a la raíz cuadrada - del número de impulsos que integran el pico y así, por ejemplo, - para una partícula alfa de 5 MeV que pierda toda su energía en la

zona sensible libre de portadores de carga de un semiconductor de silicio sería:

$$\overline{\Delta N} = K_1 \sqrt{\frac{5 \cdot 10^6}{3,5}} = K_1 \times 1,2 \times 10^3$$

frente a $1,43 \cdot 10^6$ pares electrón-hueco formados, esto es un 0,08. K_1 %. En las mismas condiciones, la dispersión en una cámara de ionización de gas, cuya energía de ionización viene a ser de 32,5 eV, daría una anchura media

$$\overline{\Delta N_2} = K_2 \sqrt{\frac{5 \cdot 10^6}{32,5}} = K_2 \times 3,9 \times 10^2$$

frente a $1,54 \cdot 10^5$ pares ión-electrón formados, o sea $0,25 \cdot K_2$ %; con la suposición que $K_1 = K_2$ se obtiene una anchura en esta última unas tres veces mayor.

b) Mayor resolución en tiempo: La movilidad de los electrones y huecos es elevada, unida esta circunstancia a las pequeñas dimensiones de la zona sensible, resulta un tiempo de recolección de cargas muy corto y, por tanto, un poder de resolución en tiempo muy elevado, del orden del nanosegundo.

c) Mayor eficacia de detección a igualdad de geometría:

Al ser mucho mayor la densidad de un sólido que la de un gas, la partícula ionizante puede perder toda su energía en un recorrido extraordinariamente corto; así una partícula alfa de 5 MeV de energía, que en aire tiene un alcance de unos 3 centímetros, bastan 25 μ m de silicio para detenerla completamente. Esto hace que

se consigam altas eficiencias de detección con muy pequeñas zonas, de efecto de campo.

- d) Son menores los problemas de recombinación de iones en silicio o germanio de alta pureza que en un gas.
- e) Los problemas de la pureza del gas con relación a la estabilidad en el tiempo, no existen.
- f) Los detectores son más pequeños y compactos.
- g) La geometría y profundidad de la barrera se controla muy fácilmente.
- h) Es fácil conseguir una buena estabilidad a lo largo del tiempo.

Como inconvenientes con relación a la cámara de ionización se tienen:

- a) Hace falta una electrónica mas depurada dado que la señal que producen los semiconductores es pequeña.
- b) El ruido generado en el detector, como resultado de la corriente de fuga y las fluctuaciones en la densidad de portadores de carga, es frecuentemente un factor significativo en el diseño y selección de estos detectores.

Se usan mas frecuentemente los detectores de silicio que los de germanio, porque permiten operar a temperatura ambiente, ya que en el germanio se producen con más facilidad pares electrón-hueco, siendo más elevada la corriente parásita al aplicar un campo eléctrico y ello obliga a trabajar a temperaturas muy bajas.

Aparte de los homogéneos, que como ya se ha dicho, no son prácticos, se conocen tres tipos de detectores: de unión difusa, de barrera de superficie y compensados con litio (5), (7). En todas las experiencias que se describen en esta memoria, solamente se han utilizado detectores de silicio de barrera de superficie.

2.- ESPECTROMETRO ALFA

Si bien a lo largo de la realización de las numerosas medidas y espectros se han utilizado diferentes espectrómetros, en general ha sido la misma la constitución de todos ellos; esto es: un detector de barrera de superficie de silicio, una cámara de vacío, un preamplificador sensible a carga, un amplificador de bajo nivel de ruido, un amplificador de ventana (éste se ha suprimido en la realización de espectros en los que se deseaba muy buena resolución) y un analizador de impulsos multicanal. El esquema se da en la figura 1. Como elementos auxiliares, no imprescindibles, integran también el espectrómetro, un generador de impulsos a contactos de mercurio y un medidor de ruido.

2.1.- Detector.

Como ya se ha indicado, han sido varios los detectores de barrera de superficie que se han utilizado, según la resolución necesaria y la actividad de la fuente a medir, lo que se justificará en cada caso. En general, un detector de barrera de superficie de silicio (figura 2) consta de los siguientes elementos: un disco de silicio de tipo n al que por la acción de un medio oxidante se le

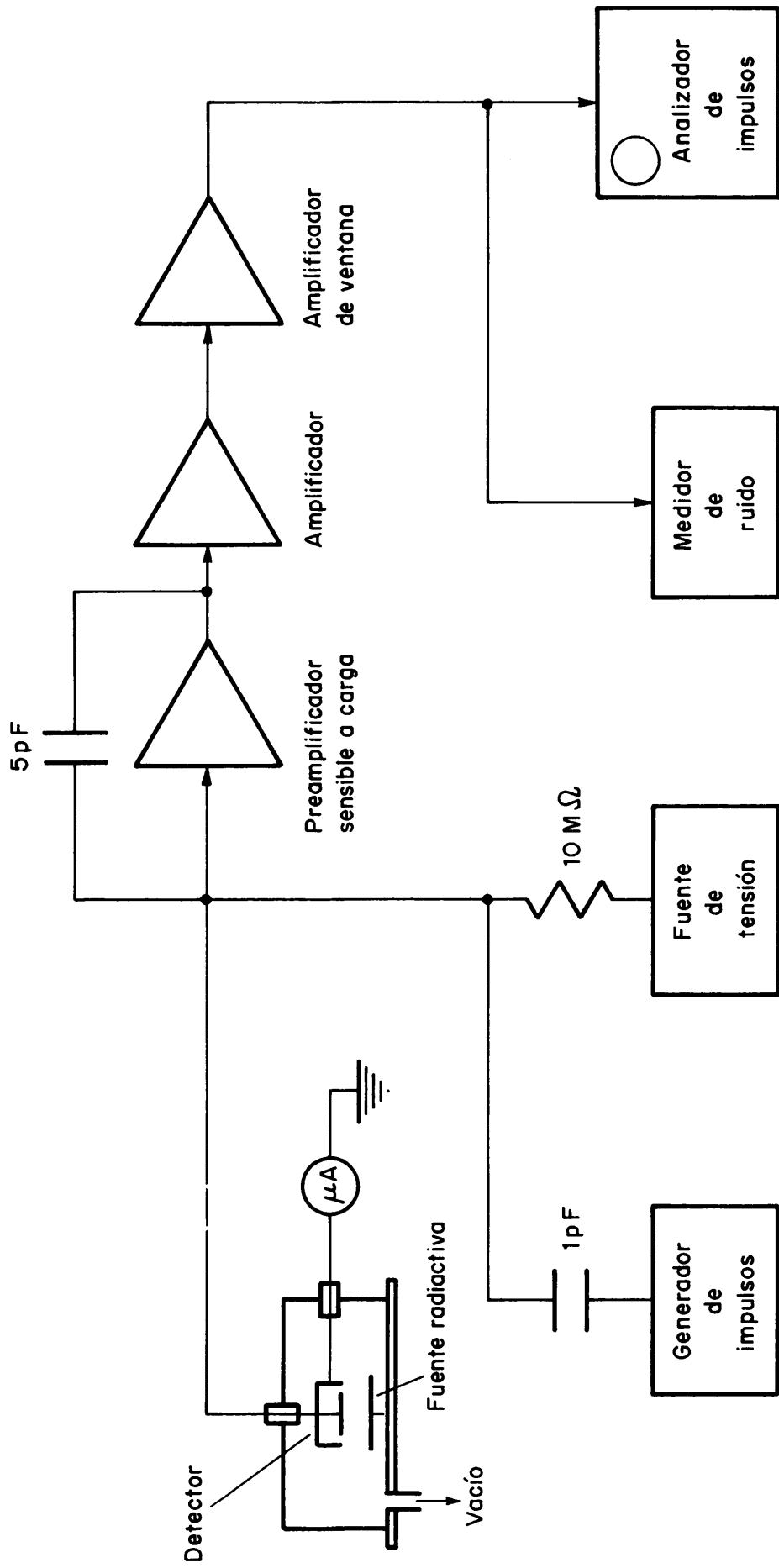
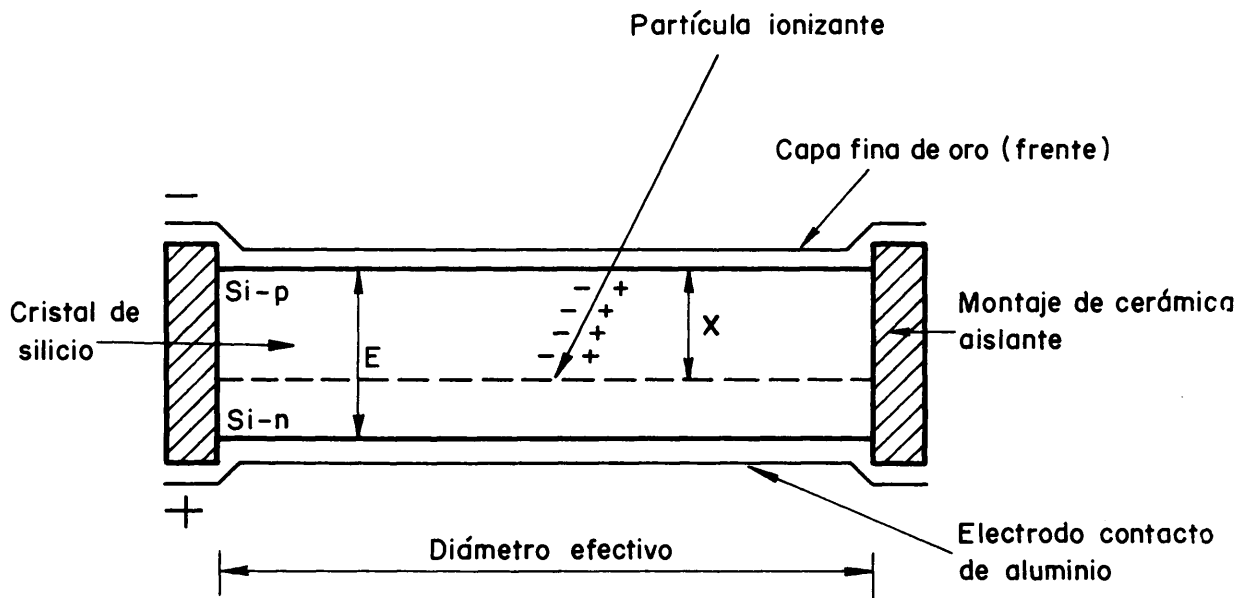


FIG. 1. — ESQUEMA DE UN ESPECTROMETRO A SEMICONDUCTOR PARA PARTICULAS ALFA.



E = Espesor total de silicio.
 X = Zona de carga de espacio.

FIG.2.— ESQUEMA DE UN DETECTOR DE BARRERA DE SUPERFICIE DE SILICIO.

proporciona una fina capa de inversión protegida con una delgada - película de oro que se logra por evaporación en vacío ($\sim 40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) que sirve como contacto al electrodo negativo. El contacto positivo se consigue con una capa de aluminio en la cara no oxidada del disco. El conjunto va protegido con un aislador de cerámica y todo encerrado en un montaje metálico provisto de un conector.

Para que el impulso creado por una partícula que llega al detector sea exactamente proporcional a la energía de ésta, el recorrido de la partícula dentro de la zona sensible, libre de portadores, del detector, debe ser menor que el espesor de esta zona. Se demuestra (6) que este espesor viene dado por la expresión:

$$x \simeq 0,5 (P_n V)^{1/2} \quad (2.1)$$

en la que P_n es la resistividad del silicio tipo n a temperatura ambiente en $\Omega \text{ cm}$. V es la tensión de polarización aplicada, en voltios y x el espesor en μm .

Por otra parte se requiere un mínimo de campo eléctrico para asegurar una completa recolección de cargas, que es condición indispensable para una respuesta lineal y una óptima resolución, y este mínimo depende de la masa de las partículas (densidad específica de ionización) que se analizan: a mayor masa es requerido un campo más intenso. Puede demostrarse que el campo eléctrico aplicado a un detector de barrera de superficie es máximo en la interfase Au-Si y decrece linealmente hasta cero a la distancia x del electrodo de Au. La máxima intensidad de campo eléctrico (en la superficie) puede ser calculada con la expresión:

$$E = 4,2 \cdot 10^4 V \frac{1}{2} P_n^{-1/2} \quad (2.2)$$

en la que E viene dado en vol.cm^{-1} . Experimentalmente se determina este mínimo de campo eléctrico por las condiciones de mejor resolución lograda.

Igualmente es muy importante la capacidad de un detector por el mayor efecto que tiene sobre la contribución de ruido del preamplificador, al aumentar su carga capacitiva (6). Esta viene dada por:

$$C_d = 21 \cdot 10^3 A (P_n V)^{-1/2} \quad (2.3)$$

donde C_d es la capacidad del detector en pF y A el área activa del diodo en cm^2 . Así vemos que, si bien experimentalmente es conveniente disponer de detectores de gran área, porque serían mejores las condiciones de geometría, velocidad de recuento, etc., sin embargo se está limitado por la resolución que empeora al aumentar el ruido que depende de la capacidad. Si se aumenta la tensión de polarización, aumenta la barrera y la capacidad del detector disminuye, al ser inversamente proporcional a aquella, y, por lo tanto, disminuye el ruido del preamplificador; sin embargo crece el ruido del detector, que lo hace al incrementarse volumen sensible, ya que aumenta la corriente inversa, lo que hace necesario buscar una solución de compromiso para cada detector.

2.2.- Cámara de medida.

Tanto el detector como la fuente a medir deben ir encerrados en una cámara que opera en vacío y en la oscuridad.

Es necesario trabajar en vacío para evitar la degradación de energía en las partículas por efecto de choques con las moléculas de los gases del aire. En principio sería necesario un vacío lo más alto posible para que esta degradación fuera mínima, sin embargo esto llevaría consigo una contaminación del detector por efecto de los núcleos de retroceso, que llegan a él con la misma probabilidad que las partículas cargadas, e, incluso, de los átomos de la muestra que aquellos puedan arrastrar (20), lo que se evita en gran parte trabajando a presiones no inferiores a 0,1 mm de Hg (vacío producido por una bomba rotatoria), si bien sería posible también recubrir la muestra con una fina película de un espesor del orden de 5 a 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (que viene a ser el del alcance de los núcleos de retroceso) de algún material plástico o barniz. Esta última solución no se ha adoptado en ninguna de las experiencias, ya que con una presión en la cámara del orden de 0,1 mm no aparece contaminación apreciable del detector y las pérdidas de resolución han sido mínimas.

Operando en la oscuridad se eliminan las corrientes de fotoconductividad, que aumentan el ruido del detector. Por ello la cámara de medida suele estar construida en acero inoxidable, que al mismo tiempo de ser opaco, su fondo alfa es prácticamente nulo.

La figura 3 representa el esquema de la cámara mas utilizada .

2.3.- Electrónica asociada.

Los impulsos engendrados en el detector son conducidos, por medio de un cable coaxial de baja capacidad ($< 12 \text{ pF}$) que atraviesa la

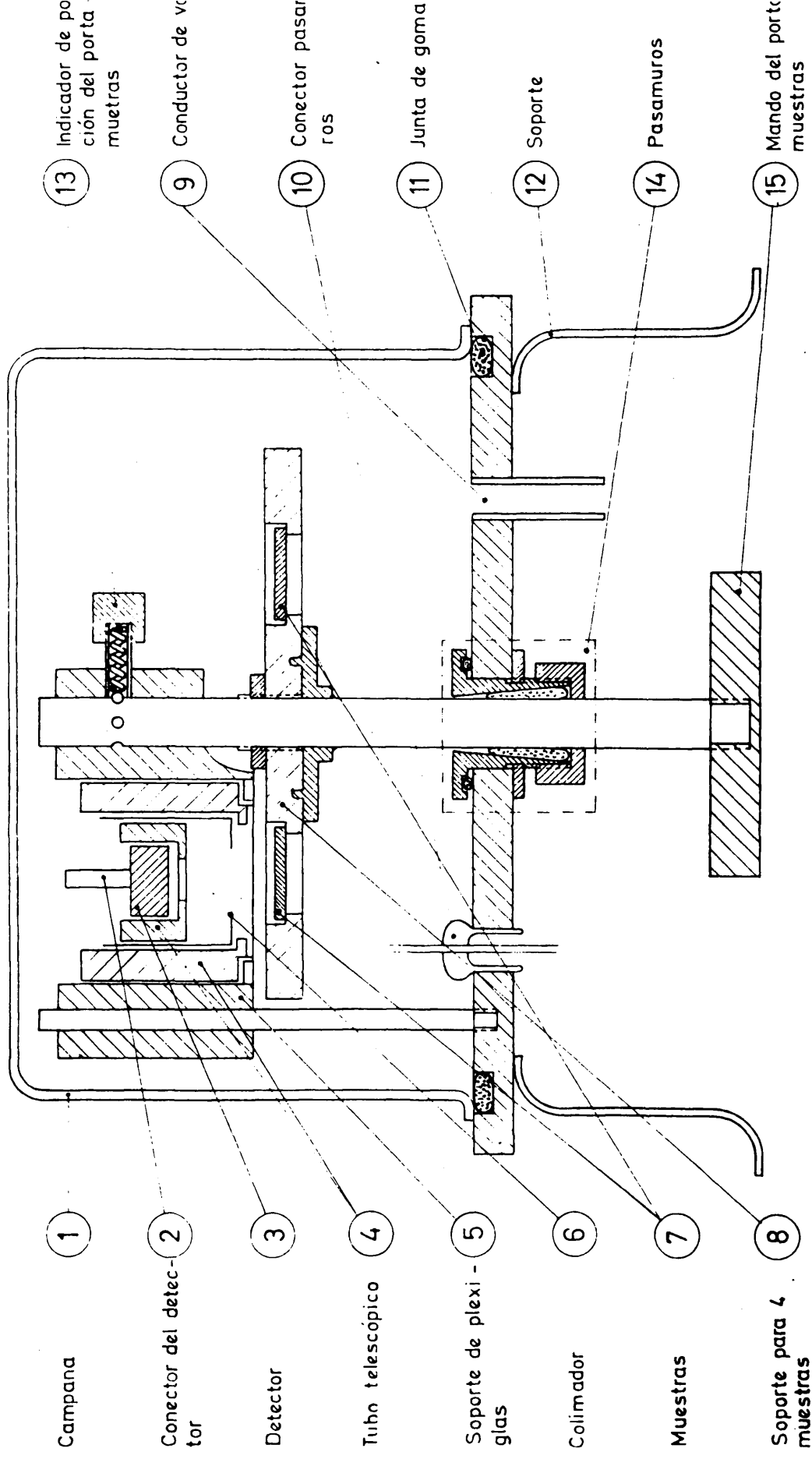


FIG. 3.

cámara de vacío, a un preamplificador sensible a carga.

El hecho de utilizar un preamplificador de este tipo, en lugar de otro, sensible a la tensión, se debe a que los detectores de unión p-n poseen una capacidad variable, función de la tensión inversa de polarización del detector; un preamplificador lineal, sensible a tensión, proporcionaría entonces impulsos cuya amplitud será función de la polarización, aunque la carga colectada sea constante. La sensibilidad a la carga se obtiene por medio de una realimentación capacitiva (21), (7), (5), lo que permite que la tensión de salida sea, en estas condiciones, prácticamente independiente de la capacidad del detector.

La salida del preamplificador va conectada a la entrada de un amplificador de bajo nivel de ruido y en serie con éste se conecta un amplificador de ventana que tiene por misión amplificar solamente la parte de cada impulso que sobrepasa un determinado nivel prefijado de amplitud. Esto permite analizar zonas del espectro entre dos energías aprovechando al máximo el número de canales del analizador. La inclusión de este último amplificador de ventana puede acarrear ligeras variaciones en la estabilidad lo que redundaría en perjuicio de la resolución, así que cuando se requieren resoluciones muy elevadas, esta etapa de la cadena electrónica se puede suprimir, dado que, además, los analizadores que hoy en día se construyen permiten analizar los impulsos también a partir de un determinado nivel de amplitud, lo que equivale al efecto del amplificador suprimido, con la ventaja de eliminar una fuente de ruido.

El ajuste y calibración del espectrómetro se realiza con un generador de impulsos constituido por un conmutador simple de contactos de mercurio accionado por la tensión alterna de la red a 50 ciclos y con esta frecuencia introduce a la propia entrada del preamplificador y a través de un condensador de $1\mu\text{F}$, impulsos de carga eléctrica de amplitud perfectamente conocida. Esta amplitud puede variarse a voluntad, mediante un potenciómetro, permitiendo obtener impulsos equivalentes a los producidos por partículas alfa de energías comprendidas entre 0 y 10 MeV en la zona libre de portadores de un detector de silicio.

Finalmente, los impulsos, debidamente amplificados son inyectados en un analizador multicanal, que los clasifica en función de su energía en una memoria de toros magnéticos. Los impulsos almacenados pueden visualizarse en un oscilógrafo de rayos catódicos (generalmente incorporados al analizador) o ser extraídos, bien en forma digital (impresora de línea ó teletipo) o bien en forma analógica (registro gráfico).

Estos analizadores suelen tener una gran estabilidad de ganancia y cero y, algunos de ellos, llevan incorporado un corrector de deriva.

3.- ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS ALFA.

Si se representa el número de impulsos acumulados en cada uno de los canales del analizador en función del número del canal en que han sido acumulados, se obtiene un histograma que -

haciendo tender a infinito el número de canales podríamos asimilarlo a una serie de curvas de campanas disimétricas, en las que la posición de los máximos es lineal con respecto a la energía de los impulsos que integran la línea respectiva. Roux (22) y Saffert (23), hacen un estudio de las causas de ensanchamiento de las líneas del espectro, así como de las que inducen a la dosimetría, es decir, a la aparición de colas de baja energía. Como ya se indicó en 1. la resolución en energía se acostumbra a dar como la anchura del pico (línea) a la mitad de su altura y está integrada por varios efectos que se superponen cuadráticamente. En general, éstos son:

$$\Delta^2 = (\Delta \nu)^2 + (\Delta \eta)^2 + (\Delta \epsilon)^2 + (\Delta S)^2 + (\Delta A)^2$$

en la que

Δ = anchura de la línea a la mitad de su altura.

$\Delta \nu$ = anchura debida a la dispersión de número de colisiones nucleares.

$\Delta \eta$ = anchura debida a las fluctuaciones del número de electrones-hueco formados.

Δg = anchura debida al ruido electrónico.

ΔS = anchura debida al espesor de la fuente.

ΔA = anchura debida a la zona muerta del detector.

Los tres últimos parámetros son los únicos sobre los que se puede actuar, buscando una optimización de la resolución, ya que $\Delta \nu$ y $\Delta \eta$ son dispersiones inherentes al fenómeno de interacción de las partículas con la materia.

$\Delta \nu$, debida a la dispersión en el número de colisiones nucleares, varía con la energía de las partículas, el número y masa atómicos de éstas, así como con la naturaleza del medio en el que inciden, como han deducido teóricamente Lindhard y Nielsen (24).

Para partículas alfa de 1 MeV en el silicio, el valor de $\Delta \nu$ es 5 keV, mientras que para alfas de 10 MeV $\Delta \nu \simeq 8$ keV, la variación de $\Delta \nu$ con la energía es muy ligera entre 1 MeV y 6 MeV (en este intervalo se puede ajustar $\Delta \nu$ a una curva logarítmica de la forma: $\Delta \nu = 0,675 \cdot \log E + 5$), aumentando después hasta 10 MeV. Siffert y Coche (23) han calculado experimentalmente el valor de $\Delta \nu$ para las partículas alfa emitidas por el ^{241}Am de 5,5 MeV encontrando el valor de $5,5 \pm 3$ keV.

Δn , o anchura debida a las fluctuaciones en el número de electrón-hueco, formados por efecto de los choques inelásticos entre la partícula y la materia, viene dado por:

$$\Delta n = 2,35 (FEW)^{1/2} \quad (2.4)$$

Suponiendo que la distribución es gaussiana y donde E es la energía de la partícula, w la energía para la creación de un par electrón-hueco y F el factor de Fano (25). Este factor depende del hecho que, en los procesos de pérdida de energía en cascada, las diferentes colisiones no son independientes, por lo que si N es el número de electrón-huecos formados, la desviación típica de la dispersión σ deja de ser \sqrt{N} como en el caso de sucesos independientes, para tenerse que escribir $\sigma \simeq \sqrt{FN}$. El factor de Fano no ha sido calculado con precisión para el caso de semicon

ductores, aunque los citados Siffert y Coche le dan, para el sicio, un valor comprendido entre 0,1 y 0,5 , suponiendo que este valor es prácticamente el mismo para protones, deuterones y partículas alfa, y es independiente, aproximadamente, de la energía, - para valores de ésta, superiores a 2 MeV.

Δ_g , dispersión debida al ruido electrónico, varía con cada detector y con el equipo electrónico utilizado. Este ruido puede ser considerado como una fluctuación del número de cargas de entrada al detector y depende, esencialmente, del tubo de entrada - del preamplificador (o transistor de efecto de campo, si el equipo es transistorizado), de la banda pasante del amplificador, definido por el circuito diferenciador y el circuito integrador, - del circuito de entrada y de los parámetros eléctricos del detector. Esto da una idea del cuidado que debe ponerse en la elección tanto del detector como del equipo electrónico, cuando se quiere trabajar en espectrometría de alta resolución.

Con un generador de impulsos muy estable, se pueden inyectar cargas en el detector, polarizado convenientemente, equivalentes a aquellas producidas por partículas alfa de una determinada energía; el espectro realizado en estas condiciones permite calcular Δ_g . La componente de esta dispersión, debida exclusivamente al ruido de la cadena electrónica se realiza de forma análoga, solamente que sin conectar el detector. Llamado Δ_e , a esta componente, tendremos :

$$\Delta_d = \sqrt{\Delta_g^2 - \Delta_e^2} \quad (2.5)$$

en donde Δd será la componente debida exclusivamente a la dispersión producida por la corriente inversa y la carga capacitiva - del detector.

Seleccionando convenientemente las constantes de integra— ción y diferenciación de la banda pasante del amplificador, se - mejora la relación señal/ruido y Goulding y Hansen (26) han com- probado que esta relación es óptima cuando las dos constantes - son iguales y vecinas de un microsegundo.

Igualmente se disminuye la corriente inversa y con ello se mejora la resolución enfriando el detector alrededor de 2°C - (27), con lo que se pueda trabajar a mayor polarización.

Existen dispositivos amplificadores con transistor de en— trada a efectos de campo, que puede ser enfriado, permitiendo - disminuir Δe (7), (28).

Estos tres efectos reseñados Δv , Δh y Δg ensanchan - las rayas del espectro alfa de una forma simétrica a los dos la - dos del máximo C energía media de la partícula, no ocurre lo - mismo con Δs y ΔA , que aparte de un ensanchamiento proporcio- nan un desplazamiento del máximo hacia la zona de energías más baja y una cola de baja energía que se prolonga hasta $E=0$. Un - estudio de la influencia de la zona muerta del detector en la - forma de la raya es realizado por Roux (22); así como Kocharov et al. (29) estudian el efecto del espesor de la fuente radiactiva. Pa - tigny et al. (30) estudian experimentalmente la forma de pico - con diferentes fuentes y llegan a la conclusión de que si bien

la resolución varía según el método utilizado para preparar una fuente de espesor determinado, la cola de baja energía, a partir de $\frac{E}{E_0} = 0,8$ hasta $\frac{E}{E_0} = 0$, se puede considerar constante e igual para todas y con una magnitud de un 10% del nº total de impulsos registrados, siendo E/E_0 la relación entre la energía correspondiente al punto del espectro considerado y la energía del correspondiente al máximo.

El ensanchamiento de la línea alfa debido al espesor de la fuente es menor de 4 Kev para partículas alfa, emitidas por el ^{241}Am de una fuente adecuada (23) y el debido a la zona muerta del detector, ΔA , cuando la capa de oro es del orden de 200 Å ($40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) también es del mismo orden de 4 Kev.

Aparte de estas dos causas, las colas de baja energía que aparecen en los espectros alfa pueden obedecer a otras que han sido mencionadas por Chetham-Strode et al. (20), como son los efectos intrínsecos al propio detector, tales como captura de electrones en los bordes de dislocación durante tiempos largos comparados con las constantes de tiempo del amplificador o recombinación de portadores en los mismos; defectos en la zona muerta, e incluso apilamiento de impulsos si las fuentes son activas en exceso.

Como se verá en el próximo capítulo, la calidad de las fuentes influye grandemente en la resolución de los espectros pero igualmente puede mejorarse esta resolución por colimación del haz de partículas que llegan al detector por medio de un diafragma adecuadamente concebido (22).

G. Amsel et al. (31) dan como una propiedad fundamental de los detectores a unión, el que la dispersión estadística de la amplitud de los impulsos debidos a una partícula monocinética que pierde toda su energía en la barrera libre de portadores es independiente de la energía de la partícula; posteriormente, los ya citados Siffert y Coche, concluyen que esto no es rigurosamente cierto, sino que la anchura de las rayas aumenta con la energía de la partícula, dado que tanto el parámetro \mathcal{V} como el η aumentan con ella. De todas formas, este aumento es relativamente pequeño, como fácilmente puede comprobarse y, salvo en espectros realizados con muy buena resolución y estabilidad ($\Delta < 12$ keV), en intervalos entre picos de no gran diferencia de energías, las variaciones que pudiera haber en la forma de los diferentes picos queda enmascarada por las fluctuaciones estadísticas y de deriva. Esto se ha comprobado en los numerosos espectros realizados a lo largo de este trabajo, en que dentro de los errores de medida, no puede asegurarse que las anchuras de cada pico a alturas equivalentes sean esencialmente distintas.

En la tabla 1 se dan las Δ teóricas en canales que resultarían para partículas comprendidas entre 4,18 y 6 keV, tomando una definición de 1 canal por keV, $\Delta_g = 7; 9$ y 13 keV y el factor de Fano = 0,3 si $\Delta \mathcal{V}$ obedece a la ecuación

$$\Delta \mathcal{V} = 0,675 \lg E + 5 \cdot \Delta_s = 4 \text{ keV y } \Delta_{\Delta} = 4 \text{ keV}$$

Puede observarse que el porcentaje de aumento en la anchura de un pico con la energía, varía menos de un 4% en un intervalo de 2 MeV para una resolución de 12 KeV, descendiendo rápidamente al empeorar la resolución, lo que evidentemente

hace que si se trabaja a definiciones inferiores a 1 canal/KeV impediría el apreciar prácticamente la diferencia y, menos aún, si las anchuras son superiores a 20 KeV, como resulta normal en la práctica.

T A B L A I

Anchura teórica de un pico alfa a diferentes energías con $F=0,3$, $\Delta s=4$, $\Delta A=4$ y $\Delta V=0,675 \log E + 5$ (definición 1 canal/KeV)

| Energía MeV | $\Delta \eta$ keV | ΔV keV | ΔC keV | Δ keV | Δ Canales | % dif. |
|----------------|----------------------|-------------------|-------------------|-----------------|---------------------|--------|
| 4,18 | 4,923 | 5,42 | 7 | 11,6 | 12 | |
| 4,5 | 5,108 | 5,44 | 7 | 11,69 | 12 | |
| 5,0 | 5,384 | 5,47 | 7 | 11,83 | 12 | |
| 5,5 | 5,647 | 5,50 | 7 | 11,96 | 12 | |
| 6,0 | 5,898 | 5,525 | 7 | 12,09 | 12 | 4% |
| 4,18 | 4,923 | 5,42 | 9 | 12,96 | 13 | |
| 6,0 | 5,898 | 5,525 | 9 | 13,35 | 13 | 3% |
| 4,18 | 4,923 | 5,42 | 13 | 15,96 | 16 | |
| 6,0 | 5,898 | 5,525 | 13 | 16,32 | 16 | 2,25% |

Por todo ello, en el tratamiento matemático utilizado en el análisis de los espectros, siempre se ha supuesto esta independencia entre la resolución y la energía, sin que, aparentemente, haya dado, esta suposición, lugar a errores apreciables.

3.1.- Relación entre los porcentajes de los nucleidos que integran una fuente alfa-activa y el número de partículas emitidas por los mismos.

Si se considera una fuente integrada por dos nucleidos que se desintegran por emisión de partículas alfa, de energías $E_{\alpha 1}$ y $E_{\alpha 2}$, con periodos de semidesintegración T_1 y T_2 , ambos lo harán con arreglo a la ecuación general

$$\Delta N_i = \frac{0,693}{T_i} N_i \Delta t \quad (2,6)$$

en la que ΔN_i es el número de partículas emitidas en un tiempo finito Δt y N_i el número de átomos del nucleido.

Contando las partículas emitidas por los dos nucleidos en el mismo tiempo se puede escribir

$$\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{N_1}{N_2} \quad (2,7)$$

Ahora bien, se desconoce el número total de partículas emitidas por cada uno de ellos, ya que no todas inciden sobre la superficie sensible del detector, pero sí es conocido un número proporcional a aquel, que depende de la geometría del sistema, retrodispersión, etc., de tal manera que (32):

$$A_i = K \cdot \Delta N_i \quad (2.8)$$

siendo A_i el número de partículas detectadas y K la constante de

proporcionalidad. Esta constante puede considerarse igual para los dos nucleidos que se están midiendo conjuntamente, en el mismo detector y con partículas alfa de energías no muy diferentes; entonces, la relación (2.7) puede transformarse en

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{A_1}{A_2} \quad (2.9)$$

en la que P_1/P_2 es la relación entre los dos contenidos, en átomos por ciento, de ambos nucleidos que integran la fuente. El cociente A_1/A_2 , que representa la relación de las partículas de cada nucleido recogidas por la zona sensible del detector, en el espectro realizado vendrá dada por la relación de las áreas de los picos correspondientes a las energías $E_{\alpha 1}$ y $E_{\alpha 2}$.

La expresión (2.9) da una dependencia lineal entre la relación de los porcentajes de cada nucleido y la relación de las áreas de los picos correspondientes del espectro, siendo la pendiente de la recta, el cociente de los respectivos periodos de semidesintegración.

En general, en la desintegración alfa no se emiten partículas mono-energéticas, salvo pocas excepciones (33), existiendo nucleidos de esquema de desintegración muy complicado, como son los de núcleo con Z impar. En estos casos, dado el alto poder de resolución de los detectores de barrera de superficie, los espectros estarían formados por varios picos pertenecientes a cada uno de los nucleidos de energías $E_{\alpha 1-1}$, $E_{\alpha 1-2}$, $E_{\alpha 1-n}$ y $E_{\alpha 2-1}$ -

$E_{\alpha_{2-2}}, \dots, E_{\alpha_{2-m}}$. Puede tambien ocurrir, que nucleidos diferentes emitan un determinado porcentaje de particulas de análoga energía, o de valores tan próximos que no lleguen a ser resueltas, lo que lleva a tener que sumar algebraicamente las áreas, para obtener el número total y verdadero de las partículas de cada nucleido llegadas al detector:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1 \cdot \sum A_{i1}}{T_2 \cdot \sum A_{i2}} \quad (2.10)$$

Si la fuente objeto de medida contuviera más de dos nucleidos emisores alfa, esta expresión se aplica igual a las otras relaciones $P_1/P_2, P_1/P_3, \dots, P_1/P_n$, obteniéndose un sistema de tantas ecuaciones como nucleidos menos uno contuviera la fuente, que con la condición $\sum P_i = 100$ lo haría determinado.

3.2.- Determinación de las áreas de pico en un espectro complejo.-

La expresión (2.10) no puede aplicarse directamente ya que, como anteriormente se ha indicado, todos los picos tienen una cola de baja energía que llega hasta $E = 0$ y que, en general, no puede ser despreciada. Esto hace que los picos se vean interferidos unos con otros y el número de impulsos que los integran no procedan todos de las alfas emitidas por el nucleido correspondiente.

Por otra parte, ya se ha visto que la forma de una línea en

un espectro alfa es muy compleja y no puede aproximarse a ninguna curva sencilla, ya que no solamente se encuentran, entre las diversas causas que dan origen al ensanchamiento de la misma, - con fenómenos que obedecen a la Ley de Poisson (o de Gauss, si el número de impulsos registrado es suficientemente elevado), - sino que hay otras que producen desplazamientos y deformaciones hacia la zona de energía más baja ; lo que impide el poder calcular analíticamente las áreas de pico por una integración en la que se tiene en cuenta la contribución de los picos de energías superiores.

Para resolver este problema, se ha supuesto, como ya se ha indicado repetidas veces, que la forma de los picos es prácticamente independiente de la energía, es decir, que todos los picos tienen la misma anchura si se mide a alturas equivalentes. Esto es : si sumamos canal a canal los impulsos acumulados en cada pico entre los mismos límites relativos, o sea, tomando en todos ellos el mismo número de canales a la izquierda del máximo, L_1 , y lo mismo a la derecha, L_2 , el total obtenido para cada pico - será proporcional al total de las partículas emitidas de cada energía y la constante de proporcionalidad será la misma para todos. De todas formas, esto solo es rigurosamente cierto en el caso que el número de canales por pico sea muy grande (muy buena definición) ya que el espectro que se obtiene en un analizador de impulsos no es una línea continua sino un histograma y - por lo tanto los picos tendrán una forma ligeramente diferente

si las posiciones relativas de los máximos están desplazadas una fracción de canal, unos con respecto de otros. Por ello, el error en la integración de las áreas será tanto menor en cuanto que los límites L_1 y L_2 esten más alejados.

Supóngase que en la fuente radiactiva a medir se ha incorporado un nuclido que emita partículas alfa monoenergéticas (por ejemplo ^{210}Po). El espectro alfa realizado con esta fuente contendrá la línea alfa de 5,3045 MeV correspondiente a este nuclido. Ahora bien, esta línea puede ser, o de energía superior a las correspondientes a los demás emisores que integran la fuente, de energía inferior o bien de energía intermedia. En los tres casos la línea interferirá o será interferida con las de los otros nuclidos. Sin embargo se puede conocer, con buena aproximación, la forma de ella en su totalidad, siempre y cuando no exista ningún otro pico en el intervalo de energías relativas 0,970 - 1,015. En efecto, como ya se ha indicado anteriormente, Patigny el Al. (30) dedujeron experimentalmente que el 10% de los impulsos totales pertenecientes a un pico alfa registrado en un espectro, se encuentran repartidos de una forma estadísticamente constante en la cola de baja energía comprendida entre las energías relativas $E/E_0 = 0$ y $E/E_0 = 0,8$. Por otra parte se ha comprobado que en el intervalo de energías relativas 0,8 - 0,985, la forma de la cola de baja energía se ajusta perfectamente a una ecuación de la forma:

$$y = A + B.e^{Cx}$$

en la que A , B y C son constantes, y es el contenido de cada canal y x el número del canal respectivo de la cola de baja energía en el citado intervalo.

En la figura 4 se ha representado en espectro alfa del Po-210, realizado con una resolución de 60 keV, en escala semilogarítmica. Puede comprobarse que la zona de energías inferiores a 5,225 MeV se ajusta a la ecuación: $y = 1,7 + 0,2061 \text{EXP}(0,338x)$

Para ajustar esta ecuación en cada caso particular, es suficiente conocer sin interferencia el contenido de un determinado número de canales, de energía relativa inferior a 0,985, por ejemplo, los que abarca el intervalo entre 0,970 y 0,985.

El cálculo de la constante A se ha efectuado utilizando la conclusión de Patigny, con lo que se puede deducir que

$$A = 0,11 \frac{M \cdot A_1}{E} \quad (2.11)$$

expresión en la que M es la pendiente de la recta de calibración en energía del espectro, A_1 , el área no interferida del pico patrón entre las energías relativas 0,8 y 1,015 y E la energía correspondiente al máximo del pico patrón.

Si hubiera líneas en el espectro situadas a la derecha del pico patrón, es decir, de energía superior, el contenido de los canales que integran dicho pico debería ser corregido previamente

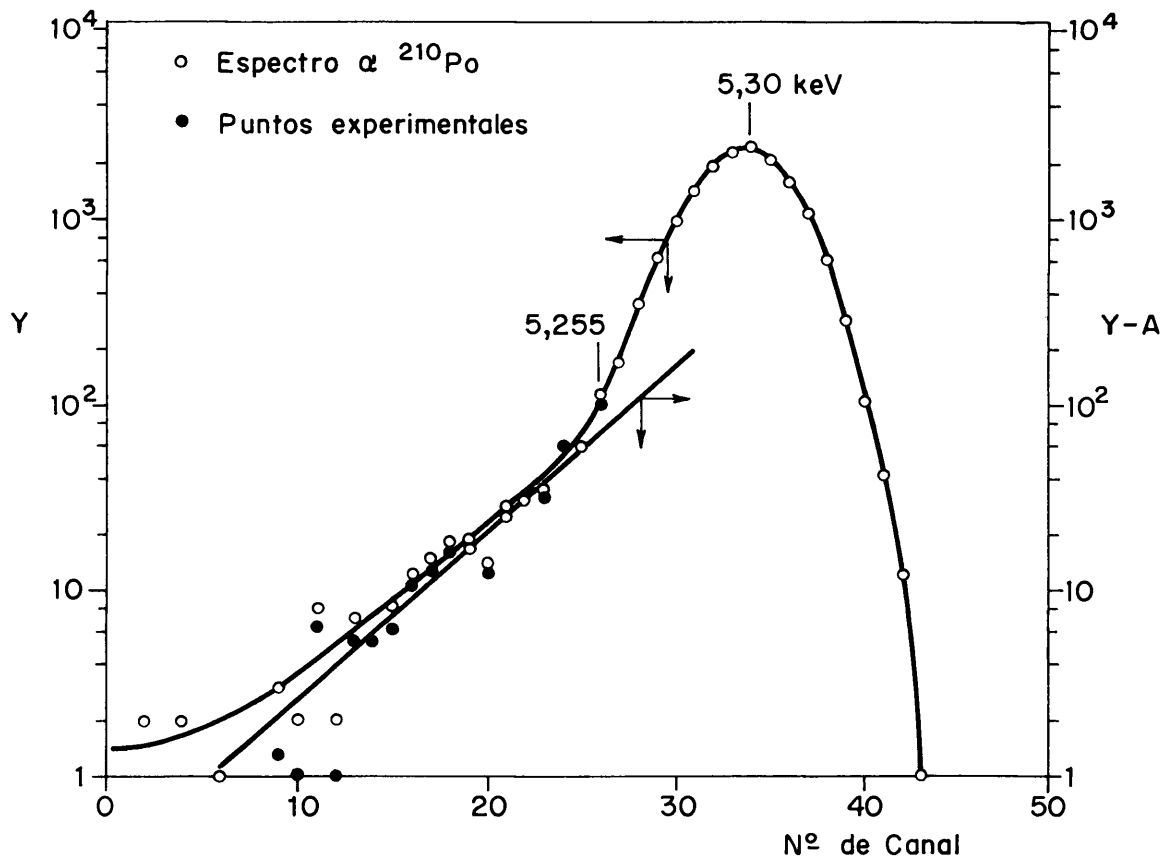


FIG. 4.— LINEA ALFA DEL ^{210}Po .

te con la expresión:

$$Y_i = y_i - E x_i$$

donde Y_i es el contenido corregido de los canales, y_i el contenido de los mismos sin corregir y $E x_i$ un valor calculado de acuerdo a una función exponencial deducida como acaba de indicarse, - pero en la que E , ahora, es la energía correspondiente a las líneas situadas a la derecha de la del patrón.

Llamando R_1, R_2, R_3, \dots a las relaciones entre las áreas de cada pico con respecto a la del pico patrón, integradas entre los mismos límites L_1 y L_2 : $R_i = P_i/P_0$ y que las distancias, contadas en canales, entre cada pico y el de polonio (que es el que normalmente se utiliza como patrón) son a, b, c, \dots ("-" en el caso de encontrarse el pico patrón a la derecha del espectro y $+$ en el caso contrario), se tendrá que el contenido de un canal cualquiera del espectro estará integrado por:

$$Y_x = R_1 Y_x^{-a} + R_2 Y_x^{-b} + R_3 Y_x^{-c} + \dots \quad (2.12)$$

buscando ahora los valores de R_1, R_2, R_3, \dots que hagan mínima a la expresión

$$\sum (R_1 Y_x^{-a} + R_2 Y_x^{-b} + R_3 Y_x^{-c} + \dots - Y_x)^2 \quad (2.13)$$

(sumatorio del contenido de todos los canales del espectro a -

descomponer) se obtiene, derivando con respecto a R_1, R_2, R_3, \dots
e igualando las derivadas a cero

$$\begin{aligned} \sum Y_{x-a} (R_1 Y_{x-a} + R_2 Y_{x-b} + R_3 Y_{x-c} + \dots - Y_x) &= 0 \\ \sum Y_{x-b} (R_1 Y_{x-a} + R_2 Y_{x-b} + R_3 Y_{x-c} + \dots - Y_x) &= 0 \quad (2.14) \\ \sum Y_{x-c} (R_1 Y_{x-a} + R_2 Y_{x-b} + R_3 Y_{x-c} + \dots - Y_x) &= 0 \end{aligned}$$

que se transforma en el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} R_1 \sum Y_{x-a}^2 + R_2 \sum Y_{x-b} Y_{x-a} + R_3 \sum Y_{x-c} Y_{x-a} + \dots &= \sum Y_x Y_{x-a} \\ R_1 \sum Y_{x-a} Y_{x-b} + R_2 \sum Y_{x-b}^2 + R_3 \sum Y_{x-c} Y_{x-b} + \dots &= \sum Y_x Y_{x-b} \quad (2.15) \\ R_1 \sum Y_{x-a} Y_{x-c} + R_2 \sum Y_{x-b} Y_{x-c} + R_3 \sum Y_{x-c}^2 + \dots &= \sum Y_x Y_{x-c} \end{aligned}$$

sistema que resuelto por matrices nos dará:

$$\begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ \cdot \\ \cdot \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum Y_{x-a}^2 & \sum Y_{x-b} Y_{x-a} & \sum Y_{x-c} Y_{x-a} & \dots \\ \sum Y_{x-a} Y_{x-b} & \sum Y_{x-b}^2 & \sum Y_{x-c} Y_{x-b} & \dots \\ \sum Y_{x-a} Y_{x-c} & \sum Y_{x-b} Y_{x-c} & \sum Y_{x-c}^2 & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}^{-1} \times \begin{bmatrix} \sum Y_x Y_{x-a} \\ \sum Y_x Y_{x-b} \\ \sum Y_x Y_{x-c} \\ \cdot \\ \cdot \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

Una vez conocidas las R_i y el area del pico patrón, A_{p_0} , por suma del contenido de los canales que lo integran, se determinan las areas de todos los picos, A_{p_i} , teniendo en cuenta que :

$$A_{p_i} = R_i \cdot A_{p_0}$$

En el Apéndice I se dá el diagrama de flujo y el programa, - en lenguaje BASIC que se han utilizado para resolver este sistema, así como en posteriores capítulos se verán los resultados obtenidos.

El método de mínimos cuadrados aquí descrito, tiene el inconveniente de que al trabajar con histogramas en lugar de con curvas, los máximos de los picos no están situados todos en la misma posición relativa con respecto a un canal, pudiendo diferir en -- una fracción de él.

Si los espectros se realizan con buena definición, es decir, repartiendo el espectro en el mayor número de canales posible, este inconveniente desaparecería en principio, pero entonces surge el problema de que, para igualdad de tiempo de medida, el contenido de cada canal es menor, aumentando, su dispersión estadística relativa y, sería difícil precisar con exactitud cuales son las -- posiciones de los máximos. Si para evitar esto se prolongan los -- tiempos de medida, pueden surgir entonces derivas en la estabilidad del equipo y la imprecisión persistiría.

La solución de estos inconvenientes se ha intentado buscar --

de dos formas diferentes: una simple, de fácil ejecución y que, si los picos no están muy interferidos, dá bastantes buenos resultados; y otra mucho más compleja para cuya realización es necesario un computador de gran capacidad de memoria y, con la que, incluso cuando los picos no están resueltos, da resultados satisfactorios (caso de una mezcla de isótopos de ^{239}Pu y ^{240}Pu).

La primera de estas soluciones esta basada en que, si en lugar de considerar un pico canal a canal, lo hacemos como la suma del contenido de todos ellos, se habrá corregido teóricamente esta dificultad. Es decir, que si se trabaja con áreas de pico en lugar de con las comparaciones individuales de todos los canales, el error cometido será tanto menor cuanto mayor sea el área acotada.

Bajo este punto de vista, y con el mismo criterio de que todos los picos tienen la misma forma que la del pico patrón monoenergético incorporado en la fuente, se puede ver, igual que en el caso anterior y con idéntica nomenclatura, que el contenido de un canal X del espectro estará integrado por:

$$Y_x = R_1 Y_{x-a} + R_2 Y_{x-b} + R_3 Y_{x-c} + \dots \quad (2.17)$$

Si ahora se acota el área de cada pico entre los mismos límites, L_1 y L_2 , se tendrá:

$$\begin{aligned}
{}^1 A_{L_1}^{L_2} &= \sum_{M_1-L_1}^{M_1+L_2} Y_x = R_1 \sum_{M_1-L_1}^{M_1+L_2} Y_{x-a} + R_2 \sum_{M_1-L_1}^{M_1+L_2} Y_{x-b} + R_3 \sum_{M_1-L_1}^{M_1+L_2} Y_{x-c} + \dots \\
{}^2 A_{L_1}^{L_2} &= \sum_{M_2-L_1}^{M_2+L_2} Y_x = R_1 \sum_{M_2-L_1}^{M_2+L_2} Y_{x-a} + R_2 \sum_{M_2-L_1}^{M_2+L_2} Y_{x-b} + R_3 \sum_{M_2-L_1}^{M_2+L_2} Y_{x-c} + \dots \quad (2.18) \\
{}^3 A_{L_1}^{L_2} &= \sum_{M_3-L_1}^{M_3+L_2} Y_x = R_1 \sum_{M_3-L_1}^{M_3+L_2} Y_{x-a} + R_2 \sum_{M_3-L_1}^{M_3+L_2} Y_{x-b} + R_3 \sum_{M_3-L_1}^{M_3+L_2} Y_{x-c} + \dots
\end{aligned}$$

.....

.....

en las que M_1, M_2 y $M_3 \dots$ son los canales respectivos de cada máximo y ${}^i A_{L_1}^{L_2}$ el área que bajo cada pico contiene las fracciones de los demás picos que la interfieren. R_i tiene el mismo significado que en el planteamiento anterior $R_i = P_i/P_0$.

El sistema de ecuaciones aquí planteado con las R_i como incógnitas, se puede resolver por matrices, igualmente, obteniéndose:

$$\begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ \dots \\ \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{M_1-L_1}^{M_1+L_2} Y_{x-a} & \sum_{M_1-L_1}^{M_1+L_2} Y_{x-b} & \sum_{M_1-L_1}^{M_1+L_2} Y_{x-c} & \dots \\ \sum_{M_2-L_1}^{M_2+L_2} Y_{x-a} & \sum_{M_2-L_1}^{M_2+L_2} Y_{x-b} & \sum_{M_2-L_1}^{M_2+L_2} Y_{x-c} & \dots \\ \sum_{M_3-L_1}^{M_3+L_2} Y_{x-a} & \sum_{M_3-L_1}^{M_3+L_2} Y_{x-b} & \sum_{M_3-L_1}^{M_3+L_2} Y_{x-c} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \sum_{M_1-L_1}^{M_1+L_2} Y_x \\ \sum_{M_2-L_1}^{M_2+L_2} Y_x \\ \sum_{M_3-L_1}^{M_3+L_2} Y_x \\ \dots \\ \dots \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

y, conocidas las R_i se obtendrán las áreas de cada pico A_{pi} , calculada la del pico patrón A_{po} por suma del contenido de los canales que lo forman y aplicando la misma igualdad que en el caso anterior $A_{pi} = R_i \cdot A_{po}$.

El programa de cálculo en lenguaje BASIC, así como su diagrama de flujo, están desarrollados en el Apéndice I.

La otra solución consiste en desplazar una fracción de canal λ_i el pico patrón cada vez que se compara independientemente con cada pico, para que el histograma tenga la misma forma relativa, y una vez conseguido el mejor ajuste, aplicar el método de mínimos cuadrados ya descrito.

El contenido de un canal x del espectro será en este caso :

$$Y_x = R_1 Y'_{x-a} + R_2 Y'_{x-b} + R_3 Y'_{x-c} + \dots \quad (2.20)$$

donde Y'_{x-i} es el nuevo contenido del canal $x-i$ desplazado el pico patrón una fracción de canal λ_i para modificar su histograma. Este desplazamiento del pico patrón se realiza aplicando a todos los canales que integran este pico la expresión :

$$Y'_x = Y_x + \lambda (Y_{x-1} - Y_x).$$

Lo que significa que el contenido del canal x después del desplazamiento λ es el contenido que tenía antes del desplazamiento más la fracción λ del contenido del canal anterior menos la fracción λ de su propio contenido que es transferido al canal siguiente. λ puede estar afectada de los dos signos, más o menos, según que el desplazamiento sea hacia las zonas de más - altas o más bajas energías, respectivamente.

El método seguido para encontrar las mejores λ_i ha sido el de iteración hasta hacer χ^2 mínimo, comparando la suma de la superposición de picos patrones desplazados con el espectro original.

Como se verá en el capítulo V éste último método de cálculo se ha aplicado con éxito a la descomposición de los picos del espectro de una mezcla de isótopos de $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ que por estar muy próximas sus energías sus rayas no aparecen resueltas.

En la tabla II se dan los resultados de la descomposición de la estructura fina de los nucleidos ^{238}Pu y ^{233}U , (cuyos espectros se han representado en las figuras 5 y 6), a dos definiciones diferentes, habiéndose utilizado para ellos los dos primeros métodos descritos: de mínimos cuadrados sin desplazamiento de fracciones de canal y de comparación de áreas. Junto a estos resultados se presentan los encontrados en la bibliografía, citados por Post (34) y Strominger (33). Puede verse que la concordancia es buena con los dos métodos (mejor el de mínimos cuadrados para definiciones de 0,4 canl./keV, como cabía suponer). La mayor discrepancia en la descomposición del ^{233}U a — 0,27 canls./keV puede deberse al mayor error estadístico con respecto a los otros tres, pues se ha acumulado un menor número de impulsos en los diferentes picos. Los cuatros espectros han sido realizados con un detector ORTEC, BE-013-025-100 de 13 keV de resolución, según las especificaciones del fabricante, emplean

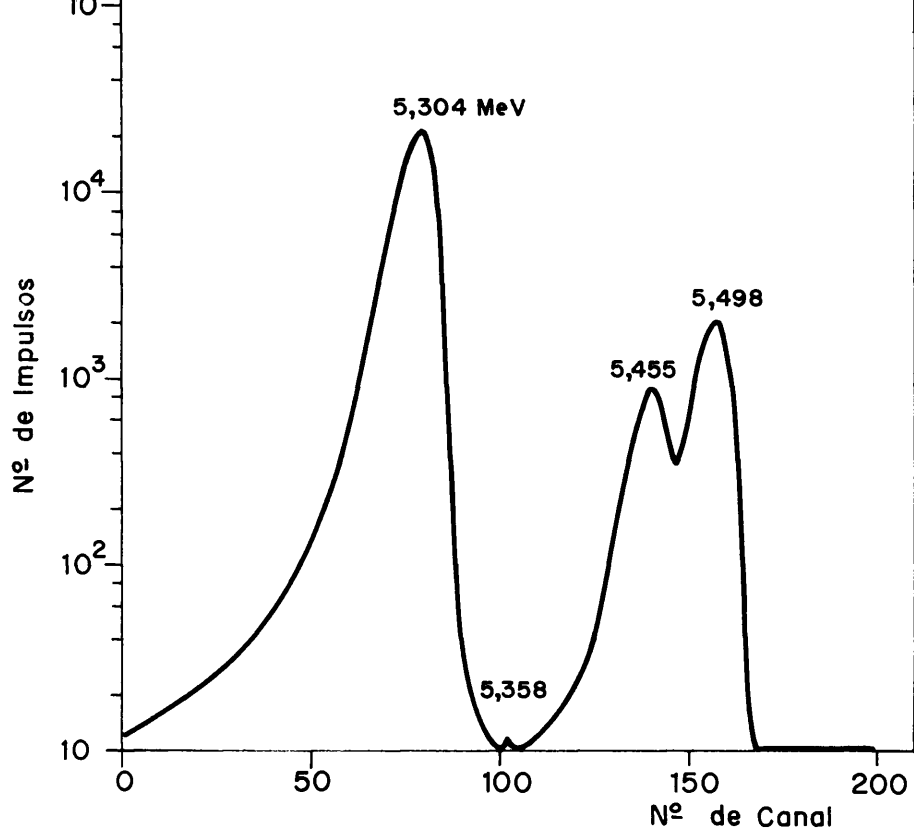


FIG. 5.—ESPECTRO ALFA DE LA MUESTRA $^{238}\text{Pu} + ^{210}\text{Po}$.

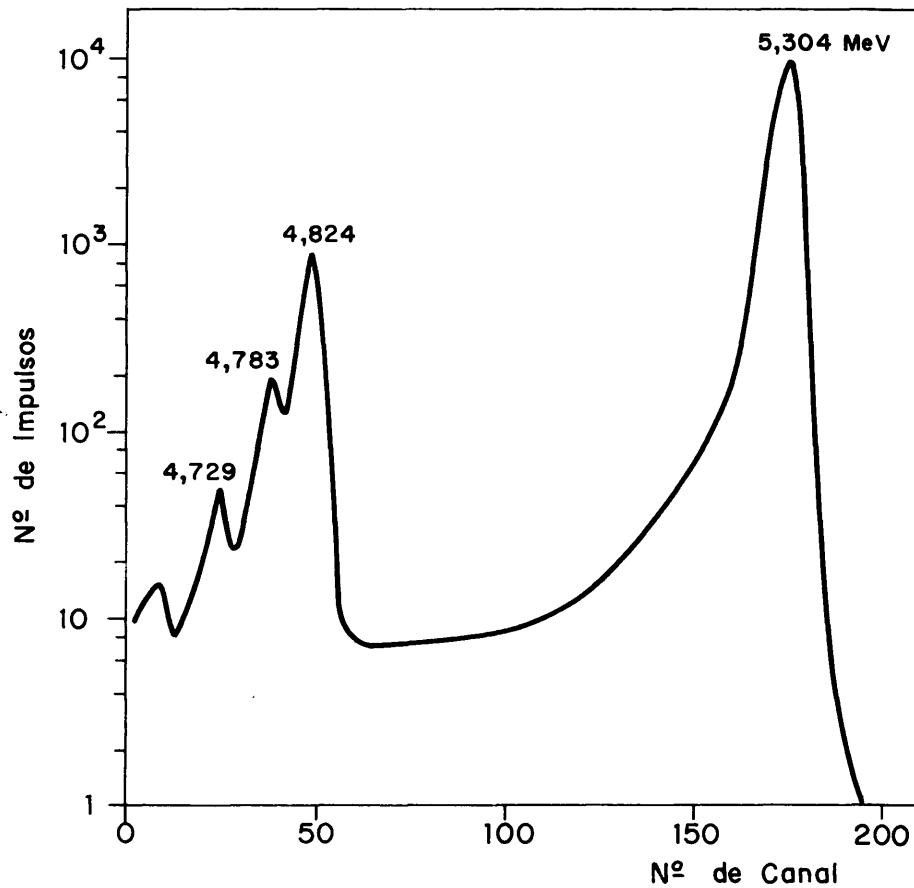


FIG. 6.—ESPECTRO ALFA DE LA MUESTRA $^{233}\text{U} + ^{210}\text{Po}$.

dose un colimador de 5 mm. de diámetro, a temperatura ambiente y con fuentes preparadas por electrolisis sobre soportes de — acero refractario (ver capítulo III) con el ^{210}Po incorporado al electrolito como patrón interno.

TABLA II

Descomposición de los espectros alfa de ^{238}Pu y ^{233}U con patrón interno de ^{210}Po

| Nucleido línea | % por áreas | | % por m. o. | | % Post (34) | % Stro minger (33) |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|--------------------------|
| | 0,2 o/keV | 0,4 o/keV | 0,2 o/keV | 0,4 o/keV | | |
| ^{238}Pu | 73,7 | 72,42 | 72,33 | 71,82 | 71 | 72 |
| 43 | 26,3 | 27,58 | 27,67 | 28,18 | 29 | 28 |
| ^{233}U | 83,77 | 86,31(≐) | 83,3 | 83,51(≐) | 84,4 | 83,5 |
| 41 | 14,05 | 10,50 | 14,6 | 14,23 | 13,3 | 14,9 |
| 95 | 2,18 | 3,19 | 2,1 | 2,45 | 1,6 | 1,6 |

(≐) Definición = 0,27 canls./keV

3.2.1.- Ajuste con intervención de pesos.-

Para el ajuste por mínimos cuadrados de la ecuación (2, 12) se ha supuesto que los contenidos de todos los canales considerados tenían un mismo peso estadístico; esto no es rigurosamente

correcto, ya que al ser distribuciones de Poisson, las varianzas de cada número de impulsos acumulados en los respectivos canales son prácticamente iguales a dichos números.

Bajo este punto de vista la expresión (2. 13) deberá escribirse :

$$\sum W_x (R_1 Y_{x-a} + R_2 Y_{x-b} + R_3 Y_{x-c} + \dots - Y_x)^2$$

en la que W_x es el peso de la distribución del contenido de cada canal.

Con la introducción de este nuevo factor la ecuación matricial (2. 16) quedará ahora :

$$\begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ \cdot \\ \cdot \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum W_x Y_{x-a}^2 & \sum W_x Y_{x-b} Y_{x-a} & \sum W_x Y_{x-c} Y_{x-a} \dots \\ \sum W_x Y_{x-a} Y_{x-b} & \sum W_x Y_{x-b}^2 & \sum W_x Y_{x-c} Y_{x-b} \dots \\ \sum W_x Y_{x-a} Y_{x-c} & \sum W_x Y_{x-b} Y_{x-c} & \sum W_x Y_{x-c}^2 \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \sum W_x Y_x Y_{x-a} \\ \sum W_x Y_x Y_{x-b} \\ \sum W_x Y_x Y_{x-c} \\ \dots \\ \dots \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

El peso se estima inverso a la varianza del contenido de cada canal : $W=1/S^2$ (35), o sea $S=\sqrt{N}$, suponiendo una distribución gaussiana, y, por lo tanto, $W=1/N$.

Ahora bien, al ser independientes las desviaciones en el

número de los impulsos aportados por cada pico en un canal, -
la ley de propagación de errores independientes

$$\sigma_y^2 = \sum \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_{x_i}^2$$

aplicada a los sumandos que integran el paréntesis de la expresión (2. 13) dará para el peso :

$$W_x = 1 / (R_1 Y_{x-a} + R_2 Y_{x-b} + R_3 Y_{x-c} + \dots + Y_x) \quad (2. 22)$$

Como quiera que el valor de las R_i es desconocido, se ha seguido un método de aproximaciones sucesivas para el cálculo de los pesos W_x , consistente en suponer estos igual a la unidad, con lo que se calculan unas R_i que se introducen en la ecuación (2. 22); los pesos así calculados permiten obtener las nuevas R_i , con las que se repite el ciclo hasta que dos resultados consecutivos coincidan. Generalmente esto se logra con tres ciclos ya que la convergencia es muy rápida.

En el apéndice I se incluye el programa, en lenguaje Basic-Plus, que ha sido utilizado en las diferentes determinaciones.

Se ha podido comprobar que esta modificación afecta, en general, poco en los resultados finales. Así, se obtuvieron los siguientes resultados en un espectro de cuatro picos más el del patrón interno ($^{241}\text{Am} + ^{238}\text{Pu}$) :

AREA DEL PATRON = 91014

AREA PICO 1 = 1052,08 R1 = 0,0115596 1^{er} ciclo

AREA PICO 2 = 353,902 R2 = 0,0038884 con $W_x = 1$

AREA PICO 3 = 7188,29 R3 = 0,0789866

AREA PICO 4 = 693,159 R4 = 0,0076159

AREA PICO 1 = 1135,81 R1 = 0,0124795 2^o ciclo

AREA PICO 2 = 309,250 R2 = 0,0033978 con W_x calculado

AREA PICO 3 = 7185,90 R3 = 0,0789537 con (2, 22)

AREA PICO 4 = 937,391 R4 = 0,0102994

AREA PICO 1 = 1136,64 R1 = 0,0124886 3^{er} ciclo

AREA PICO 2 = 308,250 R2 = 0,0033868 con W_x calculado

AREA PICO 3 = 7195,13 R3 = 0,0790552 con (2, 22)

AREA PICO 4 = 930,624 R4 = 0,0102510

En el 4^o ciclo se repartieron prácticamente los valores obtenidos en el 3^o.

Puede comprobarse que las áreas que más se han modificado a lo largo de los tres ciclos han sido las de los picos segundo y cuarto, como cabía esperar, por ser los que contienen un menor número de impulsos.

III . - PREPARACION DE FUENTES ALFA

III.- PREPARACION DE FUENTES ALFA

1.- INTRODUCCION

Dado el poco poder de penetración de las partículas alfa, el espesor de las fuentes que han de utilizarse en espectrometría alfa debe ser extraordinariamente fino y homogéneo, de tal manera que las pérdidas de resolución por autoabsorción de parte de la energía en la propia masa de la fuente sean mínimas y se puedan aprovechar al máximo las propiedades de los semiconductores.

Una fuente radiactiva "espectrométrica" consiste en un soporte de una sustancia sólida (metal, vidrio, plástico ...) sobre una de cuyas caras, perfectamente pulida, va depositada la sustancia activa de una forma adherente.

El pulido es importante a causa de la retrodispersión de las partículas alfa con el soporte. Sobre una superficie especular las partículas alfa sufren retrodispersión en un pequeño porcentaje; el número de partículas retrodispersadas depende del número atómico del soporte y de la energía de las partículas (36); así, para partículas alfa de 5 MeV, la retrodispersión es de un 4% sobre soportes de platino y de 1,2% sobre acero inoxidable. Los ángulos con que estas partículas salen de la fuente suelen ser inferiores a 30°, con lo que utilizando un diafragma adecuado se -

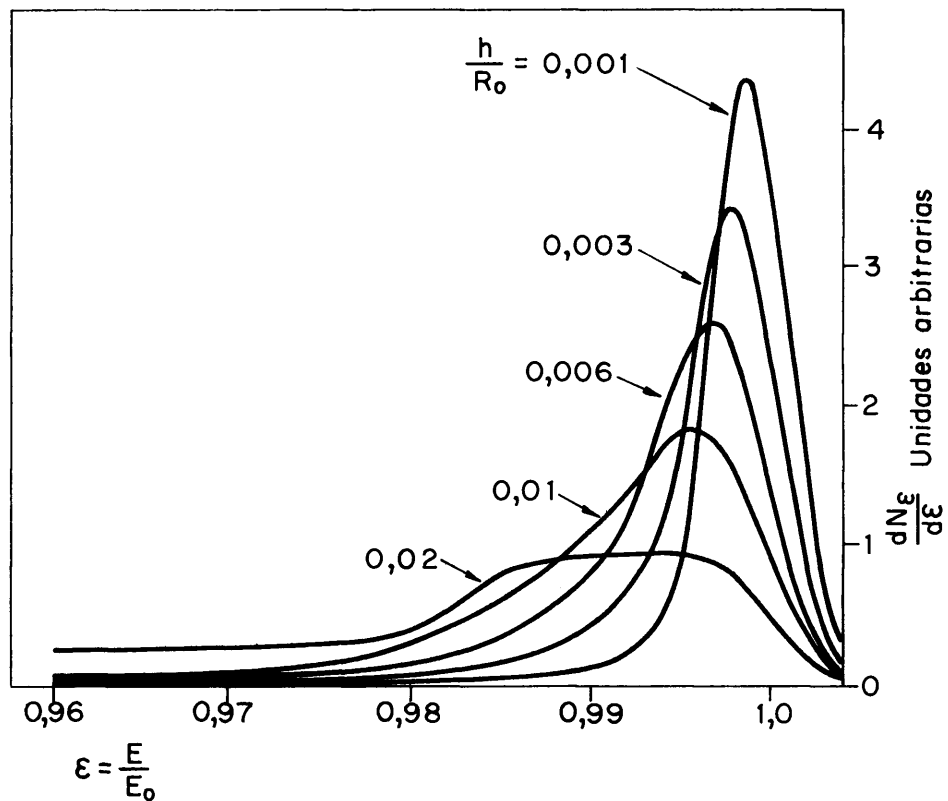
impediría completamente su llegada al detector. Sin embargo, si la superficie del soporte no está perfectamente pulida y en ella hay rugosidades, esto deja de ser cierto, como han observado Khan et al. (14) y el porcentaje de la cola de baja energía aumenta considerablemente.

Diferentes procedimientos pueden seguirse para obtener el depósito sobre el soporte :

- a) Evaporación directa de una solución sobre el soporte.
- b) Evaporación de la solución con una sustancia humectante y posterior calcinación.
- c) Depósito electrolítico sobre soporte metálico o metalizado.
- d) Precipitación electrostática.
- e) Sublimación en vacío.

Los tres últimos procedimientos suelen dar los mejores resultados.

Los ya citados Kocharov y Korolev (29) han estudiado en detalle la influencia del espesor de la fuente sobre la resolución. La figura 7, sacada de su estudio, da la forma de los espectros alfa calculados para diferentes espesores de fuente, ~~h~~Ro es aquí, el recorrido máximo de las alfas en la sustancia de la fuente. Las curvas están trazadas para una resolución electrónica de $\frac{3}{4}$ y sin colimación. Puede verse -



R_0 : Recorrido máximo de las α en la sustancia de la fuente.

h : Espesor de la fuente.

(Según G. E KOCHAROV y G. A KOROLEV – Referencia 29)

Los espectros están calculados con una resolución electrónica del 3 ‰, sin colimación y sin tener en cuenta el "stragling"

FIG. 7. – FORMAS DE ESPECTROS ALFA CALCULADOS PARA DIFERENTES ESPESORES DE FUENTE.

en ellas que hay un ensanchamiento y un desplazamiento de las rayas así como la aparición de una cola de baja energía que aumenta con el espesor.

Pero no solamente es el espesor lo que influye en la calidad espectrométrica de una fuente, también la homogeneidad y el tamaño de grano cristalino del depósito es importante. Gaeta (37) ha estudiado el espectro del Po-210 de una fuente preparada por simple evaporación de una solución acuosa sobre un soporte fino y de otra preparada por autoelectrodeposición sobre un soporte de plata pulida (38). En la primera, a parte de que la resolución es peor, el porcentaje de cola de baja energía, a 200 keV menos de la energía del máximo, resulta ser de 2,5%, mientras que en la segunda esta cola solo representa un 0,18%. Chetham-Strode (20) ha estudiado igualmente el efecto del tipo de fuente radiactiva sobre el porcentaje de cola, llegando a la conclusión de que los mejores métodos de preparación de fuentes espectrométricas alfa son los de electrodeposición y sublimación en vacío, con los que se suelen conseguir resultados análogos.

Para la realización de los espectros alfa que se presentan a lo largo de esta memoria, ha sido necesario preparar gran cantidad de muestras y se han seguido diversos métodos reseñados en la bibliografía. Así, se han obtenido depósitos de torio sobre platino por el procedimiento descrito por Kahn

(39) y de uranio sobre platino (40), (41) y sobre acero inoxidable (10), (42) que han proporcionado fuentes de buena calidad. Igualmente se ha ensayado el método de electrodeposición molecular (43) de electrolisis a 600 V. en medio isopropanol, para obtener fuentes de ^{238}Pu que resultan extraordinarias. - Este mismo núcleido se ha conseguido depositar electrostáticamente a 1.500 V y presión atmosférica, aprovechando los átomos arrastrados, de una fuente espesa, por los núcleos de retroceso.

Sin embargo todos estos métodos citados tienen el inconveniente de ser específicos para cada elemento y así, al intentar aplicarlos a otros diferentes, los resultados fueron negativos. Por consiguiente resulta imposible, con ellos, depositar cuantitativamente más de un elemento en una sola operación.

Los métodos que, en principio, son cuantitativos y sirven indistintamente para cualquier elemento que forme un compuesto sólido, serían los reseñados en los apartados a) y b), pero las fuentes que con ellos se obtienen, sobre todo con el primero, no suelen ser "espectrométricas". El procedimiento citado en el apartado d), descrito por Glover (44) y el del apartado e) (44), (45) proporcionan unas fuentes muy buenas, sobre todo el segundo, y, aunque no son cuantitativas, la concentración de cada elemento en la muestra es proporcional a -

la concentración de la sustancia problema. La homogeneidad de una fuente preparada por evaporación en vacío es tanto mayor cuanto más grande sea la distancia entre la sustancia que se evapora y el soporte sobre el cual se va a obtener el depósito, lo que implica que el rendimiento de la operación decrece enormemente si se quiere una buena homogeneidad; esto hace muchas veces prohibitivo el procedimiento, como es en los casos en que se dispone de pequeñas cantidades de muestra. Por ello, el método generalmente más interesante es el de electrolisis cuantitativa, en el que, además, el equipo necesario es muy simple. Ahora bien, el problema estriba en encontrar un método electrolítico que sea cuantitativo para todos los elementos alfa-activos que integren la muestra.

Mitchell (46) describe un procedimiento de electrodeposición catódica de elementos actínidos, para concentraciones del orden de trazas, sobre soportes de platino, con ánodo rotatorio, en electrolito de NH_4Cl , que no presenta, en principio, este inconveniente y que proporciona fuentes de buena calidad espectrométrica. Sin embargo el método resulta caro para trabajos en serie, en los que haya que preparar gran número de muestras, ya que, por otra parte, los soportes de platino no son recuperables una vez utilizados, pues aunque se tratan con diferentes ácidos, o, incluso, con bisulfato potásico fundido, resulta imposible descontaminarlos completamente; lo

que hace suponer que el depósito difunde en parte en el platino, al ser calcinadas las fuentes para fijarlo.

Tomlin y Barnett (47) han modificado el método de Mitchell en el sentido de sustituir el soporte de platino por uno de acero inoxidable pulido, suprimiendo la agitación del electrolito y añadiendo a éste ácido oxálico para complejar el hierro que pudiera contaminar la solución procedente de un posible ataque parcial del soporte y que perjudicaría al depósito. Sin embargo, el acero inoxidable 18/8 (UNE 36016) al ser calcinado al rojo para fijar el depósito, sufre una transformación superficial que aumenta la autoabsorción de las partículas alfa.

Donnan y Dukas (48) sugieren un procedimiento análogo con la diferencia de que, para aumentar el rendimiento del electrodepósito de los elementos actínidos, añaden uranio natural al electrolito, como portador, que, dada su baja actividad específica (1,5 d/mn. μ g) no interfiere apreciablemente en un recuento de partículas de los elementos más activos; aunque en espectrometría alfa fina esto sería perjudicial.

En este capítulo se describen dos métodos de preparación de fuentes alfa-activas espectrométricas que han sido utilizados en la mayoría de las experiencias aquí realizadas. El primero de ellos es una modificación de los de Mitchell y Tomlin para depositar cuantitativamente elementos actínidos, en el -

que se han subsanado los inconvenientes reseñados empleando como soportes discos de acero refractario 25/20 (UNE 36017) pulido a espejo, que resisten sin alteración temperaturas superiores a los 800°C y no son lo suficientemente costosos para que sea necesaria su recuperación. Con este método de electrodeposición se han obtenido fuentes de U, Pu, Np, Am y Th perfectamente adherentes y homogéneas que proporcionan espectros alfa de buena resolución y colas de baja energía poco intensas, siendo el depósito cuantitativo, tanto si los elementos se quieren depositar por separado o conjuntamente de una solución que los contiene a todos.

El otro método es específico para el uranio y similar al descrito por Gaeta y Manero (42), en el que se han introducido algunas variaciones y con el que, trabajando adecuadamente, se obtienen muestras de extraordinaria calidad, cuantitativas, - llegando a espesores máxicos de $80 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, lo que, al ser cantidades demasiado grandes para ser consideradas como trazas, - no permite que se emplee el método de Mitchell, y, sin embargo son necesarios espesores de este orden para la espectrometría del uranio natural, dada su baja actividad específica.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.1.- Equipo empleado.-

La célula diseñada y construida para la electrodeposición

de los diferentes elementos actínidos sobre acero refractario pulido, se muestra en la figura 8. Consta de una base de acero inoxidable con un alojamiento para el disco soporte, de 2,6 cm de diámetro, sobre el que se ha de obtener el depósito, limitándose su superficie con una junta de teflón. A esta base se rosca el cuerpo de la célula, realizado en el cloruro de polivinilo. El ánodo es de platino, de 1,7 cm de diámetro, y gira, por medio de un motor síncrono, a 300 r.p.m., a una distancia del cátodo (soporte) de unos 0,5 cm. Los discos soporte son, como ya se ha indicado, de acero refractario, pulidos a espejo, de 2,54 cm. de diámetro y 0,1 cm de espesor. Antes de su utilización se desengrasan con tricloroetileno o tetra-cloruro de carbono y se flamean a la llama de un mechero, conservándose bajo agua destilada hasta el momento de su utilización.

La célula electrolítica para realizar electrodeposiciones específicamente de uranio está representada en la figura 9 y consta de un vaso de precipitados de vidrio PIREX de 50 ml de capacidad, forma estrecha, al que, por su base, se ha soldado un hilo de platino para contacto, unido por su parte interior a un disco, también de platino, de 3 cm de diámetro y 0,015 cm. de espesor, paralelo al fondo del vaso y que hace de ánodo fijo. El cátodo, giratorio, es el mismo soporte en el que se va a efectuar el depósito: un disco de acero inoxidable 18/8, pulido a espejo, de 2,54 cm de diámetro y 0,1 cm de espesor, unido por una

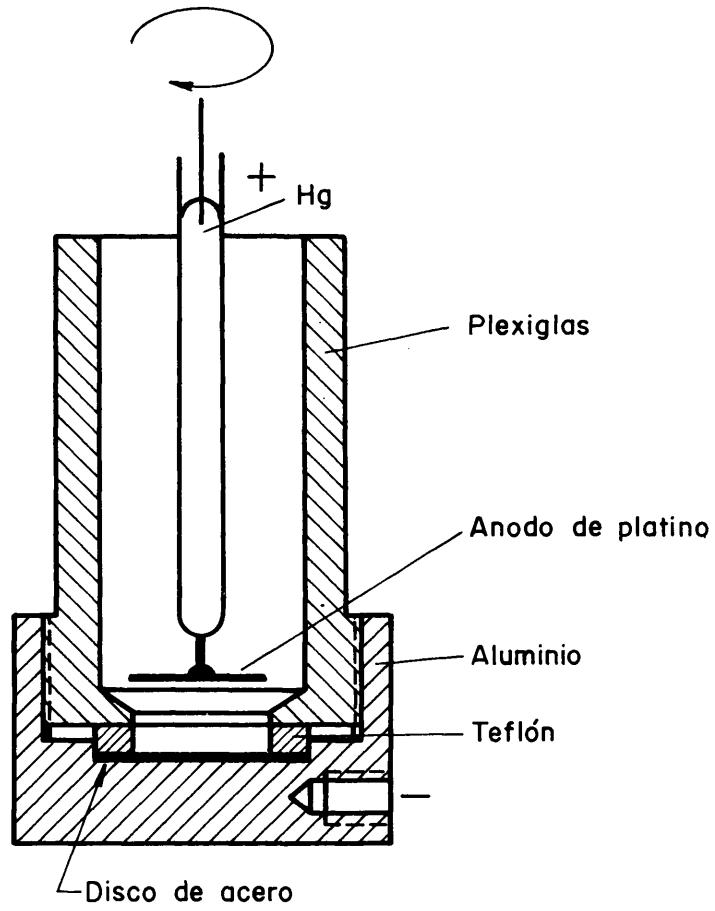


FIG. 8. — CELULA ELECTROLITICA.

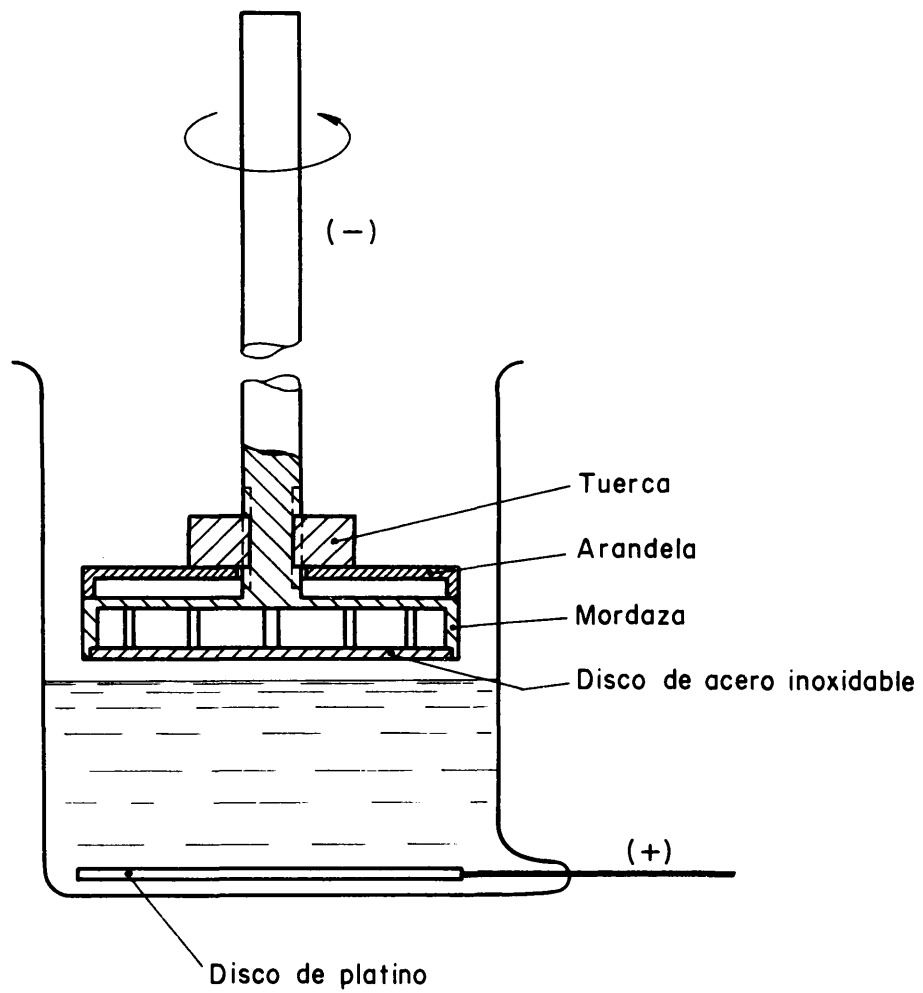


FIG. 9. — CELULA ELECTROLITICA.

mordaza circular a un vástago de acero. Este vástago se conecta al eje de un motor síncrono que gira a 300 r.p.m. y sirve a la vez de contacto eléctrico y de eje de agitación.

Las actividades absolutas de las fuentes, una vez preparadas, se han medido con un contador proporcional PHILIPS de flujo de argón-metano, sin ventana y geometría 2π .

2.2.- Reactivos.-

Los reactivos utilizados en la preparación de las fuentes han sido todos de calidad para análisis; mientras que los distintos nucleidos radiactivos tuvieron las procedencias siguientes:

Uranio enriquecido: National Bureau of Standards (N.B.S.) - (muestra patrón U-900). El patrón de U_3O_8 , altamente purificado, se disolvió en HNO_3 1 : 1 y se evaporó a sequedad, disolviéndose en agua destilada hasta una concentración de 500 g U_3O_8/ml .

Plutonio: Commissariat a l'Energie Atomique (C.E.A.). El óxido fué disuelto en ácido sulfúrico, evaporado a sequedad y disuelto de nuevo en agua destilada y ácido nítrico hasta obtener una disolución de 1 μg Pu/ml y una acidez 1,5 N.

Torio: The Radiochemical Centre, Amersham (patrón TZS-1) - en solución nítrica, de composición isotópica aproximada, según catálogo, 12% de ^{230}Th y 88% de ^{232}Th . La solución se dilu-

yó convenientemente para obtener otra con una actividad de -
53.000 d/mn.ml, en ácido nítrico 3 N.

Americio: Se ha obtenido "ordeñando" el plutonio de proce-
dencia C.E.A. en una columna de resina anionica DOWEX 1 - X8 -
en medio ácido nítrico 7 N para retener el plutonio (49) y pu-
rificando después el ^{241}Am no fijado, por extracción con T.T.A.
al 5 % en benceno, a un pH 3,3 (50). El americio de la fase or-
gánica se pasa de nuevo a la fase acuosa por reextracción con -
una solución de ácido nítrico 6 N. Con esta solución se preparó
otra de 3.800 d/mn.ml.

Neptunio: The Radiochemical Centre, Amersham, en solución
clorhídrica de 200.000 d/mn.ml, de la que se ha eliminado el -
protoactinio por cambio iónico.

Uranio natural : Utilizado para preparar, por dilución con
solución de uranio enriquecido, muestras con diferentes conteni-
do isotópico; es un patrón N.B.S. de U_3O_8 que se atacó con HNO_3
1 : 1 evaporándose a sequedad y diluyéndose convenientemente -
con agua destilada para lograr una solución de $500 \mu\text{g } \text{U}_3\text{O}_8/\text{ml}$.

2.3.- Condiciones experimentales.-

Se han realizado distintas experiencias con plutonio y ura-
nio en las células descritas en 2.1 encaminadas a buscar las me-
jores condiciones de trabajo para lograr depósitos cuantitativos

y homogéneos, tanto de los elementos actínidos como de depósitos específicos de uranio.

En el primer caso se fijó en 5 ml el volumen de electrolito, sin investigar el efecto que su variación podía tener en el resultado del proceso, aunque se pudo observar que pequeñas variaciones de él no afectaban apreciablemente al rendimiento. - Igualmente se fijó entre 5 y 7 mm la distancia entre electrodos, que es suficiente para que escapen sin dificultad las burbujas de los gases formadas en ellos.

Al término de todas las electrolisis se hizo básico el electrolito por adición de 1 ml. de amoníaco concentrado, retirándose la célula antes de cortar el paso de corriente. El disco de acero refractario con el depósito se lavaba con agua destilada y seguidamente con alcohol, calcinándose a continuación al rojo en la llama de un mechero.

Las actividades de las muestras así preparadas eran medidas después en un contador proporcional de flujo de geometría 2 π .

Las variables estudiadas han sido las siguientes :

2.3.1.- Densidad de corriente.-

Se realizaron electrolisis variando la densidad de corriente en cada una de ellas, entre 0,1 y 1,0 A/cm², utilizando como electrolito una solución que contenía 440 d/mn.ml de Pu, NH₄Cl

2,35 M y HCl 0,03 M. El tiempo se fijó en 20 minutos, al final de los cuales se observó que para bajas densidades de corriente el depósito era prácticamente nulo, obteniéndose rendimientos cuantitativos por encima de $0,7 \text{ A/cm}^2$.

2.3.2.- Acidez.-

Se han efectuado depósitos variando la acidez en cada experiencia por adición de diferentes cantidades de HCl 2N, en un electrolito compuesto de 440 d/mn.ml de Pu y NH_4Cl 2,35 M, con una densidad de corriente inicial de $0,87 \text{ A/cm}^2$ conseguida con una tensión entre electrodos de 8 - 10 V. Los resultados se muestran en la figura 10, en la que puede verse que para concentraciones de HCl superiores a 0,04M, el rendimiento deja de ser cuantitativo en el tiempo de 20 minutos.

2.3.3.- Tiempo de electrolisis.-

La figura 11 representa la relación entre el rendimiento de actividad depositada de plutonio y el tiempo de electrolisis, bajo las condiciones de 0,03 M de acidez clorhídrica y 2,35 M de concentración de NH_4Cl , y muestra que el depósito es completo para tiempos superiores a 10 minutos.

2.3.4.- Concentración de NH_4Cl .-

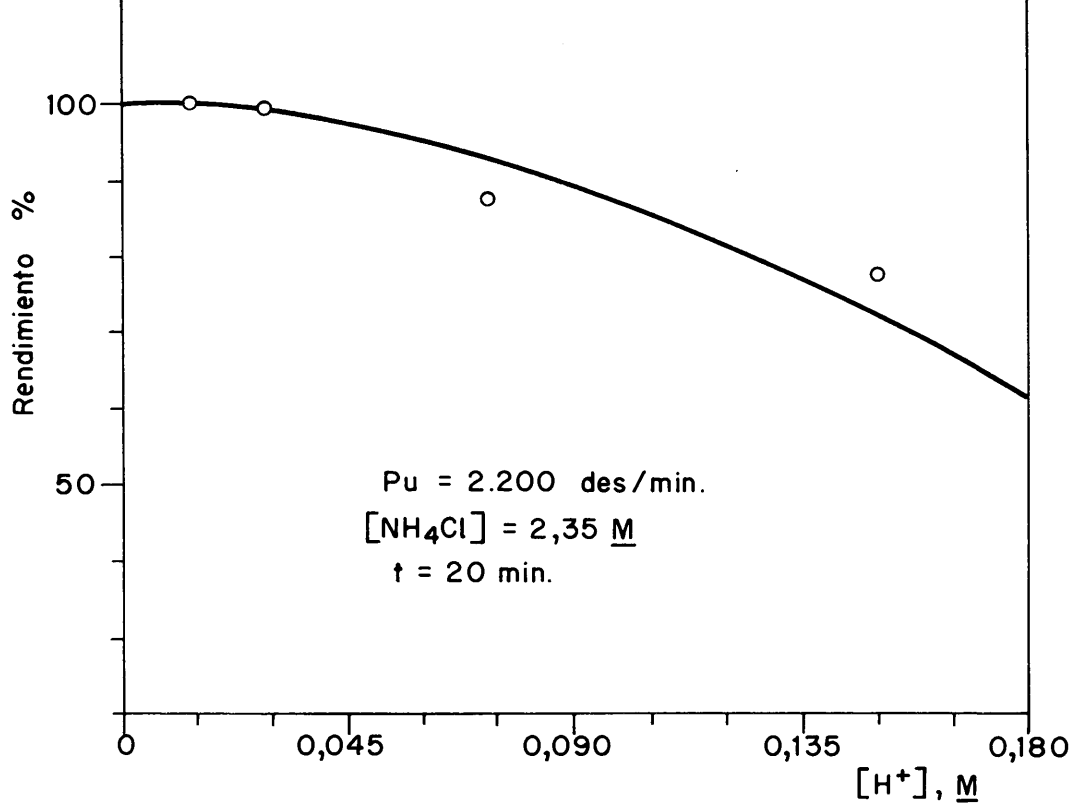


FIG. 10. — VARIACION DE LA CANTIDAD DEPOSITADA EN FUNCION DE LA ACIDEZ DEL ELECTROLITO.

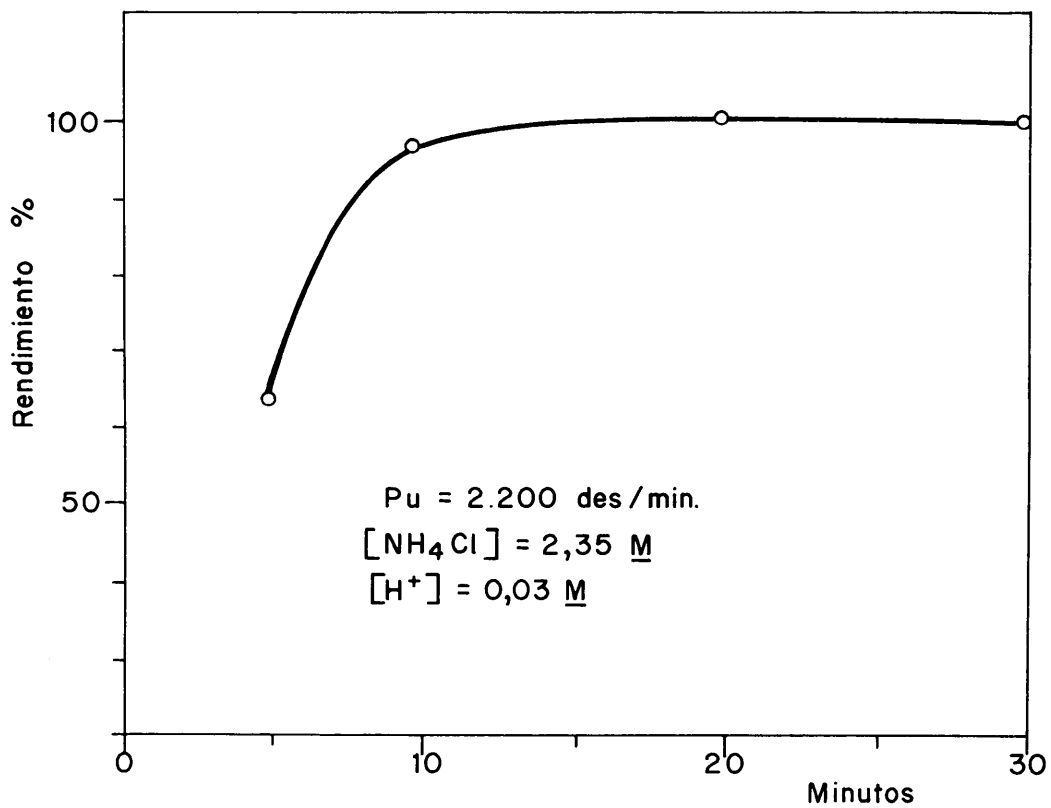


FIG. 11. — VARIACION DE LA CANTIDAD DEPOSITADA EN FUNCION DEL TIEMPO.

La influencia de la concentración de NH_4Cl en la cantidad de plutonio depositada se muestra en la figura 12. Para estas experiencias se ha empleado, igualmente, una solución de 440 d/mn.ml de plutonio, con una acidez clorhídrica de 0,03 M y 20 minutos de tiempo de electrolisis, variando la concentración de NH_4Cl . Puede comprobarse que la actividad depositada es del 100 % para una concentración de NH_4Cl superior a 2 M.

2.3.5.- Electrolisis en medio NH_4NO_3 .

La sustitución del NH_4Cl por el NH_4NO_3 no implica variaciones apreciables en el rendimiento de la operación. Se han realizado experiencias en las mismas condiciones, con ambas sales y los resultados son análogos. La ventaja del HNO_3 sobre el HCl radica en que no ataca al acero inoxidable y, aunque no se ha apreciado ataque del acero refractario empleando NH_4Cl , si se utiliza acero inoxidable en su lugar, si puede haberlo y es por lo que Tomlin (47) añade ácido oxálico, como ya se ha indicado anteriormente, al electrolito.

2.4.- Preparación de fuentes de elementos actínidos.

Tomando como base los resultados de las experiencias descritas, se eligieron las siguientes condiciones iniciales de trabajo:

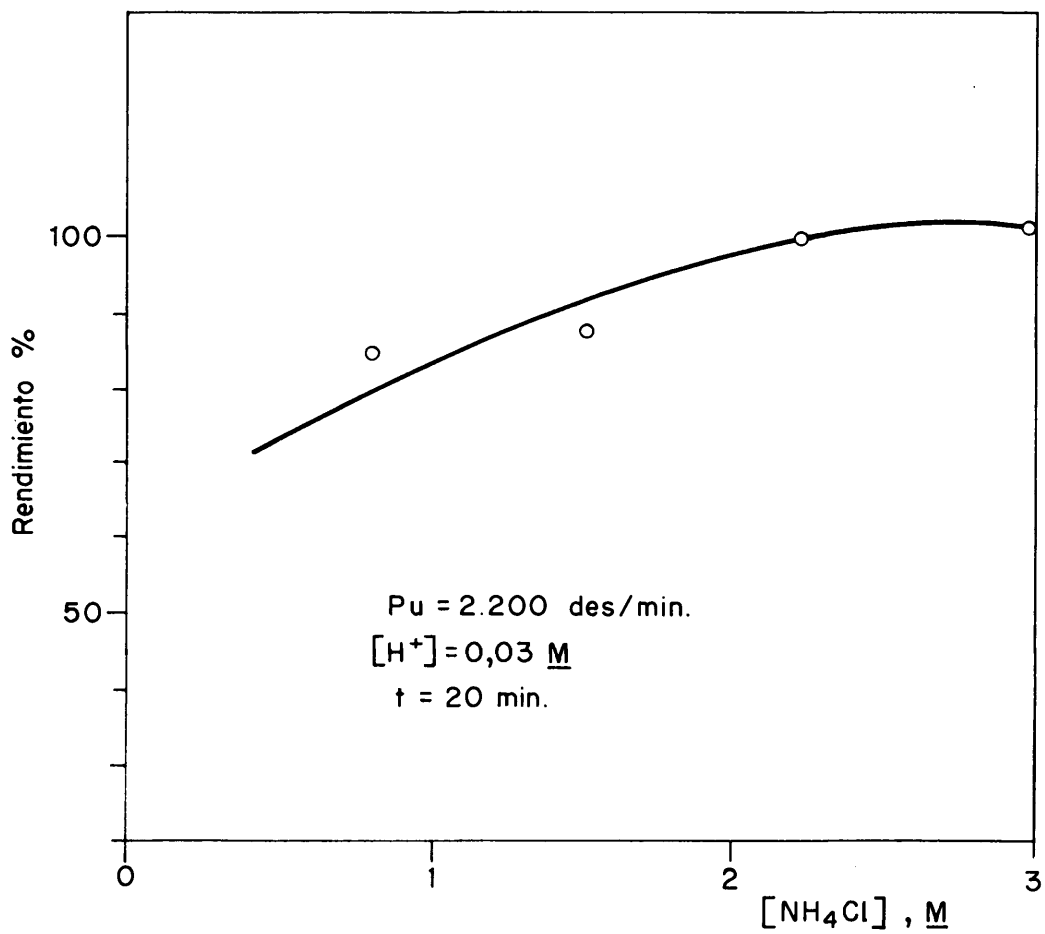


FIG. 12.— VARIACION DE LA CANTIDAD DEPOSITADA EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE NH_4Cl .

| | |
|---|------------------------|
| Volumen de electrolito | 5 - 6 ml |
| Concentración NH_4Cl ó NH_4NO_3 | 2,35 M |
| Acidez clorhídrica ó nítrica | 0,03 M |
| Densidad de corriente | 0,87 A/cm ² |
| Distancia entre electrodos | 5 - 7 mm |
| Tiempo de electrolisis | 20 mn. |

En algunas de las experiencias se ha agregado ácido oxálico al electrolito, pero no se ha observado ninguna diferencia en la calidad de las fuentes obtenidas.

El proceso, en general, se inicia a temperatura ambiente pero en su transcurso esta se eleva considerablemente, por efecto Joule, hasta unos 80° C, lo que hace que el volumen de electrolito vaya disminuyendo debido a la evaporación. Igualmente, la densidad de corriente va aumentando a medida que avanza la electrolisis hasta 1,2 A/cm² aproximadamente.

Se han preparado fuentes radiactivas de Pu, Th, U, Am y - Np sin variar las condiciones indicadas. En la tabla III se señalan alguno de los diferentes tipos de fuentes obtenidas, indicando el elemento depositado, actividad y rendimiento en la operación.

2.5.- Preparación de fuentes de uranio.-

Se ha seguido en líneas generales, el método dado por Gae

ta y Manero (42) para la preparación de fuentes específicamente de uranio. Sin embargo, como ya se indicó en 2.1, los discos utilizados aquí son de 2,54 cm, en lugar de los 3,8 cm de diámetro utilizado por los autores citados, con lo cual se ha cambiado completamente la geometría de la célula. Por otra parte se ha visto que la reproductibilidad mejor del depósito se logra a pH entre 10 y 12 y el rendimiento descende grandemente a pH < 7.

TABLA III

Tipos de fuentes radiactivas preparadas por electrodeposición con ánodo giratorio.

| Elemento depositado | Isotopo que contribuye en mayor parte a la actividad | Actividad d.p.m. | Porcentaje depositado (x) % |
|------------------------|--|------------------|--------------------------------|
| Torio | ^{230}Th (Io) | 2.000 | 98 |
| Torio | ^{230}Th (Io) | 64.000 | 90 |
| Uranio enriquecido 90% | ^{234}U | 2.000 | 95 |
| Uranio enriquecido 90% | ^{234}U | 5.000 | 95 |
| Plutonio | ^{239}Pu | 10 | 100 |
| Plutonio | ^{239}Pu | 2.000 | 100 |
| Plutonio | ^{239}Pu | 5.000 | 100 |
| Neptunio | ^{237}Np | 30.000 | 100 |
| Neptunio | ^{237}Np | 60.000 | 100 |
| Americio | ^{241}Am | 150 | 100 |
| Americio | ^{241}Am | 2.000 | 100 |
| Americio | ^{241}Am | 50.000 | 100 |

(x) Ver nota tabla IV

Las mejores condiciones de operación encontradas han sido :

Electrolito de nitrato de uranilo

| | |
|----------------------------|----------------------|
| Concentración NaF | 0,03 M |
| pH | 10 - 12 |
| Densidad de corriente | 1 mA/cm ² |
| Distancia entre electrodos | 1 cm |
| Tiempo de electrolisis | 3 horas |
| Temperatura | ambiente |

El volumen de electrolito es tal que solo moje la superficie del disco de acero en que se va a efectuar la electrodeposición, o sea, el cátodo rotativo.

Antes de comenzar la electrolisis, el soporte, de superficie perfectamente pulida, se desengrasa con tricloroetileno, recubriéndose con laca Zapón todas las partes de él en que no se desea que se fije ningún depósito. Cuando la laca está seca se electroliza el disco en una solución concentrada de NaCO₃ colocándolo como ánodo, mientras que de cátodo se emplea un electrodo de platino. Esta electrolisis se mantiene durante 10 minutos a una densidad de corriente de 0,5 A/cm². A continuación se lava el soporte con agua destilada y, aún húmedo, sin que la cara pulida se seque, —

se monta en la célula para efectuar el depósito de uranio.

Concluída la electrodeposición, se retira el cátodo de la solución sin cortar la corriente, lavándose con agua destilada y etanol, para después secarlo bajo un epirradiador - durante más de una hora, con lo que el depósito queda adhe-
rente.

En la tabla IV se reseñan diferentes tipos de muestras de uranio preparadas por este método de cátodo giratorio en medio NaF, con diferentes espesores máscicos y enriquecimien-
tos. Los distintos enriquecimientos en ^{235}U han sido obteni-
dos por dilución con uranio natural del uranio patrón N.B.S. enriquecido al 90%.

Aparte de los elementos reseñados en las tablas III y IV, se han preparado fuentes radiactivas de ^{210}Po por el mé-
todo de NH_4Cl ó NH_4NO_3 y ánodo giratorio, el depósito resul-
tó ser prácticamente cuantitativo, pero al calcinar las mues-
tras, la actividad disminuía extraordinariamente, hasta con-
vertirse en menos de la quinta parte de su valor inicial. Es-
to se ha tenido en cuenta siempre que ha sido necesario pre-
parar fuentes con patrón interno de ^{210}Po .

2.6.- Espectros alfa obtenidos.-

Se han realizado espectros alfa de los radionúcleidos -

TABLA IV

Tipos de fuentes radiactivas de uranio preparadas por electrolisis con cátodo giratorio y en medio NaF.

| Enriquecimiento en ^{235}U (átomos %) | Espesor másico g/cm ² | Rendimiento % (x) | OBSERVACIONES |
|---|--|----------------------|-------------------------|
| 0,729 | 20 | 100 | Perfecta homogeneidad |
| " | 40 | " | " |
| " | 60 | " | " |
| 15,74 | 20 | " | " |
| " | 40 | " | " |
| " | 60 | " | " |
| 30,73 | 20 | " | " |
| " | 40 | " | " |
| " | 60 | " | " |
| 42,72 | 20 | " | " |
| " | 40 | " | " |
| " | 60 | " | " |
| 60,61 | 20 | " | " |
| " | 40 | " | " |
| " | 60 | " | " |
| 75,43 | 20 | " | " |
| " | 40 | " | " |
| " | 60 | " | " |
| 90,20 | 20 | " | " |
| " | 40 | " | " |
| " | 60 | " | " |
| " | 80 | 95 | Deficiente homogeneidad |
| " | 100 | 85 | " |

(x) El porcentaje se ha redondeado a 100% cuando la diferencia entre la actividad añadida y la medida era inferior a la desviación típica del recuento.

citados en las tablas III y IV en los que se puede determinar la ca-

250

lidad de las fuentes, tanto en lo que respecta a la resolución de las líneas como en lo que respecta al porcentaje de cola de baja energía.

Se acostumbra a expresar la cola de baja energía como porcentaje de la altura de la misma referido a la del máximo del pico, a una energía de 200 keV inferior a la del máximo. En los espectros representados en las figuras 5 y 6 puede probarse que el porcentaje de cola es, en todos ellos, del orden de 0,1, valor considerado en la bibliografía (20) como muy bueno, mientras que la resolución, medida como la anchura, expresada en keV, del pico a la mitad de la altura es de unos 13 keV, que es la propia del detector utilizado y resulta excelente teniendo en cuenta que el tiempo de medida ha sido superior a 24 horas y sin utilizar corrector de deriva.

En la figura 14 se presenta un espectro alfa de una muestra en la que se han electrodepositado 2000 d/mn. de cada uno de los nucleidos; ^{234}U , ^{230}Th , ^{239}Pu y ^{241}Am . El detector utilizado fué también ORTEC, de barrera de superficie, modelo 20-A-30, con una resolución efectiva de unos 20 keV. El análisis de este espectro demuestra que la actividad depositada es prácticamente la misma para todos los nucleidos.

2.7.- Adherencia del depósito.-

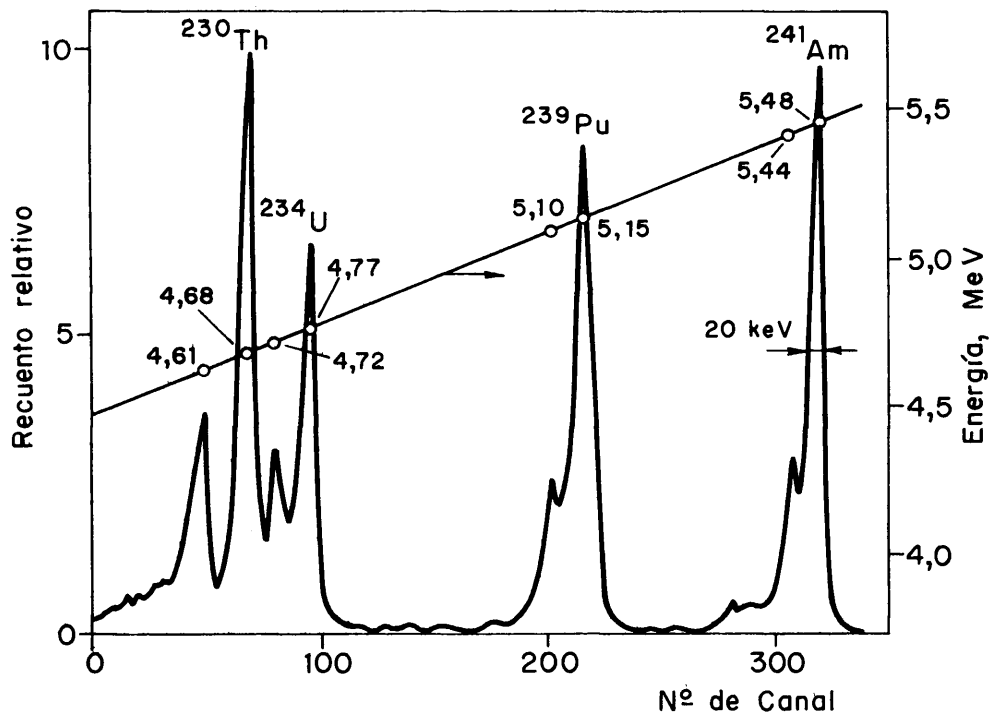


FIG. 13. — ESPECTRO ALFA DE LA MEZCLA
 ^{230}Th , ^{234}U , ^{239}Pu y ^{241}Am .

La adherencia del depósito al acero refractario, después de calcinada la fuente al rojo en la llama de un mechero Bunsen, es bastante buena. Una fuente de ^{241}Am y otra de ^{239}Pu , fueron frotadas enérgicamente con un algodón humedecido en etanol y en ellas se encontró una pérdida de actividad de 2,7 % para la primera y de un 4,8 % en la de Pu.

No se han realizado experiencias de este tipo en las fuentes de uranio, pero se ha comprobado que después de varios años en uso algunas de estas fuentes, no han perdido actividad apreciablemente.

3.- Discusión de resultados.-

Las experiencias realizadas demuestran que el acero refractario 25/20, pulido al espejo, puede sustituir al platino en la electrodeposición catódica de los elementos actínidos, con la ventaja de su menor poder de retrodispersión para las partículas alfa y su economía. La homogeneidad y adherencia del depósito son buenas y el rendimiento en la recuperación se puede considerar cuantitativo.

El Pu, Am y Np se depositan en un 100 % para actividades comprendidas entre 50 y 50.000 d/mn. (intervalo ensayado). Con el Th y el U el rendimiento parece algo mas bajo (90 - 100 %) y la reproductibilidad oscila entre los mismos límites; pero ello parece deberse a la menor actividad espe

cífica de estos, que supone una mayor cantidad de sustancias a depositar para alcanzar análoga actividad que en los primeros.

Como indican Hufford (40) y Mitchell (46), el depósito puede estar formado por óxidos hidratados que se precipitan en la región catódica, de carácter básico, lo que explicaría que al aumentar la acidez del electrolito el rendimiento disminuya.

Durante la calcinación de las muestras se observan cambios bruscos de color en la zona del disco de acero donde se ha efectuado el depósito, lo que podría deberse a modificaciones en el espesor de éste, por la deshidratación de los óxidos depositados, con el consiguiente cambio de composición y estructura de la sustancia fijada.

El hecho de que el fenómeno sea una electrodeposición catódica y no una verdadera reducción tiene el inconveniente de que al mismo tiempo pueden depositarse otros cationes pesados que hubiera en el electrolito, lo que redundaría en perjuicio de la fuente, no solamente por que aumenta la auto absorción sino porque se ha observado también que cuando el electrolito tiene impurezas (Al, Fe, etc.) disminuye la homogeneidad del depósito, deja de ser adherente y desciende extraordinariamente el rendimiento, presentando además un aspecto pulverulento.

Por este motivo las soluciones con las que se va a preparar el electrolito deben ser de la mayor pureza, estando los elementos que se quieren depositar perfectamente separados de cualquier tipo de catión pesado.

En cuanto a las fuentes de uranio preparadas con cátodo rotatorio de acero inoxidable en medio fluoruro sódico, el depósito debe estar formado por un fluoruro de uranio IV, como indica Kahn (39), y el fenómeno sí es una verdadera reducción catódica del elemento seguida de precipitación.

En la tabla IV puede observarse que la electrolisis es cuantitativa hasta espesores máximos de $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$; a partir de aquí la reproducibilidad es mala e igualmente la homogeneidad y, aunque se han conseguido algunas muestras de espesores de unos $95 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, ha sido después de repetidos intentos y, desde luego, sin lograr un depósito cuantitativo.

Se ha podido comprobar que si se agrega al electrolito una determinada actividad de ^{210}Po ; éste se deposita conjuntamente con el uranio, lo que permite utilizar este método de electrolisis cuando se pretende preparar una fuente con patrón interno de un nucleido monoenergético.

IV.- DETERMINACION DE RIQUEZA ISOTOPICA DE URANIO

IV.- DETERMINACION DE RIQUEZA ISOTOPICA EN URANIO

1.- INTRODUCCION.-

La determinación del contenido isotópico de uranio en diferentes materiales se realiza generalmente por espectrometría de masas o espectrometría alfa. Estos dos métodos - han sido utilizados para determinar las relaciones $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ en uranio natural y en uranio procedente de elementos combustibles de reactores nucleares (51), (52), (53), (54). La espectrometría de masas se presenta como una técnica mucho más precisa para este tipo de medidas en uranio, sin embargo tiene el inconveniente de que el equipo necesario es muy costoso y no siempre se puede disponer de tal aparato. Por ello se pensó en utilizar la espectrometría alfa con semiconductores para sustituirla, desarrollando un método que proporcionara la precisión suficiente requerida para una mayoría de propósitos.

La principal dificultad de la espectrometría alfa es - triba, como se ha visto, en la perturbación que producen - las colas de baja energía de los picos de energía superior sobre los que la poseen menor. En un trabajo anterior sobre la determinación de ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U en una serie de patrones N.B.S. (10) por espectrometría con detectores de barrana de superficie de silicio, las áreas de los picos de los tres nucleidos se medían por planimetría, después de di

bujar, por tanteo, las colas de baja energía. Un procedimiento análogo utiliza Sadauskis (55) para determinar las actividades de diferentes nucleidos en una fuente de varios picos-alfa. Tales procedimientos son excesivamente lentos y, además, dependen los resultados de la habilidad del operador. Intentando salvar estas dificultades, Umemoto (56) desarrolla una expresión para calcular la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a partir de las áreas de pico, en un espectro realizado en una cámara de ionización con rejilla, del uranio separado de minerales y rocas. Para realizar estos cálculos, divide el espectro en cuatro regiones y supone que la cola de un pico alfa decrece en progresión geométrica, o linealmente; en ambos casos los resultados que obtiene son, muy aproximadamente, los mismos. Esto es lógico, si se tiene en cuenta que en el uranio natural, al estar el ^{234}U en equilibrio, o próximo a él, con el ^{238}U , los picos son prácticamente iguales y, por tanto, también sus colas de baja energía, con lo que cualquier suposición que se haga para la ley que sigue la forma de estas inducirá a muy pequeño error. Se puede suponer que no pasaría lo mismo con un uranio no natural y muy enriquecido en ^{234}U , donde la cola de este afectaría grandemente al ^{235}U y ^{238}U y se debería conocer, para sustraerla, exactamente su forma.

Los métodos descritos en el capítulo II, párrafo 3.2., son, en el caso del uranio, de muy difícil aplicación cuando se trabaja con resoluciones altas, a causa de la enorme complejidad de la estructura fina del ^{235}U , de núcleo impar. En

la tabla V se presentan las rayas principales y su intensidad juntamente con los periodos de semidesintegración de los isótopos del uranio ^{238}U , ^{235}U , ^{236}U y ^{234}U , que son los que normalmente se encuentran en el reproceso de elementos combustibles y (con la excepción del ^{236}U) en el uranio natural.

Ante esta complejidad de estructura fina se pensó que - disponiendo de una serie de patrones de composición exactamente conocida y cuyas fuentes estuvieran preparadas de la misma forma y con el mismo espesor que las fuentes problema, podrían determinarse las fracciones y colas de cada isótopo que interfiriesen sobre los otros, de tal manera que la expresión (2.10) se transformaría ahora en:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \frac{\sum_1^n (A_{i1} - F_{i1})}{\sum_1^m (A_{i2} - F_{i2})} \quad (4.1)$$

TABLA V

Energías, intensidades de las líneas alfa y periodos de semidesintegración de los isótopos ^{238}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{234}U

| Nucleido, línea α | Energía MeV | Intensidad % | Referencia | Período años. |
|-----------------------------|----------------|-----------------|------------|----------------------|
| ^{238}U | | | | 4,51x10 ⁹ |
| 0 | 4,195 | 77 | (57) | |
| 48 | 4,147 | 23 | " | |
| 160 | 4,035 | 0,2 | " | |
| ^{235}U | | | | 7,1x10 ⁸ |
| 0 | 4,592 | 1,2 | (37) | |
| 13 | 4,579 | 1,8 | " | |
| 33 | 4,559 | 2,5 | " | |
| 42 | 4,550 | 1,7 | " | |
| 96 | 4,496 | 1,4 | " | |
| 114 | 4,478 | 1,6 | " | |
| 154 | 4,438 | 2,1 | " | |
| 168 | 4,424 | 1,8 | " | |
| 181 | 4,411 | 2,3 | " | |
| 198 | 4,394 | 53,1,3 | " | |
| 224 | 4,368 | 6,1 | " | |
| 230 | 4,362 | 12,3 | " | |
| 253 | 4,339 | 1,0 | " | |
| 273 | 4,311 | 3,5 | " | |
| 303 | 4,289 | 0,5 | " | |
| 380 | 4,210 | 6,2 | " | |
| otras | | 2,5 | " | |
| ^{236}U | | | | 2,39x10 ⁷ |
| 0 | 4,493 | 74 | (58) | |
| 50 | 4,443 | 26 | " | |
| 160 | 4,333 | 0,3 | " | |
| ^{234}U | | | | 2,47x10 ⁵ |
| 0 | 4,774 | 72,5 | (59) | |
| 51 | 4,722 | 27,5 | " | |
| 172 | 4,601 | 0,37 | " | |

en cuyo relación A_{i1} y A_{i2} son las áreas de dos picos del espectro y F_{i1} y F_{i2} representan las mencionadas - fracciones y colas de los isótopos que les interfieren y que deberán determinarse con el concurso de los patrones.

Se observa en la estructura fina del ^{235}U , sin embargo, que si se acota al-rededor de la línea más intensa, α_{198} , - un intervalo de energías de unos 100 keV anterior a esta línea hasta 50 keV de energía más alta, y se suman las intensidades en él comprendidas, se obtiene un 82,6 % del espectro total, pero, además, suponiendo que las líneas α_{224} y α_{230} separadas solamente por 6 keV de energía, no se pueden resolver con un espectrómetro a semiconductor, y se presentaría - como una sola, se tendrá que la razón de las intensidades - $\alpha_{198}/(\alpha_{224} + \alpha_{230})$ es muy próxima a las razones de las intensidades de las líneas α_{0}/α_{5012} de los otros isótopos - ^{238}U , ^{236}U , y ^{234}U , lo que supone que en este intervalo de - 150 keV, los espectros alfa de los cuatro isótopos tendrán una forma muy parecida si están realizados con baja resolución. Esto lo podemos ver en los espectros que se dan en las figuras 14 y 15. El primero pertenece a una muestra de uranio enriquecido de composición, en átomos por ciento, 68,84 % - de ^{238}U , 0,11 % de ^{236}U , 30,78 % de ^{235}U y 0,264 % de ^{234}U , obtenido con un detector de 200 mm² de superficie activa con una resolución de 36 keV, mientras que el otro, perteneciente a la misma muestra, lo ha sido con un detector de 450 mm² de superficie y resolución de unos 100 keV. Se comprueba que -

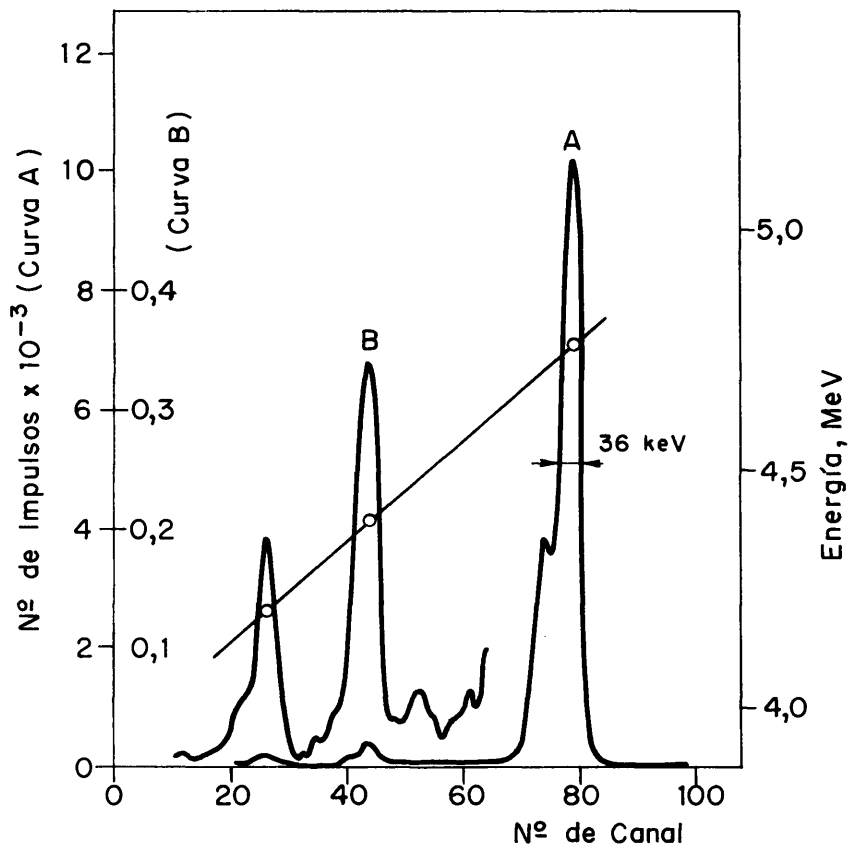


FIG. 14

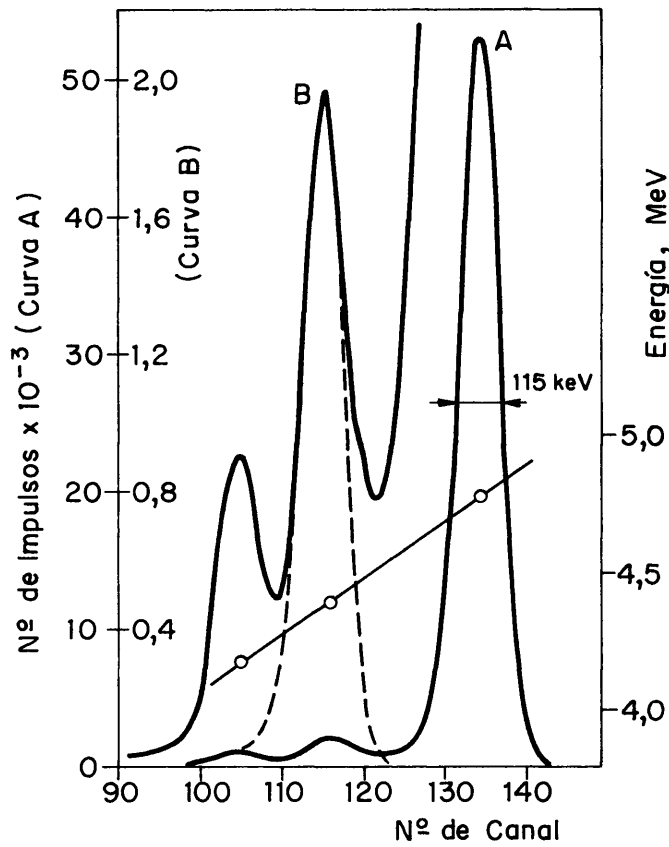


FIG. 15

cuando es peor la resolución, la forma de los picos pertenecientes a los isótopos ^{238}U , ^{235}U , y ^{234}U (el ^{236}U queda enmascarado bajo las colas del ^{234}U y ^{235}U dado su bajo contenido) resulta ser análoga.

Esto hace pensar que trabajando con detectores que proporcionen baja resolución (unos 100 keV) si se podría, en principio, aplicar los métodos indicados, en II, párrafo 3.2. en los que como patrón interno se podría utilizar, en lugar del ^{210}Po , el mismo pico del ^{234}U .

En el presente capítulo se describen las experiencias realizadas aplicando los dos métodos mencionados, así como los resultados obtenidos con ellos y se comparan con algunos resultados obtenidos por medio de la espectrometría de masas.

2.- PARTE EXPERIMENTAL.-

2.1.- Preparación de patrones.-

Se preparó una serie de fuentes patrones de uranio con diferentes contenidos isotópicos y un espesor másico aproximado de $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. El método de deposición seguido fue el de electrolisis con cátodo giratorio de acero inoxidable - en medio NaF ya descrito (III párrafo 2.5.)

Para conseguir los distintos porcentajes isotópicos se

se partió de tres patrones de U_3O_8 N.B.S., cuya composición, en átomos por ciento, se dá en la tabla VI, según los datos sacados de los respectivos certificados.

TABLA VI

Composición de los patrones N.B.S. en átomos por ciento

| Patrón | ^{234}U | ^{235}U | ^{236}U | ^{238}U |
|--------|---------------------|--------------------|---------------------|------------------|
| U-005 | $0,0023 \pm 0,0002$ | $0,489 \pm 0,0025$ | $0,0046 \pm 0,0004$ | $99,50 \pm 0,01$ |
| U-900 | $0,78 \pm 0,015$ | $90,20 \pm 0,10$ | $0,33 \pm 0,007$ | $8,69 \pm 0,05$ |
| U-930 | $1,0812 \pm 0,002$ | $93,336 \pm 0,01$ | $0,2027 \pm 0,0006$ | $5,38 \pm 0,005$ |

En una microbalanza se pesaron las cantidades siguientes de U-005 : $47,22 \pm 0,012$ mg, de U-900 : $47,59 \pm 0,011$ mg y de U-930 : $49,57 \pm 0,015$ mg que se atacaron posteriormente, en cápsulas de platino con HNO_3 1 : 1. Se evaporó a sequedad bajo lámpara infrarrojo y se disolvieron los residuos en agua destilada aforándose a 100 ml.

Con estas tres disoluciones mezcladas entre sí en diferentes proporciones, se obtuvieron las muestras patrón que se relacionan en la tabla VII, en las que las diferentes composiciones han sido obtenidas por cálculo, a partir de los valores dados en la tabla VI.

TABLA VII

Composición isotópica, en átomos por ciento, de los patrones preparados.

| Muestra | ^{234}U | ^{235}U | ^{236}U | ^{238}U |
|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| UE-1 | 0,0287 | 3,531 | 0,0156 | 96,421 |
| UE-2 | 0,0598 | 5,435 | 0,0151 | 94,486 |
| UE-3 | 0,0550 | 6,569 | 0,0266 | 93,346 |
| UE-4 | 0,0979 | 8,713 | 0,0221 | 91,163 |
| UE-5 | 0,0813 | 9,603 | 0,0377 | 90,274 |
| UE-6 | 0,1358 | 11,977 | 0,0291 | 87,855 |
| UE-7 | 0,1076 | 12,634 | 0,0486 | 87,207 |
| UE-8 | 0,1641 | 14,414 | 0,0343 | 85,384 |
| UE-9 | 0,1207 | 14,148 | 0,0541 | 85,674 |
| UE-10 | 0,1923 | 16,844 | 0,0395 | 82,921 |
| UE-11 | 0,1469 | 17,173 | 0,0651 | 82,611 |
| UE-12 | 0,2298 | 20,070 | 0,0464 | 79,650 |
| UE-13 | 0,1731 | 20,195 | 0,0761 | 79,552 |
| UE-14 | 0,2672 | 23,282 | 0,0532 | 76,394 |
| UE-15 | 0,1993 | 23,214 | 0,0870 | 76,497 |
| UE-16 | 0,3043 | 26,479 | 0,0600 | 73,153 |
| UE-17 | 0,2254 | 26,228 | 0,0980 | 73,445 |

2.2.- Equipo empleado.-

Todos los espectros alfa fueron realizados utilizando un detector ORT X de barrera de superficie de silicio de 450 mm^2 de superficie activa y 65 keV de resolución teórica, instalado en una cámara como la presentada en la figura 3 - mantenida a la presión de 0,01 cm de mercurio durante el período de medida. La cadena de amplificación fué también - ORTEC, transistorizada, compuesta de preamplificador sensible a carga 109 A; amplificador de bajo nivel de ruido 410; generador de impulsos 480; fuente de alta tensión 428 y - fuente de alimentación 401 - A/402 - A. Se usó un analizador de impulsos Spectro-Zoom de la casa SEIN de 4.000 canales - en convertidor y 200 en memoria, seleccionables en cuatro - grupos de 50. Los resultados pueden ser extraídos por medio de un teletipo provisto de un perforador de cinta.

2.3.- Análisis de espectros.-

Todos los espectros realizados, tanto de las fuentes - patrón como de los problemas, lo han sido en las mismas con - diciones y durante cuatro horas de recuento. En la figura - 16 se ha representado uno de ellos, correspondiente a la - muestra patrón UE-14, cuya composición isotópica puede verse en la tabla VII. La anchura de todos los picos a la mitad de su altura es de aproximadamente 80 keV y, por término medio,

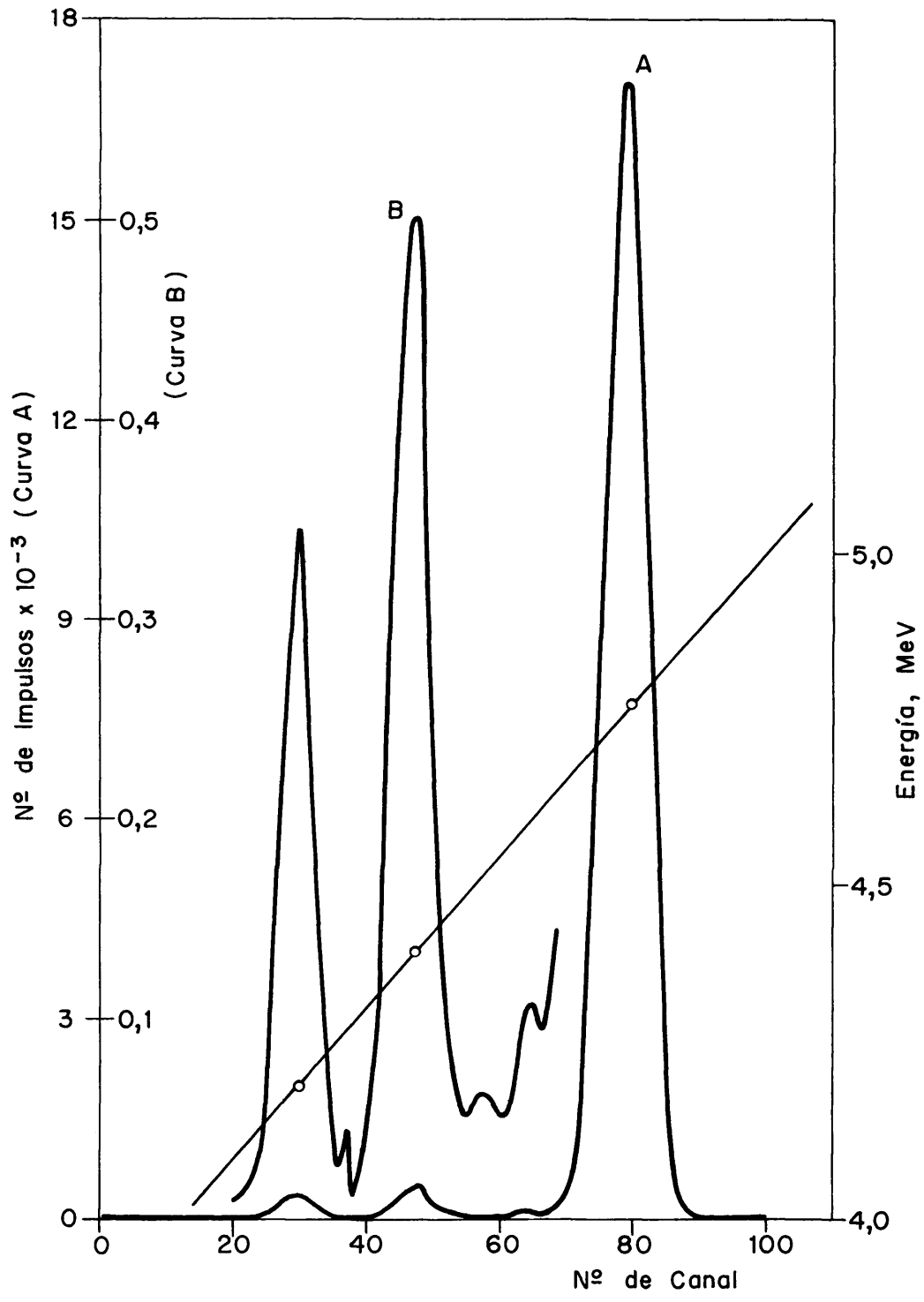


FIG. 16

ha sido la misma para todos los espectros realizados. Esta anchura no corresponde con la resolución teórica del detector, porque los picos no pertenecen a partículas alfa monoenergéticas y su estructura fina no está resuelta, apareciendo un pico único donde, en realidad, hay un pico múltiple. Representando el número de canal correspondiente a los tres máximos principales, de energías 4,195, 4,394 y 4,774 en función de estas energías, puede comprobarse que se obtiene una línea recta (también representada en la figura 16): recta de calibración en energías.

Las áreas de los picos que se han tenido en cuenta han sido, en todos los picos, las correspondientes a unos 100 keV a la izquierda del máximo y 50 keV a la derecha, equivalentes a 14 canales, 8 y 5 respectivamente más el del máximo. Bajo estas condiciones, como ya se ha indicado anteriormente, por cada 100 % de actividad correspondiente a ^{234}U , ^{236}U y ^{238}U , solo se detecta un 82,6 % de la del ^{235}U , sin tener en cuenta las interferencias debidas a impulsos producidos por partículas alfa de los otros nucleidos, F_i .

3.- INTERPRETACION DE RESULTADOS.-

3.1.- Cálculo de los fondos de interferencia, F_i .-

A partir de las composiciones conocidas de las fuentes

patrón y la medida de las actividades, o áreas de pico, se han calculado los fondos F_i , despejándolos de la ecuación (4.1). En efecto, como se vió en II, párrafo 3.1., la ecuación (2.10), aplicada a los cuatro isótopos del uranio en estudio daría :

$$\frac{\text{PU-234}}{\text{PU-235}} = \frac{\text{TU-234}}{\text{TU-235}} \cdot \frac{\text{AU-234}}{\text{AU-235}}$$

$$\frac{\text{PU-234}}{\text{PU-236}} = \frac{\text{TU-234}}{\text{TU-236}} \cdot \frac{\text{AU-234}}{\text{AU-236}} \quad (4.2)$$

$$\frac{\text{PU-234}}{\text{PU-238}} = \frac{\text{TU-234}}{\text{TU-238}} \cdot \frac{\text{AU-234}}{\text{AU-238}}$$

Siendo PU-n los porcentajes de cada isótopo, TU-n los respectivos periodos de semidesintegración y AU-n la actividad debida exclusivamente a cada nucleido.

Dado que los picos se interfieren unos con otros debido a las colas de baja energía y aparte de algunas rayas de la estructura fina :

$$\text{AU-n} = \text{aU-n} - F_i \quad (4.3)$$

donde aU-n es el area de cada pico integrada en el espectro.

En un espectro alfa de uranio en el que no exista ningún

otro nucleido emisor alfa que los cuatro isótopos objeto de estudio, el pico correspondiente al ^{234}U , que es el que emite las partículas más energéticas, no estará afectado por colas de baja energía de ningún otro pico. Por otra parte, está comprobado (10), (14) que la porción de cola que interfiere a un pico es proporcional al área del pico al que pertenece, con lo que se pueden postular las igualdades:

$$\text{AU-234} = \text{aU-234} \quad (4.4)$$

$$\text{AU-235} = (\text{aU-235} - K_1\text{aU-234} - K_2\text{aU-236})/0,826$$

$$\text{AU-236} = \text{aU-236} - K_3\text{aU-234} - K_4\text{aU-235}$$

$$\text{AU-238} = \text{aU-238} - K_5\text{aU-235} - K_6\text{aU-236} - K_7\text{aU-234}$$

En donde las K_i son las constantes de proporcionalidad. Las ecuaciones (4.4) pueden simplificarse en lo que se refiere a la interferencia producida por las colas del pico perteneciente al ^{236}U que, normalmente es muy pequeño, dado el contenido que de él existe en los patrones empleados y que, por otra parte, es el caso más normal dado que el uranio natural no contiene este isótopo. ni, por lo tanto, el uranio enriquecido a partir del natural; y solamente se encuentra en pequeñas proporciones en el uranio enriquecido a partir de combustibles ya irradiados, puesto que es hijo del ^{240}Pu . Así se supone que su cola, que puede interferir en los picos

pertenecientes al ^{235}U y ^{238}U lo hace en una cantidad menor que las fluctuaciones estadísticas de recuento en lo que se refiere al ^{238}U , bastante alejado de él en energía.

Así se tendrá :

$$\text{AU-234} = \text{aU-234}$$

$$\text{AU-235} = (\text{aU-235} - \text{K}_1\text{aU-234} - \text{K}_2\text{aU-236})/0,826 \quad (4.5)$$

$$\text{AU-236} = \text{aU-236} - \text{K}_3\text{aU-234} - \text{K}_4\text{aU-235}$$

$$\text{AU-238} = \text{aU-238} - \text{K}_5\text{aU-235} - \text{K}_7\text{aU-234}$$

El pico perteneciente al ^{236}U se vé afectado también por im pulsos pertenecientes al ^{235}U por dos razones : a) estar - muy próximas sus energía (- 100 keV), b) porque al ser el ^{235}U un núcleo impar de complicada estructura fina, existe un porcentaje importante de líneas que caen dentro de los lí mites tomados para determinación del área del pico ^{236}U , — que al ser muy pequeño estará fuertemente interferido.

Con estas premisas, las ecuaciones (4.2) se pueden escribir :

$$\begin{aligned} \frac{\text{PU-234}}{\text{PU-235}} &= \frac{\text{TU-234}}{\text{TU-235}} \cdot \frac{\text{aU-234} \cdot 0,826}{\text{aU-235} - \text{K}_1\text{aU-234} - \text{K}_2\text{aU-236}} \\ \frac{\text{PU-234}}{\text{PU-236}} &= \frac{\text{TU-234}}{\text{TU-236}} \cdot \frac{\text{aU-234} \cdot 0,826}{\text{aU-236} - \text{K}_3\text{aU-234} - \text{K}_4\text{aU-235}} \\ \frac{\text{PU-234}}{\text{PU-238}} &= \frac{\text{TU-234}}{\text{TU-238}} \cdot \frac{\text{aU-234} \cdot 0,826}{\text{aU-238} - \text{K}_5\text{aU-235} - \text{K}_7\text{aU-234}} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Llamando :

$$F_5 = K_1 aU - 234 + K_2 aU - 236$$

$$F_6 = K_3 aU - 234 + K_4 aU - 235 \quad (4.7)$$

$$F_8 = K_5 aU - 235 + K_7 aU - 234$$

y sustituyendo los periodos de semidesintegración por sus valores : $TU-234 = 2,47 \times 10^5$, $TU-236 = 2,39 \times 10^7$, $TU-235 = 7,1 \times 10^8$, y $TU-238 = 4,51 \times 10^9$, las expresiones (4.6) se convierten en :

$$\frac{PU-234}{PU-235} = 2,873 \times 10^{-4} \times \frac{aU-234}{aU-235 - F_5}$$

$$\frac{PU-234}{PU-236} = 1,033 \times 10^{-2} \times \frac{aU-234}{aU-236 - F_6} \quad (4.8)$$

$$\frac{PU-234}{PU-238} = 5,477 \times 10^{-5} \times \frac{aU-234}{aU-238 - F_8}$$

De las cuales se pueden obtener :

$$\begin{aligned} F_5 &= aU-235 - 2,873 \times 10^{-4} \times aU-234 \times PU-235 / PU-234 \\ F_6 &= aU-236 - 1,033 \times 10^{-2} \times aU-234 \times PU-236 / PU-234 \\ F_8 &= aU-238 - 5,477 \times 10^{-5} \times aU-234 \times PU-238 / PU-234 \end{aligned} \quad (4.9)$$

y con las que se calculan las F_i a partir de los porcentajes conocidos de los patrones y las áreas integradas en los espectros de ellos realizados. Los valores así obtenidos permiten ajustar las ecuaciones (4.7) y obtener las diferentes K_i .

3.1.1.- Método de ajuste de las ecuaciones de los fondos.-

Las ecuaciones (4.7) son del tipo $y = bx + az$ (ecuación que representa una familia de rectas cortando por diferentes planos el eje z o el x).

Se ha seguido para el ajuste de estas ecuaciones un método de mínimos cuadrados dando un peso estadístico a la variable dependiente (única sujeta a error) W_i . Se considera, por tanto, que el mejor ajuste de las ecuaciones es aquel cuyo valor de las constantes b y a hacen mínima la expresión

$$\sum W_i (y_i - bx_i - az_i)^2$$

derivando respecto a b y a para hallar éste mínimo, e igualando las derivadas a cero, se obtiene

$$\begin{aligned} 2 \sum W_i (y_i - bx_i - az_i) x_i &= 0 \\ 2 \sum W_i (y_i - bx_i - az_i) z_i &= 0 \end{aligned} \tag{4,10}$$

que proporciona el sistema de dos ecuaciones :

$$b \sum W_i x_i^2 + a \sum W_i x_i z_i = \sum W_i y_i x_i \quad (4.11)$$

$$b \sum W_i x_i z_i + a \sum W_i z_i^2 = \sum W_i y_i z_i$$

que resuelto, dá los valores para b y a:

$$b = \frac{\sum W_i y_i x_i \sum W_i z_i^2 - \sum W_i y_i z_i \sum W_i z_i x_i}{\sum W_i x_i^2 \sum W_i z_i^2 - (\sum W_i x_i z_i)^2}$$

$$a = \frac{\sum W_i y_i z_i \sum W_i x_i^2 - \sum W_i y_i x_i \sum W_i z_i x_i}{\sum W_i x_i^2 \sum W_i z_i^2 - (\sum W_i x_i z_i)^2} \quad (4.12)$$

El peso se ha hecho inverso a la varianza en y, es decir, $W_i = 1/Sy_i^2$.

Para calcular la varianza en el valor de y, se aplica la ley de propagación de errores independiente:

$$s_y^2 = \sum \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \cdot s_{x_i}^2$$

a las ecuaciones (4.9), que generalizándolas en

$F_i = a_i - CaU - 234Pi/PU-234$ permite obtener:

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial a_i} \right)^2 = 1 ; \quad S_{a_i}^2 = a_i \quad (\text{por ser una distribución asimilable a una gussiana})$$

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial aU-234} \right)^2 = c^2 \left(\frac{P_i}{PU-234} \right)^2 ; \quad S_{aU-234}^2 = aU-234 \quad (\text{id})$$

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial P_i}\right)^2 = c^2 \left(\frac{aU-234}{PU-234}\right)^2 ; S_{P_i}^2 = S_{P_i}^2$$

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial PU-234}\right)^2 = c^2 \left(\frac{aU-234 \cdot P_i}{PU-234 \cdot PU-234}\right)^2 ; S_{PU-234}^2 = S_{PU-234}^2$$

Luego :

$$S_{F_i}^2 = a_i + c^2 \cdot aU-234^2 \cdot \frac{P_i^2}{PU-234^2} \left(\frac{1}{aU-234} + \frac{S_{P_i}^2}{P_i^2} + \frac{S_{PU-234}^2}{PU-234^2} \right) \quad (4.13)$$

En esta expresión, con la exposición de S_{P_i} y S_{PU-234} , todas las demás magnitudes son medibles en el espectro o constantes tabuladas.

S_{P_i} S_{PU-234} son las desviaciones típicas correspondientes a la determinación del contenido de cada isótopo en los diversos patrones utilizados. Como la preparación de estos se realiza por mezcla de dos soluciones preparadas por pesada y posterior dilución, el error mayor debe estar en la dilución y pipetado y se puede estimar en un 1%. con lo que :

$$\frac{S_{P_i}^2}{P_i^2} = \frac{S_{PU-234}^2}{PU-234^2} = 10^{-4}$$

y de aquí que :

$$S_{F_i}^2 = a_i + \left(c \cdot \frac{P_i}{PU-234} \right)^2 \cdot aU-234 \cdot (1 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot aU-234) \quad (4.14)$$

y por tanto :

$$W = \frac{1}{a_i + \left(c \cdot \frac{P_i}{PU-234} \right)^2 \cdot aU-234 \cdot (1 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot aU-234)} \quad (4.15)$$

será el peso que hay que dar a cada valor de F (y, en las ecuaciones generalizadas) (4.12).

Con las igualdades (4.15) y (4.12) se calculan las K_i de las expresiones (4.7) lo que permite conocer las diferentes F_i necesarias para determinar las tres relaciones entre porcentajes representadas por las ecuaciones (4.8) y que con la condición $PU-234 + PU-235 + PU-236 + PU238 = 100$ hace determinado el sistema que puede ser resuelto para determinar los cuatro porcentajes.

En el apéndice I se dá el diagrama de flujo y el programa, realizado en lenguaje "BASIC-PLUS" para efectuar estos cálculos y con el que se ha trabajado.

3.2.- Resultados obtenidos.-

Se han integrado las áreas de los cuatro picos de todos los espectros realizados de los patrones UE-1 a UE-17 y relacionados en la tabla VII, sumando los impulsos acumulados en un intervalo de 14 canales por pico (8 antes del máximo, el de éste y 5 después, como ya se indicó en el párrafo 2.3)

lo que equivale a unos 150 keV de energías. En la tabla VIII se han listado los valores obtenidos. Con estos valores y los correspondientes a los respectivos contenidos isotópicos (tabla VII) se han determinado las constantes K_i con ayuda de las ecuaciones (4.12) y 4.15), con lo que las expresiones - (4.7) quedan como sigue :

$$F_5 = 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot aU-234 + 1,087 \cdot 10^{-1} \cdot aU-236$$

$$F_6 = 4,07 \cdot 10^{-1} \cdot aU-235 + 2,508 \cdot 10^{-3} \cdot aU-234 \quad (4.16)$$

$$F_8 = 3,83 \cdot 10^{-2} \cdot aU-235 + 2,277 \cdot 10^{-3} \cdot aU-234$$

Ecuaciones que permiten calcular los fondos de interferencias a partir de las áreas de los picos siguientes al interferido.

TABLA VIII

Áreas de los picos ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U y ^{238}U en los espectros -
patrones

| Muestra | Áreas, en Nº total de impulsos | | | |
|---------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| | ^{234}U | ^{235}U | ^{236}U | ^{238}U |
| UE-1 | 12.937 | 533 | 357 | 2.406 |
| UE-2 | 27.900 | 867 | 609 | 2.528 |
| UE-3 | 24.852 | 913 | 811 | 2.357 |
| UE-4 | 45.267 | 1.258 | 868 | 2.493 |
| UE-5 | 35.364 | 1.366 | 736 | 2.300 |
| UE-6 | 59.597 | 1.520 | 1.078 | 2.340 |
| UE-7 | 45.071 | 1.743 | 964 | 2.135 |
| UE-8 | 58.043 | 1.531 | 968 | 1.795 |
| UE-9 | 54.908 | 2.018 | 1.100 | 2.316 |
| UE-10 | 86.680 | 2.346 | 1.460 | 2.267 |
| UE-11 | 68.768 | 2.489 | 1.683 | 2.366 |
| UE-12 | 142.289 | 4.547 | 2.706 | 3.585 |
| UE-13 | 74.516 | 2.596 | 1.662 | 2.075 |
| UE-14 | 121.797 | 3.428 | 1.485 | 2.262 |
| UE-15 | 96.343 | 3.694 | 2.134 | 2.384 |
| UE-16 | 141.177 | 3.786 | 2.100 | 2.298 |
| UE-17 | 72.796 | 2.724 | 1.522 | 1.510 |

En la tabla IX se han relacionado los fondos de interferencia de cada pico calculados a partir de las ecuaciones (4.9)

juntamente con los obtenidos a partir de las ecuaciones ajustadas por mínimos cuadrados (4.16). Los porcentajes de desviación medios de estos ajustes, que han sido calculados con arreglo a la expresión :

$$D\% = \frac{n}{\sum F_i} \sqrt{\frac{\sum (F_{ic} - F_i)^2}{(n-2)}} \times 100 \quad (4.17)$$

TABLA IX

Fondos de interferencia, F_5 , F_6 y F_8 , calculados de los espectros y a partir de las ecuaciones (4.16) ajustadas.

| Muestra | F_5 | | F_6 | | F_8 | |
|---------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|
| | Calc. | Ajus.m.c. | Calc. | Ajus.m.c. | Calc. | Ajus.m.c. |
| UE-1 | 76 | 52 | 284 | 250 | 25 | 50 |
| UE-2 | 138 | 95 | 536 | 423 | 114 | 97 |
| UE-3 | 60 | 114 | 687 | 434 | 47 | 92 |
| UE-4 | 101 | 142 | 762 | 626 | 184 | 151 |
| UE-5 | 165 | 117 | 567 | 645 | 149 | 133 |
| UE-6 | 10 | 180 | 946 | 769 | 228 | 194 |
| UE-7 | 223 | 152 | 754 | 823 | 134 | 169 |
| UE-8 | 66 | 166 | 843 | 769 | 141 | 191 |
| UE-9 | 169 | 177 | 846 | 960 | 181 | 202 |
| UE-10 | 165 | 250 | 1276 | 1173 | 220 | 287 |
| UE-11 | 179 | 255 | 1368 | 1186 | 248 | 252 |
| UE-12 | 977 | 443 | 2409 | 2209 | 884 | 498 |
| UE-13 | 98 | 259 | 1324 | 1244 | 199 | 269 |
| UE-14 | 379 | 289 | 1235 | 1702 | 355 | 409 |
| UE-15 | 470 | 333 | 1700 | 1746 | 359 | 361 |
| UE-16 | 257 | 376 | 1812 | 1896 | 439 | 467 |
| UE-17 | 290 | 242 | 1195 | 1292 | 211 | 270 |

resultan ser: $DF_5 = 75 \%$, $DF_6 = 17 \%$ y $DF_8 = 45 \%$ que están en buena aproximación con los valores que se obtendrían aplicando la desviación teórica de la desviación típica (4.14), y que afectan al área del pico interferido en el mismo orden de magnitud que la fluctuación estadística debida a la misma área del pico.

Una vez conocidos los fondos de interferencia se calculan las relaciones de porcentajes (4.2) y con ellos los contenidos isotópicos. En la tabla X se muestran los resultados obtenidos aplicando este método a tres muestras. Las dos primeras, UE-4 y UH-11, obtenidas a partir de patrones y la tercera, SM-2, — una muestra problema, también analizada por espectrometría de masas.

Igualmente se han aplicado los métodos descritos en II, — párrafo 3.2 de descomposición de espectros por áreas y por mínimos cuadrados con patrón interno, a dos muestras problema, — analizadas paralelamente por espectrometría de masas. Como ya se indicó, el pico tomado como patrón ha sido el correspondiente al ^{234}U por ser el de menor error estadístico dado que es el que tiene mayor área. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla XI.

Tanto las determinaciones reseñadas en la tabla X como en la XI son la media de cinco medidas con cuatro horas de recuento cada una y el error que se da con los resultados es la desviación típica de la media, es decir:

$$D = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}} \quad (4.18)$$

4.4.- Discusión de resultados.-

Los resultados obtenidos demuestran que la espectrometría alfa con semiconductores es una técnica que se presenta como un interesante complemento o sustituto de la espectrometría de masas en la determinación de la riqueza isotópica en uranio. Tanto la exactitud como la precisión alcanzada con los tres métodos de análisis de espectros alfa reseñados es buena y lo mismo se puede afirmar de la reproductibilidad.

El método basado en el cálculo de colas y fondos de interferencia con ayuda de patrones de riqueza isotópica conocida, que en principio parecía ser el más adecuado, no da, precisamente, los mejores resultados, sobre todo en lo que se refiere al contenido en ^{236}U , que es el pico más interferido y de menor tamaño. Esto se debe a que los patrones elegidos deben ser de composiciones parecidas a la de las fuentes problema.

Por otra parte, aunque, como ya se comprobó en un trabajo anterior, (14) el espesor de las fuentes alfa no afecta grandemente al porcentaje de cola ni a los fondos de interferencia (entre 20 y 60 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), si lo hace el grado de

pulido de superficie del soporte de las fuentes y este inconveniente hay que tenerlo muy en cuenta por ser una causa importante de error.

Estos inconvenientes no los presentan los métodos de -
descomposición de espectros con patrón interno y, lo mismo -
que se obtuvieron mejores resultados en el cálculo de las in
tensidades de las líneas del ^{233}U y del ^{238}Pu (tabla II) con
el método de mínimos cuadrados que con el de comparación de
áreas, aquí se han repetido los resultados y es el que mayor
exactitud ha dado y el que ha proporcionado los mejores valo
res para el contenido del ^{236}U cuyo pico aparece siempre muy
enmascarado por los del ^{235}U y ^{234}U . Esto viene a demostrar
la suposición hecha anteriormente (párrafo 1) de que la for-
ma de los cuatro picos es prácticamente la misma . trabajan
do con resoluciones de unos 100 keV de anchura de pico, a pe
sar de la complicada estructura fina del ^{235}U .

Composición isotópica de muestras, en átomos por ciento, por el método de comparación con patrones.

| Muestra | Isótopo | Composición teórica. | Composición experimental | Observaciones |
|---------|------------------|----------------------|--------------------------|------------------------|
| UE-4 | ^{234}U | 0,0979 | $0,0975 \pm 0,0008$ | Composición |
| " | ^{235}U | 8,713 | $8,95 \pm 0,15$ | teórica cal- |
| " | ^{236}U | 0,0221 | $0,039 \pm 0,014$ | culada a par- |
| " | ^{238}U | 91,163 | $90,91 \pm 0,14$ | tir de patrones. |
| UE-11 | ^{234}U | 0,1469 | $0,153 \pm 0,0013$ | |
| " | ^{235}U | 17,173 | $17,93 \pm 0,27$ | Id. |
| " | ^{236}U | 0,0651 | $0,0485 \pm 0,016$ | |
| " | ^{238}U | 82,611 | $81,87 \pm 0,27$ | |
| SM-2 | ^{234}U | $0,121 \pm 0,002$ | $0,114 \pm 0,0008$ | Composición |
| " | ^{235}U | $18,42 \pm 0,006$ | $19,01 \pm 0,2$ | teórica ob- |
| " | ^{236}U | $0,128 \pm 0,001$ | $0,0964 \pm 0,015$ | tenida por es- |
| " | ^{238}U | $81,3 \pm 0,4$ | $80,77 \pm 0,2$ | pectrometría de masas. |

TABLA XI

Composición isotópica de dos muestras, en átomos por ciento,
por los métodos de comparación de áreas, mínimos cuadrados y
espectrometría de masas.

| Muestra | Isótopo | Áreas | M. Cuadrados | Esp. de masas |
|---------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| SM-3 | ^{234}U | $0,145 \pm 0,008$ | $0,104 \pm 0,0006$ | $0,121 \pm 0,001$ |
| " | ^{235}U | $18,93 \pm 0,4$ | $16,81 \pm 0,56$ | $17,97 \pm 0,06$ |
| " | ^{236}U | $0,834 \pm 0,06$ | $0,548 \pm 0,01$ | $0,567 \pm 0,003$ |
| " | ^{238}U | $80,09 \pm 0,5$ | $82,53 \pm 0,55$ | $81,3 \pm 0,4$ |
| SM-4 | ^{234}U | $0,057 \pm 0,001$ | $0,048 \pm 0,0004$ | $0,053 \pm 0,002$ |
| " | ^{235}U | $6,63 \pm 0,15$ | $6,97 \pm 0,05$ | $6,99 \pm 0,03$ |
| " | ^{236}U | $0,398 \pm 0,01$ | $0,319 \pm 0,005$ | $0,310 \pm 0,003$ |
| " | ^{238}U | $92,92 \pm 0,15$ | $92,66 \pm 0,056$ | $92,65 \pm 0,6$ |

V. - DETERMINACION DE ISOTOPOS DE PLUTONIO Y AMERICIO - 241

1.- INTRODUCCION.-

En el presente capítulo se describen las experiencias realizadas con objeto de determinar la riqueza en distintos isótopos emisores alfa de muestras de plutonio, la cual es interesante conocer tanto en el campo del tratamiento de combustibles irradiados como en el de la Física Sanitaria y Radioquímica.

En general, estos análisis isotópicos, se realizan por espectrometría de masas; sin embargo, como ya se indicó anteriormente, este tipo es costoso y si a esto se añade la peligrosidad que lleva consigo la manipulación de cualquier compuesto de plutonio, el recinto debidamente acondicionado donde debe instalarse es de gran complejidad y, por tanto, prohibitivo para una gran parte de laboratorios de análisis. Por ello se ha intentado llegar a desarrollar algún método basado en la espectrometría alfa con semiconductores, que siendo relativamente sencillo, salve estas dificultades.

Como describe Seaborg (60), durante la operación de un reactor cuyo combustible es uranio, se forma ^{239}Pu en cantidades directamente proporcionales al flujo de neutrones; juntamente con él se producen otros isótopos, aunque en proporciones que varían, aproximadamente, con el cuadrado o mayor po-

tencia de la irradiación neutrónica total.

La sucesiva captura de neutrones por el ^{239}Pu lleva a la formación de ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu y ^{243}Pu . Por consiguiente el plutonio resultante tiene una composición isotópica que depende de su nivel de irradiación.

El isótopo ^{238}Pu se forma así mismo con el ^{239}Pu durante la operación por una interesante serie de reacciones e, igualmente, se explica la presente de ^{236}Pu , como se verá en el capítulo siguiente.

De todas formas los únicos isótopos que por un método radiométrico se pueden detectar fácilmente, discriminándolos del fondo, en un plutonio obtenido a partir de combustibles quemados normalmente, por existir en cantidades apreciables son: ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Pu . Este último es un emisor beta, pero en su desintegración, con un período de 13 años, produce ^{241}Am , emisor alfa, que se formará después del proceso de separación del plutonio de los demás elementos que lo acompañan y que su determinación puede servir para calcular el contenido del nucleido padre del que procede.

En resumen, los nucleidos que se intenta determinar — con los métodos que se describen en el presente capítulo son: ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Am ; todos ellos emisores de partículas alfa cuyas energías de las líneas más intensas y períodos de semidesintegración se dan en la tabla XII.

En la bibliografía se encuentran algunos trabajos que pretenden resolver el problema por métodos radioquímicos, bien empleando emulsiones nucleares (61), o bien mediante la medida de rayos X producidos por la conversión interna de los distintos isótopos de plutonio (62), (66), (64), - (65). Sin embargo, la espectrometría alfa por análisis de altura de impulsos ha sido poco empleada, ya que al ser - las energías de las partículas alfa emitidas por el ^{239}Pu y ^{240}Pu muy próximas, é igualmente las energías de las emi - tidas por el ^{238}Pu y ^{241}Am , no resulta fácil discriminarlas con un espectrómetro convencional y se hace necesario recu - rrir a medidas auxiliares para tener datos suficientes con los que resolver el problema. Watanabe et al. (66) han - ideado un método que combina la espectrometría alfa y la - espectrometría gamma para determinar, aproximadamente, los porcentajes de ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Am , aunque los re - sultados que obtienen no se pueden considerar demasiado - aproximados a los obtenidos por espectrometría de masas.

Con un espectrómetro alfa a semiconductor de muy bue - na calidad se pueden obtener resoluciones mejores que 12 - keV, que aunque no son suficientes para resolver adecuada - mente los picos pertenecientes al ^{239}Pu de los del ^{240}Pu y lo mismo los picos del ^{238}Pu de los del ^{241}Pu , si se sigue el método descrito en II párrafo 3.2 de descomposición de espectros por mínimos cuadrados con patrón interno monoenergico

TABLA XII

Energías, intensidades de líneas alfa y periodos de semide-
sintegración de los nucleidos ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Am

| Nucleido, línea α | Energía MeV | Intensidad % | Referencia | Periodo años |
|-----------------------------|----------------|-----------------|------------|-----------------|
| ^{238}Pu | | | (67) | 86,41 |
| 0 | 5,4988 | 71 | | |
| 43 | 5,4559 | 29 | | |
| ^{239}Pu | | | (33) | 24.360 |
| 0 | 5,1557 | 73,3 | | |
| 13 | 5,143 | 15,1 | | |
| 51 | 5,105 | 11,5 | | |
| ^{240}Pu | | | (68) | 6.760 |
| 0 | 5,1677 | 75,3 | | |
| 44 | 5,1233 | 24,7 | | |
| ^{241}Am | | | (34) | 458 |
| 0 | 5,545 | 0,3 | | |
| 32 | 5,513 | 0,1 | | |
| 59 | 5,486 | 86,0 | | |
| 102 | 5,443 | 12,7 | | |
| 156 | 5,389 | 1,3 | | |

de ^{210}Po y corrimiento de picos por fracciones de canal, se

consiguen aceptables resultados en la determinación de estos nucleidos. No obstante, y como ya se indicó, los cálculos - son enormemente largos y es necesaria la ayuda de un computador de gran capacidad y rapidez de cálculo para poder llevar los a cabo. Por otra parte, no siempre es posible alcanzar - resoluciones mejores de unos 20 keV y esto utilizando detectores con superficies activas de unos pocos mm² que hacen las medidas muy largas y engorrosas. Es por ello, que, paralelamente a este procedimiento de descomposición de espectros ya descrito, se ha desarrollado otro en el que no hace falta - trabajar con resoluciones altas, pero en el que es necesario una medida auxiliar de la actividad absoluta de la muestra a ensayar.

El procedimiento resulta simple y se llegan a obtener - buenos resultados con medidas cuidadosas de la concentración de plutonio total y actividad de la muestra.

3.1.- Fundamento teórico del método.-

Se ha visto en II, párrafo 3.1 que en un espectro de - líneas alfa en función de la energía, la relación entre los contenidos de dos emisores, en átomos por ciento, viene dada por :

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1 \sum A_{1i}}{T_2 \sum A_{2i}} \quad (5.1)$$

en donde T_1 y T_2 son los respectivos periodos de semidesintegración y $\sum A_{1i}$ y $\sum A_{2i}$ las sumas de las areas de los picos del espectro de cada uno de los dos nucleidos, si emiten particulas alfa con más de una energia.

Esta expresi3n es de aplicaci3n inmediata solo en el caso de que los picos de uno de los nucleidos no se solapen con los del otro, no ocurriendo lo mismo cuando dichos picos no queden completamente resueltos, como en el caso objeto de estudio.

Sin embargo, si se conoce la actividad especifica absoluta de la soluci3n que contiene los emisores alfa que se van a determinar e, igualmente, si se conoce la relaci3n R_1 que existe entre las 3reas del pico que corresponde a las particulas alfa emitidas por el $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ y el 3rea del pico correspondiente al $^{238}\text{Pu} + ^{241}\text{Am}$ y la relaci3n R_2 entre las dos mismas 3reas equivalentes de una muestra en la que se ha separado previamente el ^{241}Am , en espectros en los que no est3n resueltas las l3neas de las dos parejas de nucleidos, se puede deducir que los porcentajes en 3tomos por ciento con respecto a los emisores alfa de ^{238}Pu y ^{241}Am en la muestra son :

$$PPu-238 = \frac{100 \cdot \bar{A}c \cdot R_1}{R_2(R_1 + 1) AEPu-238 + \bar{A}c(R_2 - R_1) AEPu-238 / AEAm-241} \quad (5.2)$$

$$PAm-241 = \frac{100 \cdot \bar{A}c \cdot (R_2 - R_1)}{R_2(R_1 + 1) AEAm-241 + \bar{A}c(R_2 - R_1)} \quad (5.3)$$

en las que, \bar{A}_o es la actividad específica absoluta del plutonio a determinar, en des/mn.átomo gramo.

AE_{Pu-238} , la actividad específica del Pu-238

AE_{Am-241} , la actividad específica del Am-241

ambas en las mismas unidades que \bar{A}_o .

Una vez obtenidos estos porcentajes es fácil determinar los del ^{239}Pu y ^{240}Pu , relacionándolos con los anteriores - por medio de la expresión (5.1) y planteando el sistema de cuatro ecuaciones siguiente, en el que, el pico correspondiente al $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ se ha normalizado a 100 :

$$\frac{PPu-239}{PPu-238} = \frac{24.360 \times 239 \times APu-239}{89 \times 238 \times APu-238}$$

$$\frac{PPu-240}{PPu-238} = \frac{6.760 \times 240 \times APu-240}{89 \times 238 \times APu-238}$$

$$APu-239 + APu-240 = 100$$

$$PPu-239 + PPu-240 = 100 - (PPu-238 + PAm-241)$$

donde los valores desconocidos son $PPu-239$, $PPu-240$, $APu-239$ y $APu-240$.

Resuelto este sistema se obtiene :

$$PPu-239 = 1,386 (100-PAm-241) - P Pu238(76,6R_2 + 1) \quad (5.4)$$

$$PPu-240 = 0,386 P Pu-238(274,86R_2 + 1) - (100-PAm-241) \quad (5.5)$$

En el planteamiento de estas ecuaciones no se ha tenido en cuenta el peso del ^{241}Pu en la muestra por ser un - emisor beta, y el error que esto introduce siempre será pequeño dado los bajos contenidos de éste isótopo que suelen existir en las muestras normales de plutonio. De todas formas, en el caso de que lo hubiera en mayor cantidad, se puede corregir aplicando las ecuaciones de la desintegración, previamente conocido el crecimiento del ^{241}Am .

La medida de la actividad absoluta de la solución problema siempre resulta una operación larga y delicada, si - se quiere obtener una buena precisión y exactitud, por lo que cuando hay que realizar numerosas determinaciones de - distintas muestras, el tiempo necesario se alarga conside- rablemente. Es por esto por lo que se ha ensayado eliminar la, sustituyéndola por otra medida de menos complejidad.

El procedimiento seguido consiste en medir la rela - ción R_3 entre las areas del pico correspondiente al $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ y el pico de $^{238}\text{Pu} + ^{241}\text{Am}$ de un nuevo espectro rea- lizado con una muestra del problema a la que se ha añadido una determinada cantidad de una solución patrón de ^{238}Pu , de actividad exactamente conocida.

Llamando \bar{I} al número de desintegraciones por minuto de ^{238}Pu añadidos por mililitro de solución problema, se puede deducir que la actividad de esta solución en des./mn.ml es:

$$\bar{A}_c = \frac{IR_3(R_1 + 1)}{R_1 - R_2} \quad (5.6)$$

y de aquí obtener:

$$PPu-238 = \frac{100IR_1R_3}{CR_2(R_1-R_3)AEPu-238 + IR_3(R_2-R_1)AEPu-238/AEAm-241} \quad (5.7)$$

$$PAm-241 = \frac{100IR_3(R_2-R_1)}{CR_2(R_1-R_3)AEAm-241 + IR_3(R_2-R_1)} \quad (5.8)$$

donde C es la concentración de plutonio total en la solución problema, previamente determinada como se indicará en la parte experimental, en átomos gramo/ml.

La introducción de esta modificación del método, añadiendo un patrón calibrado de ^{238}Pu , aporta grandes ventajas, pues no solamente ahorra la determinación de la actividad absoluta de cada solución a analizar, sino que permite trabajar con muestras no cuantitativas, ya que, con la excepción de \bar{C} e \bar{I} , todas las magnitudes que intervienen en las expresiones (5.6), (5.7) y (5.8), o son constantes tabuladas o son relaciones, lo que hace que se puedan pre

parar las muestras espectrográficas atendiendo solamente a su calidad sin preocuparse de que el depósito sea total.

En el apéndice II se expone la deducción completa de - las expresiones (5.2) a (5.8)

2.- PARTE EXPERIMENTAL.-

2.1.- Equipos empleados.-

Espectrómetro alfa: Se han utilizado dos espectrómetros alfa diferentes según el método utilizado en la determinaciones. Los espectros obtenidos con baja resolución se han realizados con un detector ORTEC, modelo SBCJ 200-300, de unos 40 keV de resolución teórica y de 200 mm² de superficie activa, con una cadena electrónica de preamplificador-amplificador, - también ORTEC, modelo 101-201 y un analizador de altura de impulsos de 400 canales, INTERTECHNIC, modelo SA 40.

Para la obtención de espectros con alta resolución, necesarios para la aplicación del método de descomposición de espectros por mínimos cuadrados, se ha utilizado un espectrómetro análogo al descrito en IV, párrafo 2.2, con la sola excepción, de que el detector aquí empleado ha sido un ORTEC de - 25 mm² de superficie activa y 15 keV de resolución, modelo - BE-013-025-100.

Contador proporcional: Las actividades absolutas alfa -

han sido determinadas a partir de las medidas realizadas en un contador proporcional de flujo de argón-metano, sin ventana, PHILIPS, de geometría 2π.

2.2.- Preparación de muestras.-

Las muestras utilizadas para la determinación de actividades absolutas han sido preparadas por evaporación de la solución de plutonio sobre soportes de platino y posterior calcinación. La solución estaba en medio ácido, libre de uranio y de productos de fisión para eliminar los errores de recuento.

Las muestras empleadas en la obtención de los distintos espectros alfa, se obtuvieron por el método descrito en el capítulo III de electrodeposición sobre discos de acero refractario pulido, en medio cloruro o nitrato amónico y ánodo giratorio.

2.3.- Separación del Am-241.-

La separación del americio de la solución de plutonio se ha realizado por cambio iónico siguiendo el método descrito por Buchanan y Faris (49), consistente en retener el plutonio en una resina aniónica Dowex 1-X8 en medio ácido nítrico 7 N y posterior elución con la mezcla HNO_3 0,1 N - HF 0,01 N.

2.4.- Medidas realizadas.-

2.4.1.- Determinación de la concentración de plutonio.-

Para la determinación de la concentración de plutonio total en las soluciones problemas, se deben seguir métodos cuyos resultados no dependan del peso atómico de la mezcla isotópica a ensayar, es decir, que el resultado obtenido sea proporcional al número de átomos de plutonio y no al peso de los mismos; por ello se ha utilizado la coulombimetría (69) y la espectrofotometría con arsenazo I y III (70), (71)

2.4.2.- Determinación de la actividad alfa.-

Series de diez muestras preparadas por evaporación de alícuotas de la solución original de plutonio, se midieron en el contador proporcional a distintos niveles de discriminación, dándose como actividad más probable, la resultante de extrapolar a nivel de discriminación cero, la parte plana de la curva obtenida representando el número de impul sos contados por unidad de tiempo frente a niveles de discr iminación en voltios. El valor así obtenido fué corregido del efecto de retrodispersión de las partículas alfa sobre el so porte de platino en un 4 %; valor que se obtiene al aplicar las formulas deducidas por Crawford (36) para soportes de di

cho metal.

2.4.3.- Espectros realizados.-

Se han obtenidos dos tipos de espectros alfa de las diferentes muestras ensayadas: Con pobre resolución (~ 40 keV) - utilizados en la aplicación del método que combina la medida de la actividad específica con la espectrometría, y con alta resolución (mejor de 20 keV) necesarios en los métodos de descomposición con patrón interno de ^{210}Po . Los espectros realizados con resoluciones peores que 40 keV, lo han sido a partir de muestras preparadas por evaporación y posterior calcinación sobre soportes de platino, de soluciones de plutonio - original problema; de soluciones del mismo a las que previamente se las había eliminado el ^{241}Am y de soluciones a las que se las añadió una cantidad exactamente conocida de ^{238}Pu . En la figura 17 se representan dos espectros superpuestos, característicos, obtenidos a partir de dos muestras de una misma solución de plutonio, pero eliminado el ^{241}Am de una de ellas.

La figura 18 representa el espectro de una muestra de plutonio preparada por electrolisis sobre acero refractario a cuyo electrolito se le agregó una determinada cantidad de ^{210}Po como patrón interno. La resolución efectiva es de 14,5 keV.

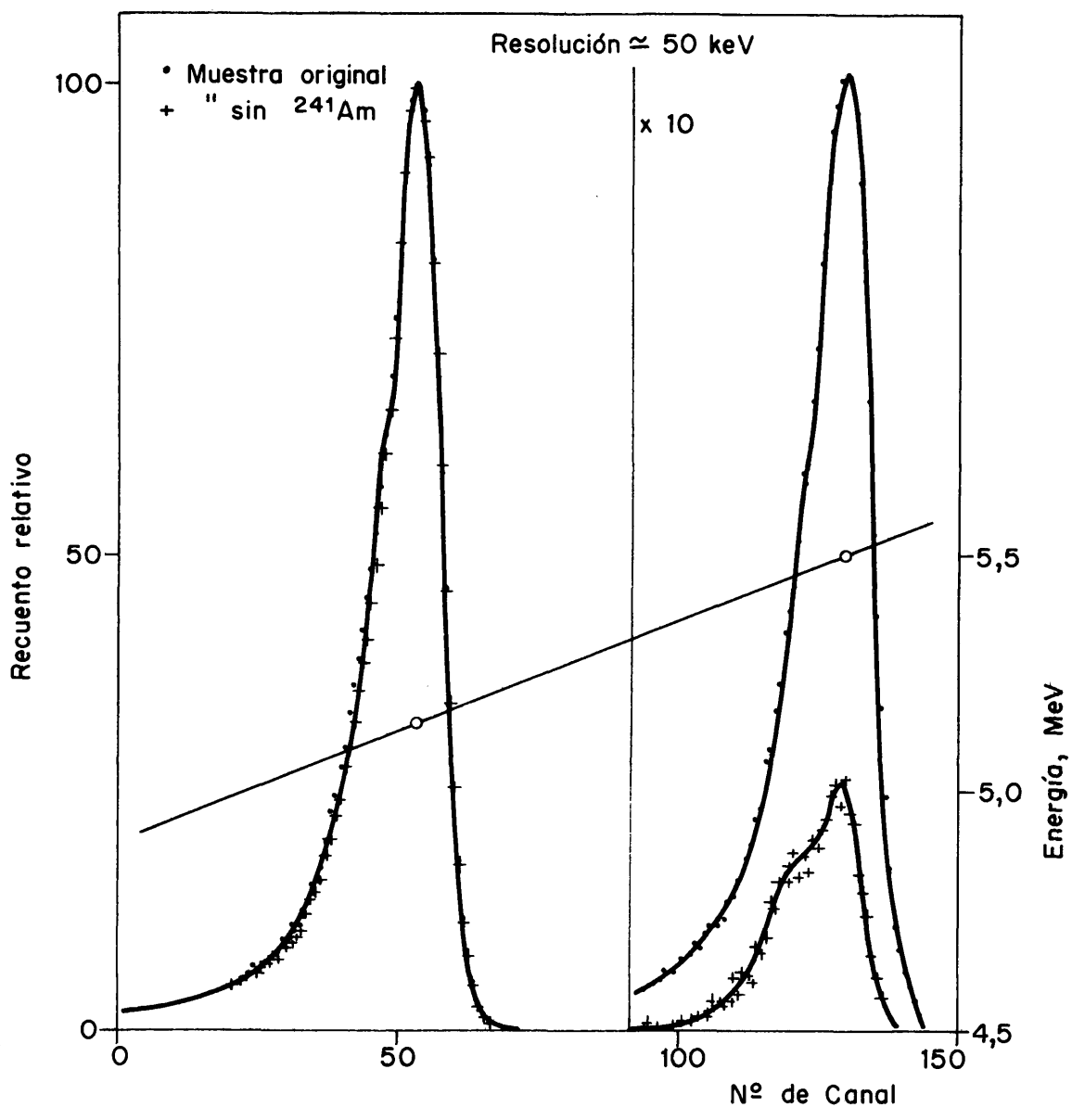


FIG. 17. — ESPECTROS ALFA DE PLUTONIO.

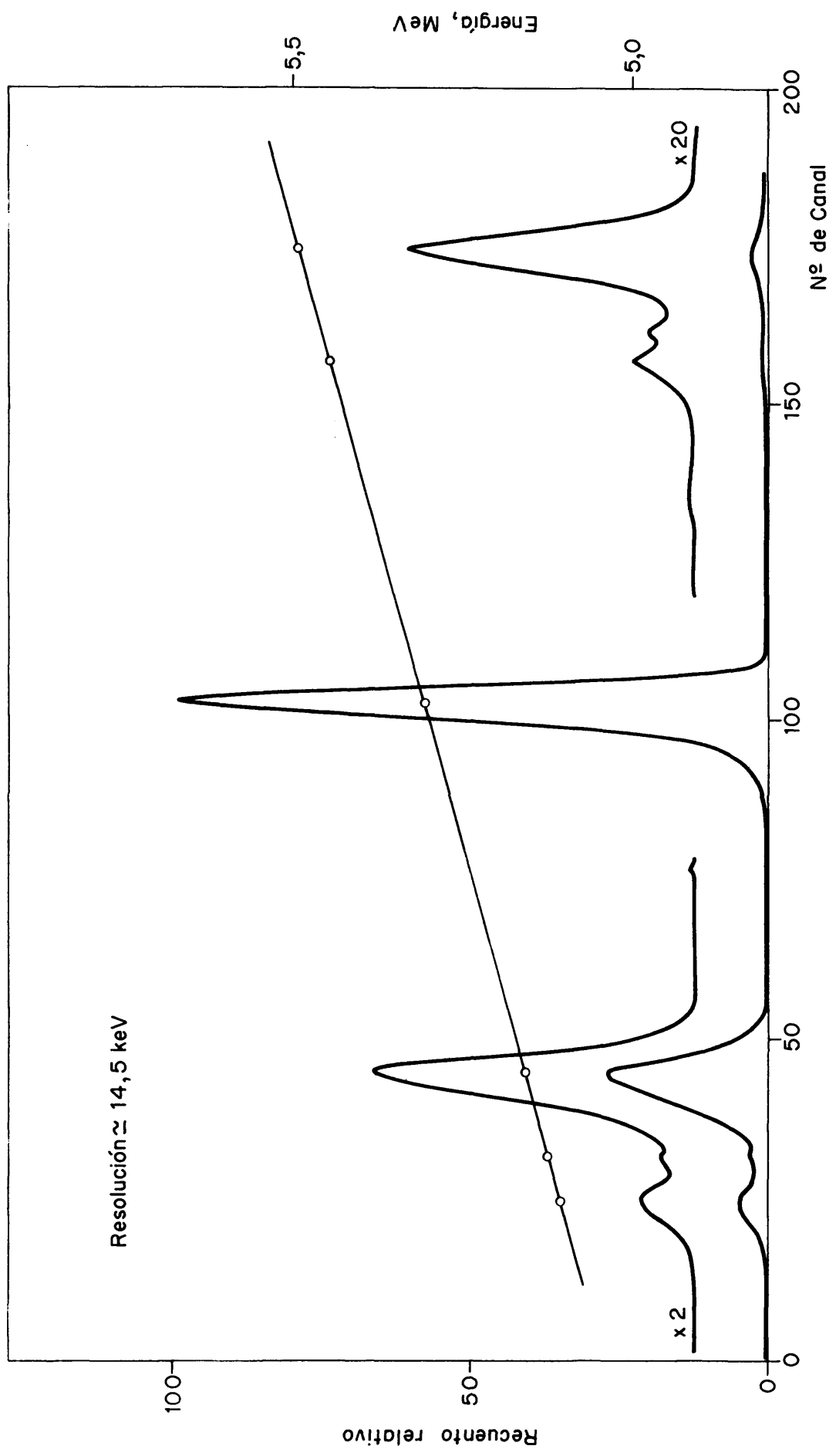


FIG. 18. — ESPECTRO ALFA DE LA MEZCLA ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Am .

3.- DISCUSION DE RESULTADOS.-

3.1.- Método espectrométrico combinado con la medida de la actividad específica.-

Este método se ha aplicado a tres muestras de procedencias distintas: Una de plutonio suministrado por el Commisariat a l'Energie Atomique de Francia; otra solución prerada a partir de nitrato de plutonio de procedencia U.S.A. (National Bureau of Stardars) y otra obtenida de algunos - restos contaminados de plutonio como consecuencia del accidente ocurrido en Palomares en Enero de 1.966.

Tanto la composición isotópica de esta última muestra como de la primera eran desconocidas, mientras que la de - procedencia U.S.A. se conocía, aproximadamente, por el certificado que acompañaba el envío, siendo de unos 7,7 % en - peso para el ^{240}Pu .

Las dos primeras muestras se determinaron midiendo diréctamente su actividad específica; no así la tercera que se determinó con patrón de ^{238}Pu de actividad conocida, aplicando las ecuaciones (5.8) y (5.9).

En la tabla XIII se dan los resultados obtenidos para las muestras C.E.A. y U.S.A. juntamente con las relaciones entre picos R_1 y R_2 y las actividades específicas deter-

minadas.

TABLA XIII

Resumen de resultados obtenidos en las determinaciones isotópicas - de Pu, de procedencia C.E.A. y U.S.A. y mezcla de ambos.

| Muestra | R ₁ | R ₂ | Actividad especifica dpm/MG | ²³⁸ Pu | ²³⁹ Pu | ²⁴⁰ Pu | ²⁴¹ Am |
|-------------------------|----------------|----------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Pu (C.E.A.) | 21,33 | 51,30 | 168.300 | 0,00886 | 92,97 | 6,93 | 0,0612 |
| Pu (U.S.A.) | 13,31 | 37,16 | 173.830 | 0,0116 | 92,67 | 7,18 | 0,108 |
| Pu (mezcla) | 16,08 | 44,53 | 170.000 | 0,0096 | 93,16 | 6,72 | 0,088 |
| Id: valores teóricos | - | - | 171.114 | 0,01 | 92,82 | 7.058 | 0,0851 |

Al no conocerse las composiciones de ambas muestras efectivamente y con objeto de, al menos, poder comprobar la reproductibilidad del método, se preparó una muestra media partiendo de las dos soluciones y se determinó en ella la riqueza isotópica por el mismo procedimiento. Los resultados también se muestran en la tabla XIII juntamente con los valores teóricos de la muestra media calculados con los porcentajes de los otros dos como base.

Puede comprobarse que la desviación de los valores obtenidos -

para la muestra media es de un 4% para el ²³⁸Pu. 0.4% en
para la muestra media es de un 4% para el ²³⁸Pu, 0.4% en
el ²³⁹Pu, 4,8% para el ²⁴⁰Pu y 3,4% para el ²⁴¹Am. Esto
hace que solo en los porcentajes de ²³⁸Pu y ²⁴¹Am, que son
los más desiguales, en las dos muestras originales mezcla-
das, den valores intermedios, mientras que en los de ²³⁹Pu
y ²⁴⁰Pu, aún no estando afectados de una gran desviación,
el resultado no es el intermedio como cabría esperar.

La tercera muestra, procedente de Palomares, se anali-
zó, como se ha indicado, por el mismo método, pero la acti-
vidad específica se dedujo a partir de un tercer espectro
realizado con una muestra a la que se le agregó una activi-
dad exáctamente conocida, por ml de solución, de una solu-
ción patrón de ²³⁸Pu. En la tabla XIV se dá el resultado -
obtenido como media de cinco determinaciones y las respec-
tivas desviaciones típicas, calculadas con la expresión:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n(n-1)}}$$

TABLA XIV

Composición isotópica de la muestra de Palomares, en átomos por ciento, por el método de actividad específica calculada con un patrón interno de ^{238}Pu .

| Nucleido | Contenido % átomos | Desviación típica |
|-------------------|-----------------------|-------------------|
| ^{239}Pu | 96,2 | 0,85 |
| ^{240}Pu | 3,65 | 0,62 |
| ^{238}Pu | 0,009 | 0,0012 |
| ^{241}Am | 0,113 | 0,005 |

Observando las expresiones (5.2) a (5.6) se puede ver que, de las magnitudes que en ellas intervienen, si se exceptúan las actividades específicas del ^{238}Pu y ^{241}Am , que por estar tomados sus valores de la bibliografía, lo único que pueden introducir son errores sistemáticos, el error aleatorio mayor que se puede cometer es el debido a la determinación de la actividad específica del plutonio problema con la posterior dilución de la solución para preparar muestras adecuadas para el recuento alfa, ya que en el cálculo de R_1 y R_2 solo intervienen los cocientes de las áreas de los picos de los espectros y dado que para ellos la desviación típica es la raíz cuadrada del número de impulsos (capítulo VII), siempre será posible realizar espectros que, o bien por ser de muestras muy activas, o bien por prolongar el tiempo de medida, tengan los picos con un mínimo error estadístico.

Entonces, puede comprobarse, con solo tener en cuenta la ley de propagación de errores independientes

$$\sigma_y^2 = \sum \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^2 \sigma_x^2$$

que el error en el cálculo de los porcentajes del ^{238}Pu y ^{241}Am es del mismo orden, en valor relativo, que el cometido en la determinación de la actividad específica. Sin embargo, este error afecta al cálculo de los contenidos en ^{240}Pu y ^{239}Pu de diferente forma, pues se propaga como un error absoluto y esto hace que el número obtenido de menor garantía sea el correspondiente al tanto por ciento de ^{240}Pu que suele ser al-rededor de la décima parte del ^{239}Pu en un combustible nuclear normalmente quemado.

En la tabla XV se ha detallado el error que se cometería en el cálculo de los contenidos de ^{239}Pu y ^{240}Pu cuando la medida de la actividad específica va afectada de un error relativo comprendido entre $\pm 10\%$ para un caso ideal de un plutonio con un contenido de $^{238}\text{Pu} = 0,05\%$, $^{239}\text{Pu} = 92,25\%$, $^{240}\text{Pu} = 7,6\%$ y $^{241}\text{Am} = 0,1\%$.

Puede observarse en esta tabla que el error absoluto del porcentaje, tanto en ^{239}Pu como en ^{240}Pu . Viene a ser numéricamente la mitad del error relativo cometido en la determinación de la actividad específica de la muestra, del mismo signo para el error en el ^{240}Pu y de signo contrario para el del ^{239}Pu .

TABLA XV

Errores absolutos en el cálculo de ^{239}Pu y ^{240}Pu en función del error relativo de la actividad específica.

| Error relativo en AC, % | Error en ^{239}Pu Absoluto | Error en ^{239}Pu Relativo % | Error en ^{240}Pu Absoluto | Error en ^{240}Pu Relativo % |
|-------------------------|--|--|--|--|
| + 10 % | - 4,60 | - 4,98 | + 4,48 | + 58,9 |
| - 10 % | + 4,67 | + 5,06 | - 4,65 | - 61,0 |
| + 5 % | - 2,28 | - 2,47 | + 2,47 | + 32,5 |
| + 5 % | + 2,35 | + 2,52 | - 2,35 | - 30,9 |
| + 2 % | - 0,89 | - 0,96 | + 0,89 | + 11,7 |
| - 2 % | + 0,96 | + 1,04 | - 0,96 | - 12,6 |
| + 1 % | - 0,43 | - 0,47 | + 0,42 | + 5,52 |
| - 1 % | + 0,45 | + 0,50 | - 0,44 | - 5,80 |

3.2.- Métodos de descomposición de espectros con patrón interno de ^{210}Po .

Los métodos descritos en el capítulo II, párrafos 3.2 y 3.2.1. de descomposición de espectros alfa con patrón interno de ^{210}Po , que emiten partículas alfa monoenergéticas de -

5,3045 MeV (34) al ser aplicados a la medida de muestras de plutonio presentan dificultades inherentes a que al ser las energías de las líneas que forman la estructura fina de los isótopos ^{239}Pu y ^{240}Pu , e, igualmente las del ^{238}Pu y ^{241}Am , muy próximas, los picos no quedan resueltos, ni aún en espectros obtenidos con resoluciones del orden de 12 keV, lo que lleva consigo no poder determinar directamente el canal correspondiente al máximo de cada uno de los picos respectivos. Aunque ésta dificultad se ha pretendido subsanarla haciendo uso de la propiedad de los detectores a semiconductor que dan una perfecta linealidad entre la altura de los impulsos y la energía de las partículas que los han producido, dado que el espectro no es continuo al ser registrado en un analizador multicanal, siempre se tendrá la incertidumbre debida a la anchura de los canales (tanto menor cuanto mejor sea la definición) para determinar la posición de las diferentes líneas.

La calibración en energías se ha realizado tomando como picos de referencia el del ^{210}Po , patrón, y el correspondiente al α del ^{239}Pu , de energías 5,3045 y 5,1557 Mev, respectivamente, por ser éste último pico el más importante del conjunto formado por todos los de la mezcla isotópica ^{239}Pu y ^{240}Pu (cuando éste está en proporciones inferiores a un 10%) y, por tanto, conocido el canal de su máximo.

Sin embargo, determinado la recta que pasa por éstos -

dos puntos, no coinciden, algunas veces, con la posición - del máximo correspondiente al α_{59} del ^{241}Am , de energía 5,486 Mev, (línea más importante del conjunto perteneciente al ^{241}Am y ^{238}Pu en las mezclas estudiadas) y ésta discrepancia puede llegar a ser hasta de dos canales.

En los casos que esto ocurre es obligado hacer la descomposición de los espectros en dos pasos: el primero teniendo solo en cuenta la zona en donde se encuentran las líneas pertenecientes al ^{239}Pu y ^{240}Pu y el segundo para las correspondientes al ^{238}Pu y el ^{241}Am .

Partiendo de una muestra de plutonio proporcionada - por el National Bureau of Standards, patrón calibrado cuyo contenido isotópico era de 8,65 átomos de ^{240}Pu y 0,012 - átomos de ^{238}Pu por cada 100 átomos de ^{239}Pu según el certificado que la acompañaba, y calculado el contenido de - ^{241}Am por el crecimiento a partir del ^{241}Pu desde la fecha de preparación a la de medida, como 0,387 átomos; se han - obtenido fuentes sobre soportes de platino pulido realizadas por electrolisis, en medio NH_4Cl , a cuyo electrolito - se agregó previamente una cantidad de ^{210}Po .

Con estas fuentes se han realizado cinco series de espectros en diferentes condiciones que se reseñan en la tabla XVI. Los tiempos de medida para todos los espectros - han sido de 5.000 segundos, con lo que se acumulan por tér

mino medio 10^5 impulsos en el pico patrón, $4 \cdot 10^4$ en el -
 area correspondiente a los picos del ^{239}Pu y $1,4 \cdot 10^4$ en
 los correspondientes al ^{240}Pu .

TABLA XVI

Condiciones de realización de espectros alfa de plutonio

| Serie | Definición | Resolución | Observaciones |
|-------|--------------|------------|--|
| BS-1 | 0,310 c./keV | 16,2 keV | Soporte muestra poco pulido |
| BS-2 | 0,356 " | 16,8 " | Id. pulido espejo |
| BS-3 | 0,424 " | 16,45 " | id. y preamp.124 ORTEC |
| BS-4 | 0,426 " | 15,82 " | id. y corrector de deriva |
| BS-5 | 0,362 " | 16,5 " | id. y amp. ORTEC 450 de gran estabilidad. Sin corrector de deriva. |

A cada uno de estos espectros se les han aplicado los métodos de descomposición indicados : de áreas y de mínimos cuadrados interviniendo los pesos y con ellos se han calculado el número de átomos de ^{240}Pu de las muestras por cada 100 átomos de ^{239}Pu . En la tabla XVII se dan los resultados obtenidos, así como la media de cada serie, la desviación típica de la medida y la de la media.

De la observación de las tablas XVI y XVII se pueden

sacar varias conclusiones importantes.

En primer lugar, en todas las series de espectros, pue de comprobarse que las desviaciones típica de la media es - muy superior en los resultados obtenidos por el método de - descomposición por áreas que por el de mínimos cuadrados, - lo que hace pensar que aquel resulta ser un método muy im- preciso cuando se trata de determinar picos tan imperfecta- mente resueltos como en el presente caso, por ello puede ca lificársele solo como método semicuantitativo.

El método de mínimos cuadrados se presenta como mucho más preciso y los resultados en todas las series, con las - excepciones de los espectros BS-2.1, y BS-3.5 (este último se ha desechado en el cálculo de la media y desviación típi ca respectiva) se pueden considerar como suficientemente re producibles, si se tiene en cuenta el número de impulsos - acumulados en los distintos picos de los espectros (capítu lo VII).

Sin embargo, la exactitud de los resultados, si se com paran estos con el contenido de ²⁴⁰Pu de la muestra proble- ma, dado por el certificado, proporciona unas diferencias - que pueden correlacionarse con las condiciones dadas en la realización de cada serie de espectros y reseñadas en la ta bla XVI. Las series BS-1 y BS-2 dan como valores medios 10,88 y 11,82, respectivamente, es decir, unas diferencias de + 2,23 y + 3,18 con respecto al valor 8,65 del patrón. La serie

TABLA XVII

Resultados obtenidos en el cálculo del contenido de ^{240}Pu por los métodos de comparación de áreas y de mínimos cuadrados con intervención de pesos. (átomos por 100 átomos de ^{239}Pu)

| Espectro | Método areas | | Método min. cuads. | |
|----------|-------------------|------------|--------------------|------------|
| | ^{240}Pu | Desv. tip. | ^{240}Pu | Desv. tip. |
| BS-1.1 | 10,4980 | 0,364 | 11,1106 | 0,31948 |
| BS-1.2 | 10,9272 | " | 10,6725 | " |
| BS-1.3 | 11,1831 | " | 11,0971 | " |
| BS-1.4 | 11,2179 | " | 11,1007 | " |
| BS-1.5 | 10,4574 | " | 10,4152 | " |
| Media | 10,8567 | 0,1628 | 10,8791 | 0,14288 |
| BS-2.1 | 6,9044 | 1,2422 | 13,1677 | 0,77248 |
| BS-2.2 | 5,7822 | " | 11,7011 | " |
| BS-2.3 | 3,5602 | " | 11,6320 | " |
| BS-2.4 | 5,1090 | " | 11,2794 | " |
| BS-2.5 | 5,9649 | " | 11,3415 | " |
| Media | 5,4641 | 0,5560 | 11,8243 | 0,34546 |
| BS-3.1 | 6,7826 | 4,4056 | 7,3553 | 2,90926 |
| BS-3.2 | 15,2785 | " | 13,2088 | " |
| BS-3.3 | 6,8115 | " | 7,3497 | " |
| BS-3.4 | 7,1996 | " | 7,4689 | " |
| BS-3.5 | 24,6588 | " | 22,1296 | " |
| Media | 10,1422 | 1,9703 | 8,8400 | 1,45403 |
| BS-4.1 | 7,2751 | 0,7755 | 8,2282 | 0,43417 |
| BS-4.2 | 8,4596 | " | 8,8491 | " |
| BS-4.3 | 8,9026 | " | 9,1228 | " |
| BS-4.4 | 8,7978 | " | 9,1693 | " |
| BS-4.5 | 9,3157 | " | 9,3313 | " |
| Media | 8,5501 | 0,3468 | 8,9401 | 0,19417 |
| BS-5.1 | 4,7699 | 1,4093 | 9,0611 | 0,18568 |
| BS-5.2 | 4,7181 | " | 9,3350 | " |
| BS-5.3 | 6,7049 | " | 9,3789 | " |
| BS-5.4 | 7,5247 | " | 9,5009 | " |
| Media | 5,9294 | 0,7046 | 9,3190 | 0,09284 |

BS-3, por el contrario, si se eliminan los valores 2 y 5 por anómalos, da un valor menor, 7,39, es decir, una diferencia por defecto de 1,26;

mientras que las series BS-4 y BS-5, con los valores de —
8,94 y 9,32, las diferencias por exceso son de + 0,29 y —
0,77, aceptables dada la precisión del método.

Ahora bien: las dos primeras series de espectros es—
tan realizadas prácticamente en las mismas condiciones, si —
se exceptúa el pulido de la superficie del soporte de ambas
muestras, que como ya se vió en el párrafo 4.4, afecta poco
a la resolución y sólo al porcentaje de cola de baja energía
que no debe causar trastornos empleando un método de patrón
interno; y, efectivamente, los resultados son análogos, pues
el que la media de la serie BS-2 sea casi una unidad supe—
rior a la de la BS-1 obedece al resultado, a todas luces —
anómalo, del espectro BS-2.1. En la serie BS-3 se ha mejora—
do la definición, con lo que el error introducido al fijar —
los canales en donde deben encontrarse los máximos ha dismi—
nuido, de ahí que la diferencia entre la media y el valor —
real sea menor. Sin embargo, en esta serie aparecen dos valo—
res anómalos, los correspondientes a los espectros BS-3.2 y
BS-3.5, número excesivo si se compara con la reproductibili—
dad de las otras series. La explicación a esta perturbación —
se puede encontrar si se tienen en cuenta las derivas de ga—
nancia y de cero del espectrómetro, ya que al aumentar la de—
finición de los espectros estas derivas pueden alcanzar más
de un canal con relación a espectros realizados con menor de—
finición. Es por ello que para la obtención de los espectros

de las series BS-4 y BS-5 se intentó evitarlas lo más posible para lo que se introdujo un corrector de deriva en el - analizador de impulsos durante la realización de la serie - BS-4 y se cambió el amplificador ORTEC, modelo 410 por otro de la misma casa pero de mayor estabilidad, modelo 450. Los resultados, como era de esperar, mejoraron apreciablemente.

Se puede definir como desviación típica del método de ajuste por mínimos cuadrados a la expresión :

$$D = \left[\frac{\sum (R_1 Y_{x-a} + R_2 Y_{x-b} + R_3 Y_{x-c} + \dots - Y_x)^2}{N - F} \right]^{1/2} \quad (5,9)$$

En donde el numerador de la fracción tiene el mismo significado que en la expresión (2, 13); N es el número de canales que abarca el espectro a descomponer y F los grados de libertad del sistema, es decir, el número de relaciones R_i a calcular. Sin embargo, cuando se utiliza el método de mínimos cuadrados ponderado, como en el presente caso, descrito en II, párrafo 3.2.1, es más indicado definir la desviación típica como

$$D = \left[\frac{\sum W_x (R_1 Y_{x-a} + R_2 Y_{x-b} + R_3 Y_{x-c} + \dots - Y_x)^2}{\sum W_x} \right]^{1/2} \quad (5.10)$$

con W_x obtenido según la fórmula (2.22)

Estas expresiones dan idea de la bondad del ajuste y

se pensó que D sería tanto mayor cuanto que los canales elegidos para la calibración en energía estuvieran más alejados del valor verdadero. Para comprobar esta hipótesis se tomó el espectro BS-3.5 cuyo resultado era el más anómalo de todos los calculados y, haciendo variar el número del canal correspondiente al máximo del pico patrón, de unidad en unidad, dentro de un intervalo de algunos canales alrededor de dicho máximo, se calculó la desviación de cada ajuste, así como el número de átomos de ^{240}Pu por 100 átomos de ^{239}Pu . Los resultados obtenidos se han representado en la tabla XVIII.

TABLA XVIII

Desviación y porcentaje de ^{240}Pu en función del número de canal correspondiente al máximo del pico patrón

| Nº de canal | Desviación | Átomos de ^{240}Pu por 100 de ^{239}Pu |
|-------------|------------|---|
| 105 | 28,6 | 2,93 |
| 106 | 21,0 | 4,49 |
| 107 | 14,5 | 7,56 |
| 108 | 19,8 | 13,43 |
| 109 | 29,0 | 22,13 |
| 110 | 40,6 | 38,26 |
| 111 | 53,7 | 71,56 |

Puede comprobarse en esta tabla que el porcentaje más próximo al verdadero corresponde al canal 107, dos unidades inferior al que se había tomado como bueno para la calibración y este contenido coincide perfectamente con el valor medio de la serie BS-3. Pero al mismo tiempo se observa que la desviación obtenida para este canal es la menor de todas.

Se han representado gráficamente los valores de dicha desviación en función del número del canal asignado al máximo; el resultado se refleja en la figura 19, en la que puede verse que la curva resultante se ajustaría bien a una parábola cuyo mínimo puede corresponder bastante aproximadamente al valor real de 8,65 átomos de ^{240}Pu por 100 átomos de ^{239}Pu . Ahora bien, este mínimo, como cabía esperar, no corresponde a un número entero de canal, sino a una posición comprendida entre 107 y 108.

En el capítulo II, párrafo 3.2, se vio como se puede desplazar un pico, en el histograma que representa el espectro, una fracción de canal λ ; para lo cual se aplica la expresión

$$Y'_X = Y_X + \lambda (Y_X - 1 - Y_X)$$

a todos los canales x_i que integran el piso.

Tomando como mejor valor para la posición del máximo del patrón el canal 107 y haciendo variar λ entre - 0,1 y -

-1,0, se ha repetido el ajuste del espectro BS-3.5, calculando la desviación D y el contenido de ^{240}Pu de la misma forma que anteriormente se hicieron los ajustes variando el canal del máximo del patrón por unidades enteras de canal.

En la tabla XIX se reseñan los resultados obtenidos.

TABLA XIX

Desviación y porcentaje de ^{240}Pu para posiciones del máximo del patrón comprendidas entre los canales 107 y 108.

| Fracción de desplazamiento | Desviación | Atomos de ^{240}Pu por 100 átomos de ^{239}Pu |
|----------------------------|------------|---|
| - 0,1 | 13,69 | 8,027 |
| - 0,2 | 13,66 | 8,526 |
| - 0,3 | 14,10 | 9,049 |
| - 0,4 | 14,75 | 9,32 |
| - 0,5 | 15,81 | 10,14 |
| - 0,6 | 17,38 | 10,69 |
| - 0,8 | 22,61 | 11,68 |
| - 1,0 | 32,15 | 12,10 |

Se puede ver en esta tabla que la menor desviación en el ajuste debe estar comprendida entre los valores de λ de -

0,2 y - 0,3 entre los que se encuentra también el verdadero valor del porcentaje de ^{240}Pu .

La representación gráfica de la desviación en función de $-\lambda$ puede igualmente ajustarse a una parábola, como lo muestra la figura 20. Realizado este ajuste por mínimos cuadrados y calculado el mínimo de la curva obtenida resulta una desviación de 13,78 para $-\lambda = 0,203$ a cuyo desplazamiento corresponde un contenido de 8,54 átomos de ^{240}Pu por 100 átomos de ^{239}Pu , o sea una desviación con respecto al valor tomado como patrón del 1,27%.

Evidentemente el valor tomado como la mejor fracción de canal λ , con la que hay que modificar el histograma del pico patrón del espectro, no tiene el mismo significado que se le dió en II, párrafo 3.2, ya que en el método allí descrito, la λ aplicada al pico patrón era diferente en el ajuste de cada uno de los picos del espectro complejo a descomponer, mientras que ahora el valor de λ es el mínimo para todos ellos, es decir, una especie de valor medio que tiene la propiedad de hacer mínima la desviación típica del ajuste.

El utilizar este valor medio de λ simplifica enormemente los cálculos, proporcionando, al mismo tiempo, resultados comparables a los conseguidos con el método de mínimos cuadrados con desplazamiento en todos los picos.

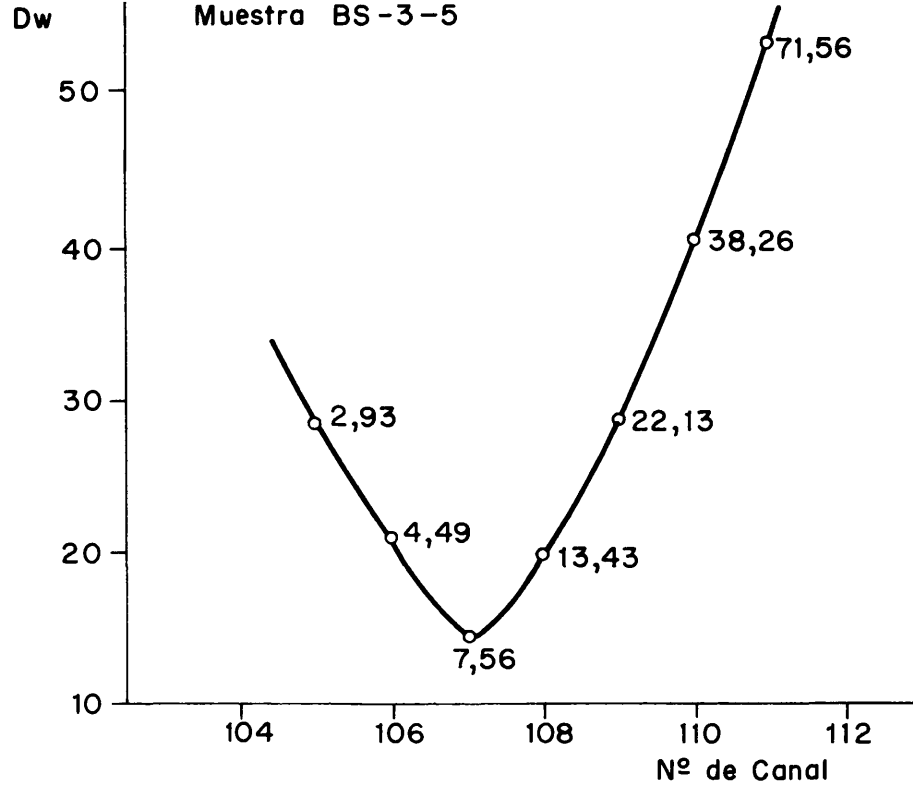


FIG. 19. — VARIACION DE Dw CON LA POSICION DEL PATRON.

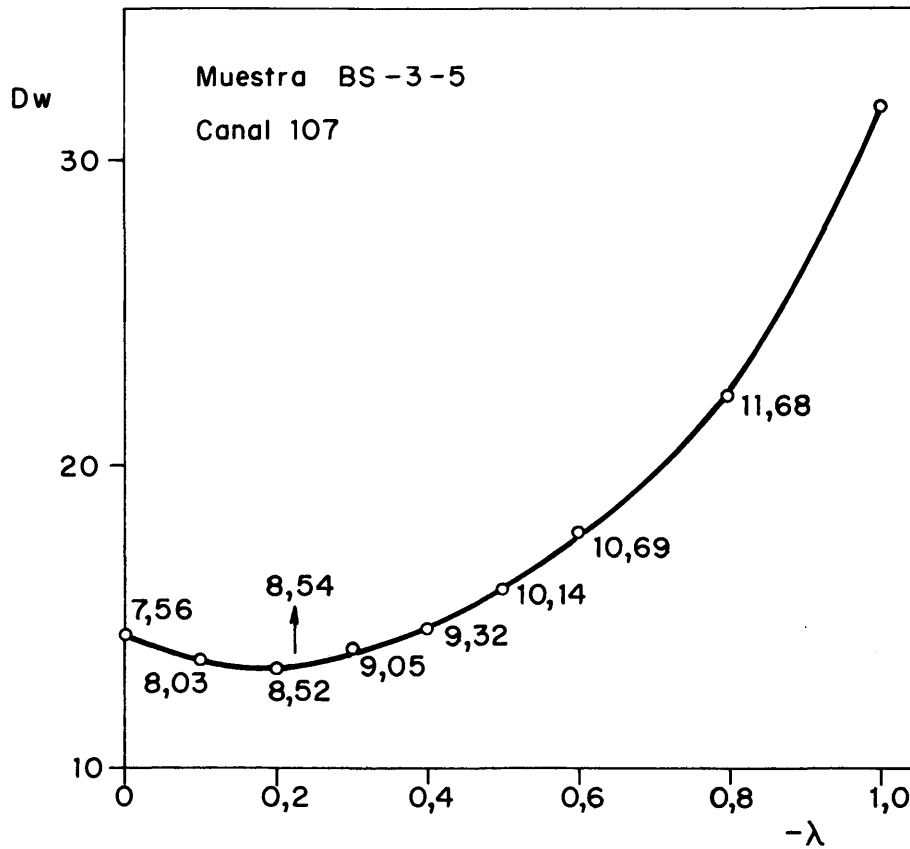


FIG. 20. — VARIACION DE Dw CON LA FRACCION DE DESPLAZAMIENTO λ .

La serie de espectros BS-2 ha sido procesada con este criterio de una sola λ , para cuya determinación se han calculado las desviaciones que se obtienen al ajustar cada uno de los espectros al del pico del ^{210}Po situado en el canal que se observa en el espectro, uno a la derecha y otro a la izquierda. Con estos tres valores se ha ajustado la parábola correspondiente, dándose como λ la parte decimal de la abscisa del mínimo con signo contrario, y como canal de base para el cálculo el inmediatamente anterior, es decir, la parte entera con el mismo signo.

El valor medio obtenido de los cinco espectros es : - $8,52 \pm 0,23$ mucho mejor que $11,82 \pm 0,34$ calculado sin tener en cuenta la fracción λ , y dado en la tabla XVII.

El mismo criterio se ha seguido para descomponer el conjunto de picos del espectro que incluye los pertenecientes al ^{238}Pu y al ^{241}Am . En la tabla XX se han relacionado los resultados obtenidos para las cinco series de espectros por el método de mínimos cuadrados. No se ha aplicado el método de descomposición por áreas dada su poca precisión para estas pequeñas diferencias de energías entre los picos.

TABLA XX

Contenido medio de ^{238}Pu y ^{241}Am en átomos por 100 átomos de ^{239}Pu y desviaciones típicas de las medias.

| Serie | ^{238}Pu | Desviación | ^{241}Am | Desviación |
|--------|-------------------|------------|-------------------|------------|
| BS-1 | 0,020 | 0,0034 | 0,39 | 0,015 |
| BS-2 | 0,019 | 0,0031 | 0,41 | 0,018 |
| BS-3 | 0,018 | 0,0034 | 0,39 | 0,011 |
| BS-4 | 0,016 | 0,0019 | 0,40 | 0,010 |
| BS-5 | 0,016 | 0,0025 | 0,41 | 0,012 |
| Patrón | 0,012 | - | 0,39 | - |

Puede observarse en esta tabla que los resultados para el contenido del ^{241}Am coinciden perfectamente con el valor deducido del contenido de ^{241}Pu dado en el certificado. Esta coincidencia no es tan buena para el ^{238}Pu , lo que puede ser debido bien a su baja actividad con relación a la del ^{241}Am o a que su período de semidesintegración no sea exactamente el que se ha tomado como bueno, sacado de la bibliografía, y que se ha dado en la tabla XII.

3.3.- Comparación de resultados.-

Las muestras de procedencia C.E.A. y del accidente de Pa

lomares, citadas en el párrafo 3,1, han sido igualmente analizadas utilizando patrón interno de ^{210}Po , y descompuestos los espectros obtenidos por los métodos reseñados de comparación de áreas, mínimos cuadrados y mínimos cuadrados con desplazamiento del pico patrón por fracciones de canal al compararlo con cada uno de los picos del espectro. Los resultados están listados en la tabla XXI juntamente con los obtenidos por medida de la actividad específica de las muestras y ya reseñados anteriormente, para que sirvan de término de comparación.

TABLA XXI

Composición isotópica de muestras de plutonio obtenida por los métodos espectrométricos de medida de la actividad específica, comparación de áreas, mínimos cuadrados y mínimos cuadrados con desplazamiento de fracciones de canal.

| Muestra | Nucleido | Contenido en átomos por ciento | | | |
|-----------|-------------------|--------------------------------|-------|------------|------------|
| | | Act. espfca. | Areas | Min. cuad. | M.C. desp. |
| C.E.A. | ^{239}Pu | 92,97 | 92,26 | 93,10 | 92,80 |
| | ^{240}Pu | 6,93 | 6,74 | 6,013 | 6,30 |
| | ^{238}Pu | 0,0039 | 0,004 | 0,0036 | 0,0032 |
| | ^{241}Am | 0,0612 | 0,056 | 0,071 | 0,062 |
| Palomares | ^{239}Pu | 96,2 | 95,25 | 95,4 | 95,7 |
| | ^{240}Pu | 3,65 | 4,70 | 4,52 | 4,13 |
| | ^{238}Pu | 0,009 | 0,007 | 0,006 | 0,011 |
| | ^{241}Am | 0,113 | 0,16 | 0,13 | 0,116 |

En esta tabla puede verse que los resultados coinciden, dentro de una buena aproximación, lo que permite catalogar - estos métodos como adecuados a muchos propósitos dentro de - la medida de isótopos de plutonio.

No se dan las desviaciones típicas de estos resultados en la tabla porque solo fué realizada una determinación para cada muestra.

VI.- DETERMINACION DE TRAZAS DE PLUTONIO-236 EN PLUTONIO-238

VI.- DETERMINACION DE TRAZAS DE PLUTONIO-236 EN PLUTONIO-238

1.- INTRODUCCION.-

El plutonio-238, de 86,41 años de período de semidesintegración, es un nucleido, emisor de partículas alfa, cuya energía puede ser, en principio, utilizable en generadores isotópicos de electricidad (72).

En el caso particular de aplicaciones médicas, como estimuladores cardiacos y corazones artificiales, éste isótopo debe estar, tanto como sea posible, exento de nucleidos susceptibles de emitir radiaciones penetrantes, peligrosas para los organismos vivos, contra las cuales es difícil protegerse, tales como la radiación gamma de elevada energía y los neutrones (73).

El método de purificación química del plutonio está perfectamente estudiado y permite obtenerlo desprovisto de otros elementos radiactivos extraños y de elementos ligeros que pudieran provocar reacciones (α , n) (74). No ocurre lo mismo con la pureza isotópica del ^{238}Pu que depende del proceso y de las condiciones de fabricación.

Así, producido por desintegración del curio-242, a su vez producido por irradiación neutrónica del americio-241 y desintegración beta del americio-242 formado, puede resultar isotópicamente muy puro. Pero obtenido por desintegra-

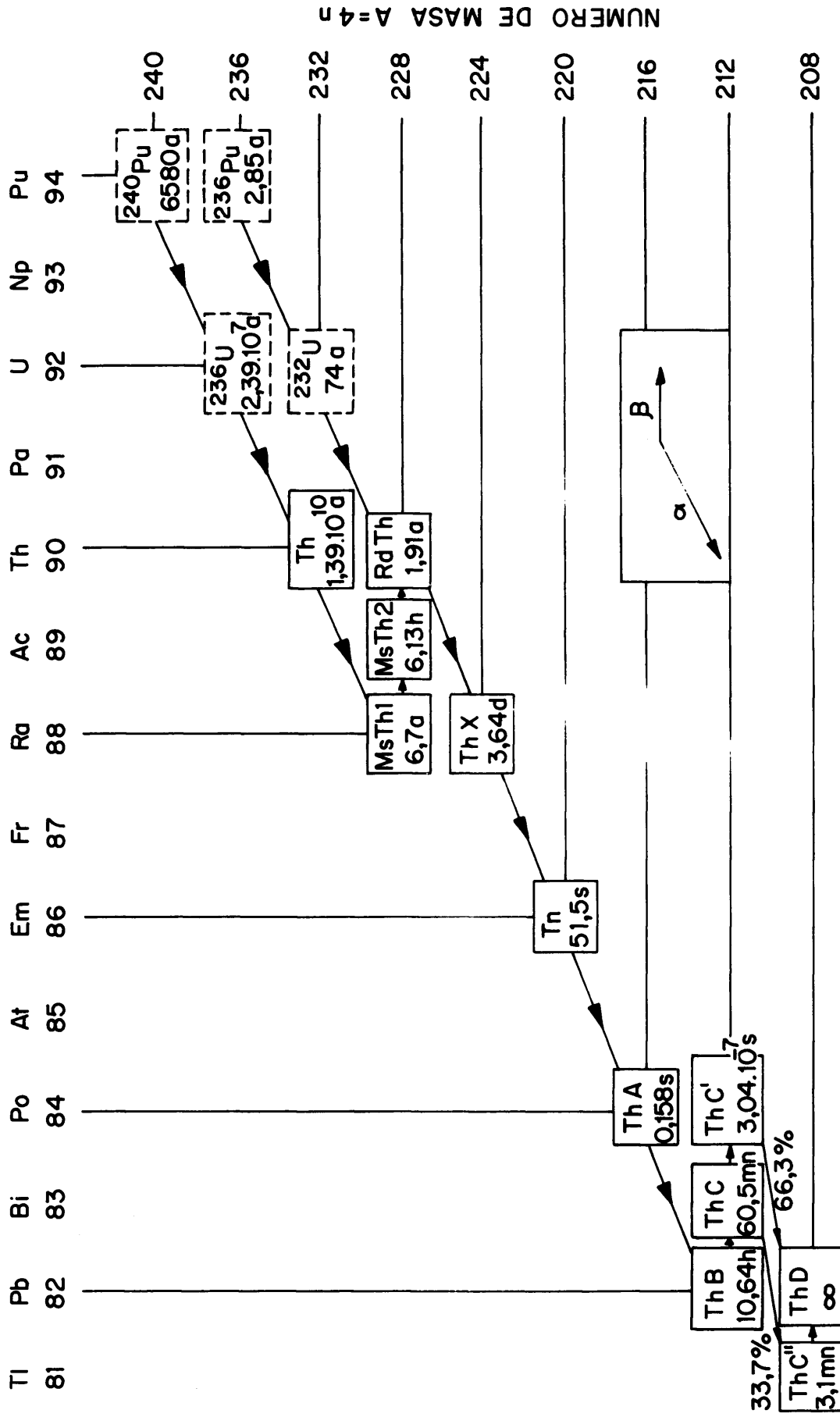
ción beta del neptunio-238, generado por captura neutrónica por el neptunio-237, resulta acompañado de otros isótopos de plutonio.

Los isótopos de número de masa atómica superior, poco abundantes, no emiten prácticamente más que radiación gamma de baja energía, así como neutrones y gammas de fisión en una proporción despreciable (75), mientras que sus hijos directos tienen períodos de semidesintegración muy largos y por lo tanto son poco perjudiciales.

El único isótopo de masa atómica inferior presente, es el plutonio-236, de período de semidesintegración de 2,85 años, que proviene de la desintegración β^- del ^{236}Np , metaestable, y producido por la reacción (n,2n) del ^{237}Np (60).

La cadena de desintegración 4n, a la que pertenece el plutonio-236 y cuyos descendientes son todos de períodos relativamente cortos (figura 21), contiene nucleidos entre los que hay emisores gamma de altas energías; fundamentalmente el plomo-212, el bismuto-212 y el talio-208.

Cualquiera que sea el caso considerado, es indispensable un control sensible del contenido de plutonio-236 del plutonio-238, capaz de apreciar órdenes de magnitud de la fracción de átomos por millón de átomos de ^{238}Pu . Con este fin se pueden prever, en principio, diferentes métodos, como son la espectrometría de masas, la espectrometría gamma y la espectro



Los elementos producidos artificialmente están encerrados en los recuadros con línea de trazos.

FIG. 21. — SERIE DEL TORIO : SERIE 4 n.

metría alfa. Sin embargo la espectrometría de masas no se presenta como un método lo suficientemente sensible como para determinar fracciones de partes por millón. La espectrometría gamma directa sobre el plutonio-236 no resulta un procedimiento preciso y aplicada a sus descendientes, concretamente al talio-208, no es exacta por el hecho de que no existe equilibrio radiactivo después de la purificación del plutonio-238. Finalmente se ha juzgado como más conveniente un método basado en la espectrometría alfa con semiconductores, que no presenta los inconvenientes citados.

En el presente capítulo se describen y comparan dos procedimientos de este tipo. Un resumen de los mismos ya fué anteriormente publicado (12), (13); desde entonces autores americanos han publicado igualmente métodos que siguen vías análogas (18), (19).

1.1.- Principio del método.-

1.1.1.- Procedimiento directo.-

Como se muestra en la tabla XXII, la línea α_{47} del ^{236}Pu está situada a una energía 221 keV superior a la línea α_0 del ^{238}Pu . Entre estas dos rayas de intensidades notables no hay ninguna otra que tenga una intensidad significativa. Un espectrómetro alfa con detector de barrera de superficie de resolución mejor que 30 keV, permite re-

resolver perfectamente los espectros de los dos isótopos; por lo tanto la expresión (2.10) será de aplicación inmediata.

$$\frac{PPu-236}{PPu-238} = \frac{TPu-236}{TPu-238} \cdot \frac{\sum APu-236}{\sum APu-238} \quad (6.1)$$

En la que P_{Pu-i} son los porcentajes en átomos por ciento de ambos isótopos, T_{Pu-i} los respectivos periodos de semidesintegración y $\sum APu-i$ las sumas de las áreas de los picos de estructura fina de cada uno de ellos.

Para una relación del número de átomos del orden de 10^{-6} correspondería una relación entre las áreas de los picos de

$$10^{-6} \cdot \frac{TPu-236}{TPu-238} = 30,31 \cdot 10^{-6}$$

TABLA XXII

Características de los nucleidos estudiados

| Nucleido | Energía e intensidades de las líneas importantes (33) | Periodo, años |
|-------------------|---|--------------------------------------|
| ²³⁶ Pu | 5,767 (68,9%); 5,720 (30,9%), 5,614 (0,2%) | 2,851 ± 0,008 (81) |
| ²³⁸ Pu | 5,4988 (71%); 5,4559(29%); 5,358 (0,1%) | 86,41 ± 0,3 (67) |
| ²³² U | 5,3202 (68,6%); 5,2633(31,2%); 5,1368 (0,3%) | 71,7 ± 0,9 (82) |
| ²³⁴ U | 4,7733 (72,5%); 4,722 (27,5%) 4,601 (0,4%) | (2,47 ± 0,03) · 10 ⁵ (83) |

1.1.2.- Procedimiento indirecto.-

Una relación entre las áreas de los picos más próxima a la unidad y por lo tanto más fácil de apreciar, es aquella de las áreas de los picos alfa de los isótopos de masas 232 y 234 del uranio, hijos inmediatos respectivos en las cadenas de desintegración alfa del ^{236}Pu y ^{238}Pu .

La relación miembro a miembro de las expresiones que da la fórmula de Bateman (76) relativas a las actividades de los dos isótopos de uranio pueden escribirse

$$\frac{\lambda_{\text{U-232}} \cdot N_{\text{U-232}}}{\lambda_{\text{U-234}} \cdot N_{\text{U-234}}} = \frac{\lambda_{\text{U-232}}}{\lambda_{\text{U-234}}} \cdot \frac{\lambda_{\text{Pu-236}} \cdot N_{\text{Pu-236}} / (\lambda_{\text{U-232}} - \lambda_{\text{Pu-236}})}{\lambda_{\text{Pu-238}} \cdot N_{\text{Pu-238}} / (\lambda_{\text{U-234}} - \lambda_{\text{Pu-238}})}$$

$$\frac{e^{-\lambda_{\text{Pu-236}} t} \cdot e^{-\lambda_{\text{U-232}} t}}{e^{-\lambda_{\text{Pu-238}} t} \cdot e^{-\lambda_{\text{U-234}} t}}$$

donde las λ_i son las constantes de desintegración y N_i los números de átomos; t es el tiempo transcurrido entre el instante ficticio equivalente de la última purificación del plutonio ($t=0$), tomado, como se precisará más adelante en la mitad de la duración del tratamiento y el de purificación del uranio, tomado de la misma forma.

Si la duración de la realización del espectro es pequeña comparada con la vida media menor de las cuatro que inter

vienen, ($1/\lambda_{\text{Pu-236}}$), la expresión anterior es válida - para la relación de actividades medias, siendo la aproximación inferior a un infinitésimo de segundo orden, si también es tomado a la mitad de la duración de la obtención del espectro (77).

La relación de actividades medias del primer miembro - representa entonces la relación de las áreas de los picos - de los isótopos correspondientes, de donde se podrá escribir

$$\frac{N_{\text{Pu-236}}}{N_{\text{Pu-238}}} = \frac{\lambda_{\text{U-234}} \lambda_{\text{Pu-238}} / (\lambda_{\text{U-234}} - \lambda_{\text{Pu-238}})}{\lambda_{\text{U-232}} \lambda_{\text{Pu-236}} / (\lambda_{\text{U-232}} - \lambda_{\text{Pu-236}})}$$

$$\frac{e^{-\lambda_{\text{Pu-238}}t} - e^{-\lambda_{\text{U-234}}t}}{e^{-\lambda_{\text{Pu-236}}t} (1 - e^{-(\lambda_{\text{U-232}} - \lambda_{\text{Pu-236}})t})} \frac{\sum \text{AU-232}}{\sum \text{AU-234}}$$

Esta ecuación puede simplificarse despreciando $\lambda_{\text{U-232}}$ frente a $\lambda_{\text{Pu-236}}$ y $\lambda_{\text{U-234}}$ frente a $\lambda_{\text{Pu-238}}$ y haciendo aparecer un desarrollo en serie limitado en el numerador; lo que daría sustituyendo, por otra parte, las constantes de desintegración por los respectivos periodos, para la relación de contenidos en átomos por ciento

$$\frac{P_{\text{Pu-236}}}{P_{\text{Pu-238}}} = \frac{T_{\text{U-232}} \cdot 0,693 t}{T_{\text{U-234}} \cdot T_{\text{Pu-238}} (1 - e^{-0,693t/T_{\text{Pu-236}}})} \frac{\sum \text{AU-232}}{\sum \text{AU-234}} \quad (6.2)$$

Para valores de t no superiores a un año el factor funcional $0,693t/(1 - e^{-0,693t/TPu-236})$ es aproximadamente igual a $TPu-236$ y, para una relación de contenidos del orden de 10^{-6} corresponderá una relación de las áreas medidas del orden de :

$$10^{-6} \cdot \frac{TU-234 \cdot TPu-238}{TU-232 \cdot TPu-236} \simeq 10^{-1}$$

lo que supone una mejora en la sensibilidad, con relación al procedimiento directo de un factor 3000.

Hay que hacer notar que la fórmula (6.1) da el valor de la relación $PPu-236/PPu-238$ obtenido por el procedimiento directo en el momento de la realización del espectro, mientras que la expresión (6.2) lo da en la fecha de la purificación del plutonio. Es, por lo tanto, indispensable llevar por medio del cálculo ambos resultados a la misma fecha para que su comparación tenga sentido.

El análisis espectrométrico de los dos isótopos del uranio es, por otra parte, y a igualdad de todos los factores, más exacto que el de los de plutonio pues, como lo indica la tabla XXII, la línea $\alpha 57$ del ^{232}U se encuentra a una energía superior de, aproximadamente, 490 keV de la línea $\alpha 0$ del ^{234}U . Entre estas dos líneas de intensidades no tables no hay ninguna otra que tenga una intensidad signifi

cativa.

Desde luego es necesario realizar una separación química, lo más cuantitativa posible, del plutonio, antes de obtener el espectro, con objeto de que los picos de uranio no sean total o parcialmente enmascarados por la cola de baja energía del plutonio.-238, cuyas líneas principales poseen una energía superior.

2.- PARTE EXPERIMENTAL.-

Los métodos que se acaban de describir han sido ensayados con dos lotes de plutonio-238 de orígenes distintos: - Uno cuya procedencia es la irradiación neutrónica del neptunio-237 en el reactor francés OSIRIS, con un flujo integrado medio de $4.86 \cdot 10^{20}$ n.cm⁻² y otro lote de plutonio-238 - que proviene igualmente de la irradiación con neutrones en el reactor EL-3, también francés, del ²³⁷Np pero a un flujo mayor de $5,57 \cdot 10^{20}$ n.cm⁻².

2.1.- Purificación del plutonio.-

Después de una disolución nítrica del blanco de neptunio-237 irradiado, se efectuó una descontaminación del plutonio y del neptunio por extracción líquido-líquido con triaurilamina (74), la cual condujo a un plutonio con un con-

tenido en neptunio de 0,43 %.

2.2.- Separación del Uranio.-

Se han ensayado diversos métodos para separar el uranio proveniente del plutonio; en todos ellos se ha partido de - muestras conteniendo 1 mg de ^{238}Pu .

2.2.1.- Separación U (VI)/Pu(IV) en medio clorhídrico, con resinas cambiadoras de anión.-

El U(VI) es fijado selectivamente sobre una resina aniónica DOWEX 2 X 8 a partir de una solución clorhídrica 5N - HF 0,3N. Las trazas de plutonio retenidas con el uranio son eliminadas por un lavado en condiciones idénticas a las de la fijación (78). Después de dos ciclos completos, el factor de descontaminación (relación del contenido en plutonio del uranio antes de la purificación al del contenido después) ha resultado ser igual a 10^6 .

2.2.2.- Separación de U(VI)/Pu(III) en medio clorhídrico, por extracción con clorhidrato de trilaureilamina.-

Para la realización de éste método es esencial que la reducción de Pu a Pu (III) sea lo más cuantitativa posible. Para ello, la solución de plutonio, después de añadirle sul-

famato ferroso, es agitada con amalgama de Zn líquida para reducir el Fe (III), formado en la reducción del plutonio, a Fe (II) y fijar de esta forma el potencial de óxido-reducción de la solución al valor mas bajo posible.

Esta solución así preparada se agita, hasta equilibrio, con una solución orgánica de clorhidrato de triaurilamina - 0,64M en una mezcla volumen a volumen de dodecano-clorobenceno. Después de centrifugación, la fase orgánica, que contiene el uranio, se lava tres veces con una solución HCl N-Fe⁺⁺ M y si es necesario puede repetirse el ciclo completo (extracción más lavado) después de haber extraído el uranio con una solución acuosa, bien de carbonato sódico, bien de HNO₃ de la misma concentración y volumen que la de clorhidrato de triaurilamina (0,64M) (79).

Después de tres ciclos de extracción y lavado, el factor de descontaminación en plutonio del uranio resulta del mismo orden que con el método de cambio iónico, 10⁶.

2.2.3.- Separación U(VI)/Pu(IV) en medio nítrico, por extracción con fosfato de tributilo.-

El fosfato de tributilo tiene una afinidad preferencial por los complejos nitrados de uranio hexavalente. El factor de separación uranio/plutonio (relación del coeficiente —

de reparto del uranio al del plutonio tetravalente) no es, sin embargo, suficiente para permitir una separación eficaz de los dos elementos por simple extracción. Para mejorar el factor de separación es suficiente añadir a la solución un complejante que solo tenga una afinidad muy débil o nula para el fosfato de tributilo. Entre los diversos complejantes ensayados, el ácido dietilen-triamino-pentaacético (DTPA) ha dado los mejores resultados (80), (13). Para una composición en ácido nítrico y en fosfato de tributilo dada, el factor de separación uranio/plutonio pasa de $4,6 \cdot 10^1$ a $1,5 \cdot 10^5$ al añadir DTPA. Efectuando de esta forma una extracción del uranio con una solución de fosfato de tributilo al 40 % en dodecano a partir de una solución HNO_3 -0,75N - DTPA-0,1M y después de tres lavados de la solución orgánica con una solución igualmente de HNO_3 -0,75N - DTPA-0,1M, el factor de descontaminación del uranio en plutonio ha sido determinado como $4 \cdot 10^6$. Este factor de descontaminación es superior a $7 \cdot 10^6$ después de cinco lavados.

Las condiciones experimentales de estas tres separaciones han sido agrupadas en la tabla XXIII.

TABLA XXIII

Separaciones U/Pu utilizadas

| Medio | Agente de extracción | Principio de la separación | Lavado | Agente de reextracción |
|-------------------------------------|----------------------|--|------------------------------------|------------------------|
| HCl 5N HF 0,3N | Resina DOWEX 1X8 | Fijación selectiva de U (VI) en presencia de Pu (IV) | HCl 5N HF 0,3N | HCl 0,5N |
| HCl 2N F ¹¹⁰ 0,05N | TLA HCl 0,64 M | Extracción selectiva de U(VI) en presencia de Pu(III) | HCl 2N F ¹¹⁰ 0,05M | HNO ₃ 0,64M |
| HNO ₃ 0,75N DTPA 0,1M | TBP (40%) | Extracción selectiva de U(VI) en presencia del complejo PuY ⁻ | HNO ₃ 0,5N DTPA 0,1M | HNO ₃ 0,01M |

Hay que señalar que la ventaja esencial del método de separación en medio nítrico y en presencia de DTPA es el que los lavados tienen una eficacia importante, contrariamente a los lavados en medio clorhídrico, en el caso de la separación U(VI)/Pu(III), donde el límite de la descontaminación es debido a la reoxidación parcial del Pu(III) en Pu (IV) en presencia de la solución orgánica de clorhidrato de trilaquilamina. En efecto, comparando los factores de separación U(VI)/Pu(III) y U(VI)/Am(III), el primero resulta ser mucho más débil, en las mismas condiciones. Solo una reoxidación parcial del plutonio permite explicar una diferencia de comportamiento tan gran-

de entre dos iones trivalentes.

En la figura 22 se ha representado la evolución del factor de descontaminación en función del número de lavados. Las figuras 23 y 24, representan dos espectros de la mezcla isotópica de uranio separado del plutonio-238 conteniendo trazas de plutonio-236, el primero por el método de cambio iónico y el segundo por extracción con fosfato de tributilo y DTPA, - después de cinco lavados. Puede observarse la gran diferencia entre los factores de separación.

2.3.- Preparación de muestras,-

2.3.1.- Fuentes de plutonio.-

El plutonio ha sido electrodepositado sobre discos de - platino pulido haciendo de cátodo, en una solución del elemento en isopropanol; la tensión aplicada entre los electrodos es de 600 V (41). En estas condiciones la densidad de corriente es de 6 mA.cm^{-2} .

La solución se agita por medio de un ánodo de platino - giratorio y la temperatura se mantiene a menos de 40° C con una circulación de agua fría por un serpentín de cobre que - rodea la célula, análoga a la representada en la figura 8. - El plutonio, con una actividad alfa de $2,5 \cdot 10^5$ d.p.m. es depositado cuantitativamente en media hora.

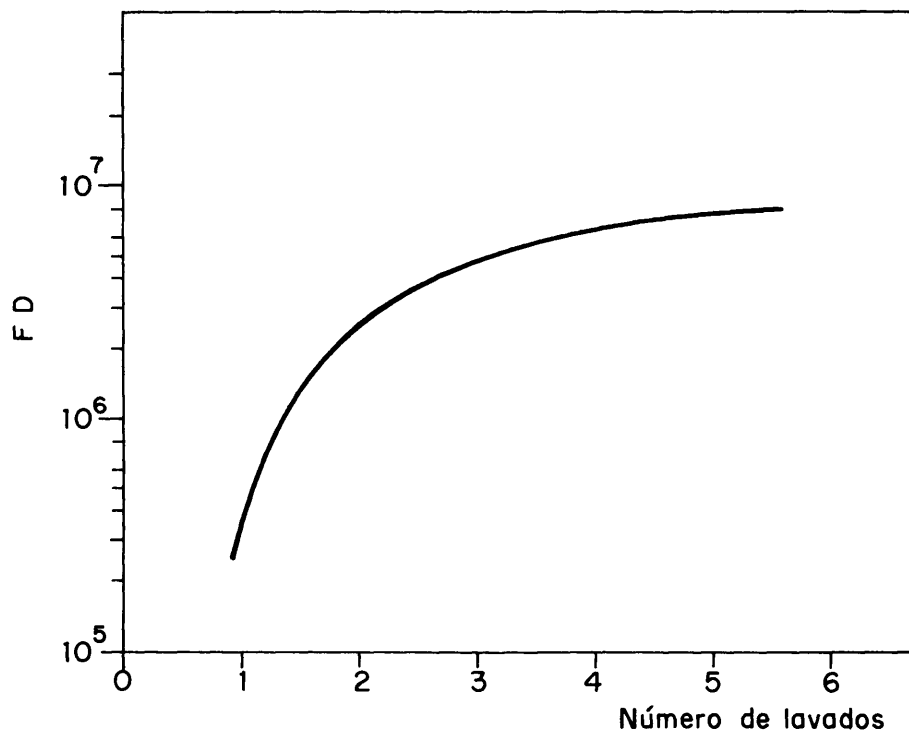


FIG. 22. — FACTOR DE DESCONTAMINACION EN FUN-
CION DEL NUMERO DE LAVADOS.

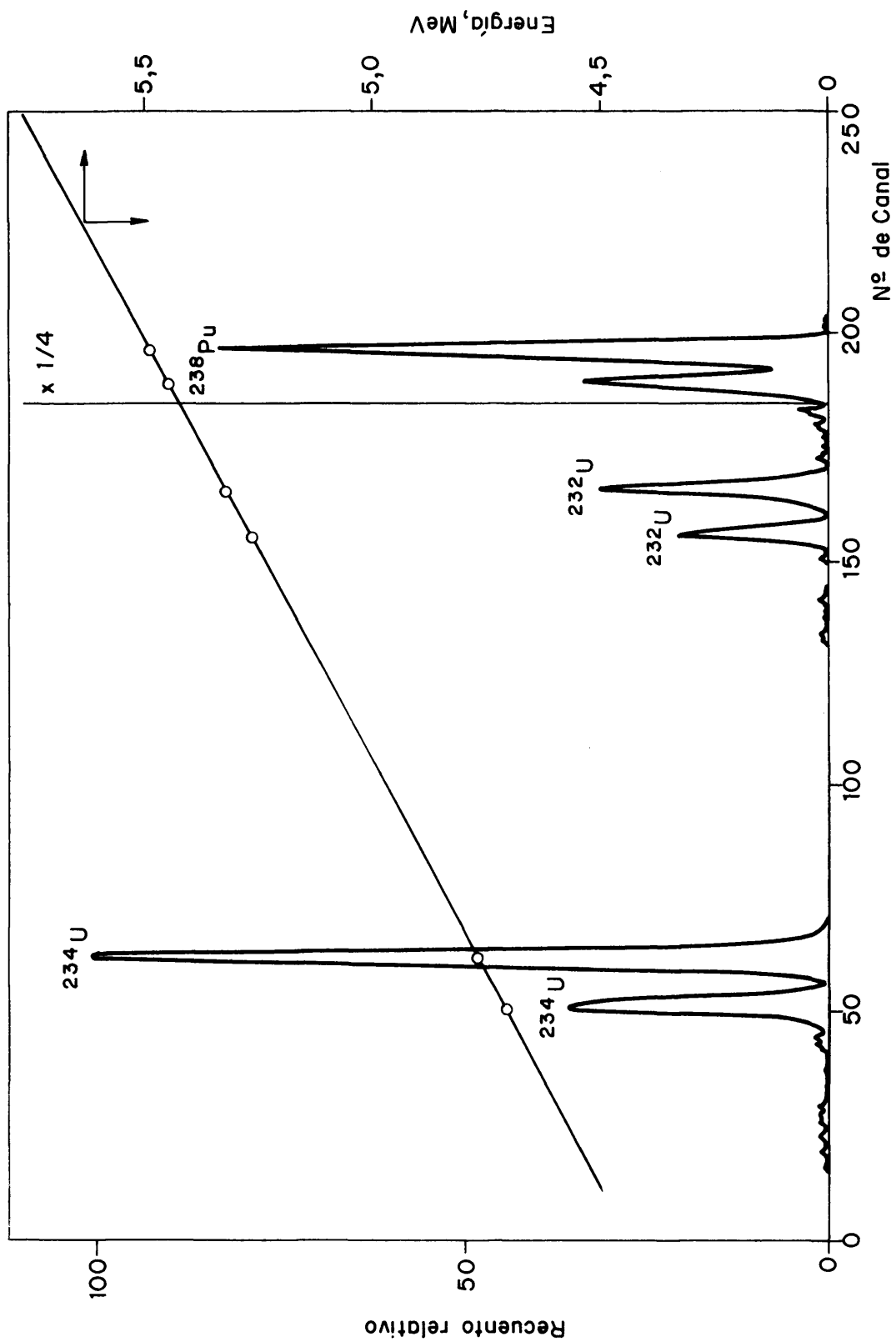


FIG. 23.— ESPECTRO DEL URANIO EXTRAIDO POR RESINA CAMBIADORA DE IONES.

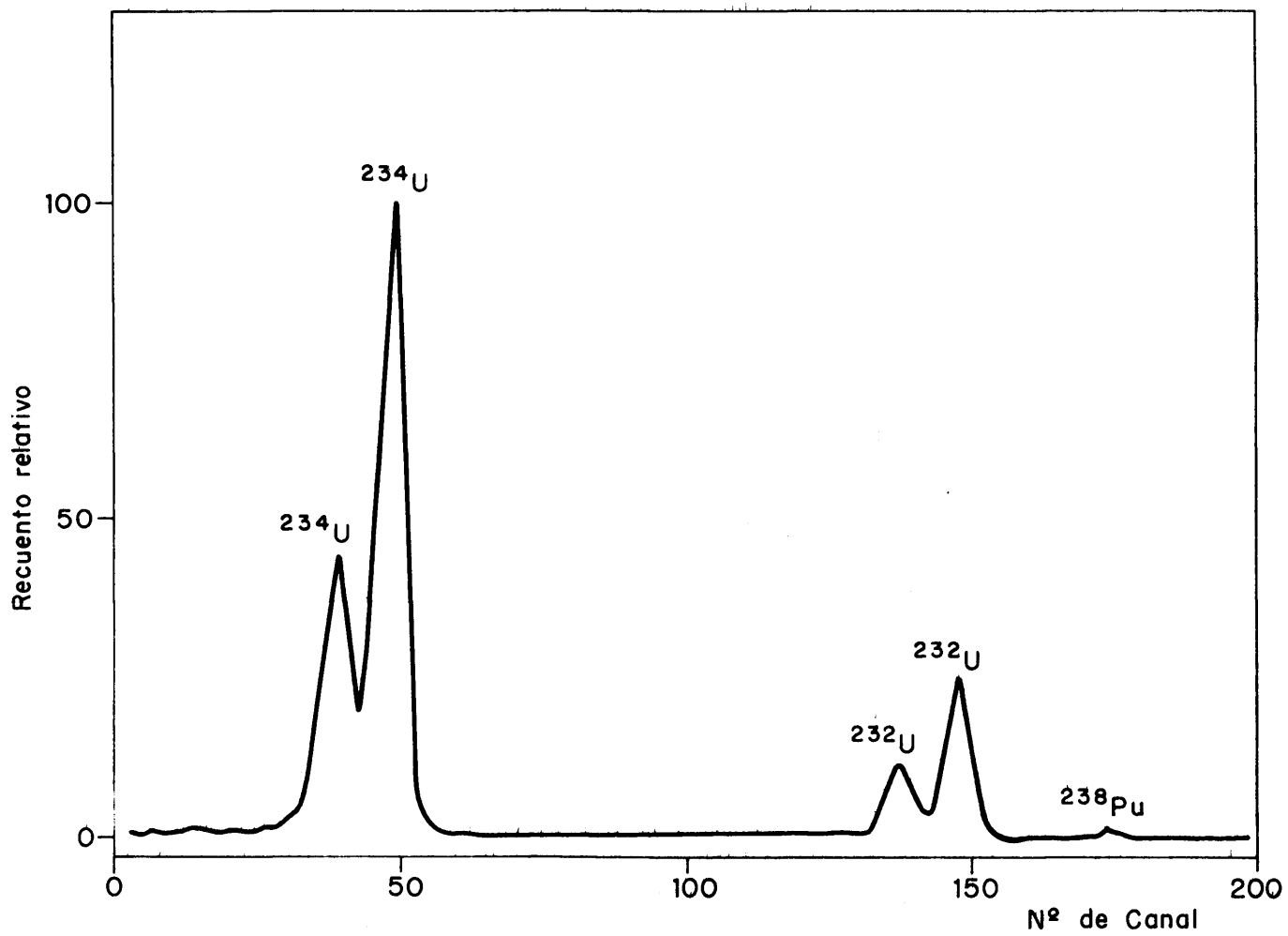


FIG. 24.— ESPECTRO DEL URANIO EXTRAIDO POR TBP + DTPA.

2.3.2.- Fuentes de uranio.-

El uranio, procedente de las separaciones químicas precedentes, se ha electrodepositado sobre discos de acero inoxidable pulido haciendo de cátodo giratorio, por el procedimiento descrito en el capítulo III, párrafo 2.5. El depósito es cuantitativo en tres horas de electrolisis.

2.4.- Espectrometría alfa.-

2.4.1.- Espectrómetro utilizado.-

La cadena de espectrometría alfa utilizada, que en -
esencia consta de los elementos indicados en el capítulo II,
párrafo 2., está constituida por módulos CRC del tipo estandar
RENATRAN, totalmente transistorizados. Estos elementos
han sido :

Preamplificador sensible a carga PSC 20

Amplificador MAP 11

Amplificador de ventana MASA 11

Generador de impulsos MTQ 40

Fuente de tensión MPSC

Analizador de impulsos INTERTECHNIQUE - SA-40-B

Se han empleado dos detectores de barrera de superficie

de silicio, ambos con una superficie activa de 25 mm^2 y una resolución efectiva mejor de 20 keV: el primero, del tipo F 1308 BPYA, fabricado por RADIOTECHNIQUE-COMPRIM, era nuevo; el segundo, del tipo SL-5-16-5, fabricado por QUARTZ ET SLICE, había ya sido usado. Dos diafragmas de 7 y 25 mm^2 les han sido incorporados para efectuar las medidas.

2.4.2.- Espectros de plutonio.-

Para realizar estos espectros se ha utilizado el detector F 1308 BPYA. Se ha calibrado en energías el espectrómetro con la ayuda de una fuente triple de ^{233}U , ^{239}Pu y ^{241}Am , cuyas rayas principales son, respectivamente, de 4,8244, - 5,1557 y 5,486 MeV (34). El fondo propio del detector contado entre las energías de 4,7 y 5,8 MeV, colocando frente al detector un soporte sin ningún depósito, es de 7 impulsos registrados en 20 horas.

El tiempo de acumulación de impulsos ha sido, por término medio, de tres días, y en ellos, los picos correspondientes al ^{238}Pu son enormemente preponderantes, mientras que los pertenecientes al ^{236}Pu aparecen con una débil estadística.

La descomposición de estos espectros ha sido hecha por

el método de mínimos cuadrados ya descrito, pero aquí el pico patrón monoenergético de ^{210}Po ha sido obtenido en otro espectro, realizado en las mismas condiciones con una fuente de polonio preparada por autoelectrolisis (38) sobre plata pulida, cuya forma de línea y resolución son prácticamente las mismas; evitándose de esta forma el que fuera inter-ferido por las colas de baja energía de los picos de ^{238}Pu . La figura 25 representa un espectro de este tipo, así analizado y en el que puede apreciarse el contenido de isótopos de masa superior (239) y (240) que hay presentes.

La pequeña deformación situada a la derecha de la base de la línea α del plutonio-238 representa un fenómeno parásito: el apilamiento de impulsos (18).

2.4.3.- Espectros de uranio.-

Se ha usado en este caso el detector SL 5-16-5. La ca-libración se realizó de igual forma que en el caso precedente y el fondo propio no se tuvo en cuenta porque la duración de la medida fué, por término medio, de unas pocas horas.

Las líneas de los diferentes isótopos de uranio presentes, como puede verse en las figuras 23 y 24 están perfectamente resueltas, sin prácticamente interferencias de las colas de baja energía, por lo que el análisis cuantitativo pue

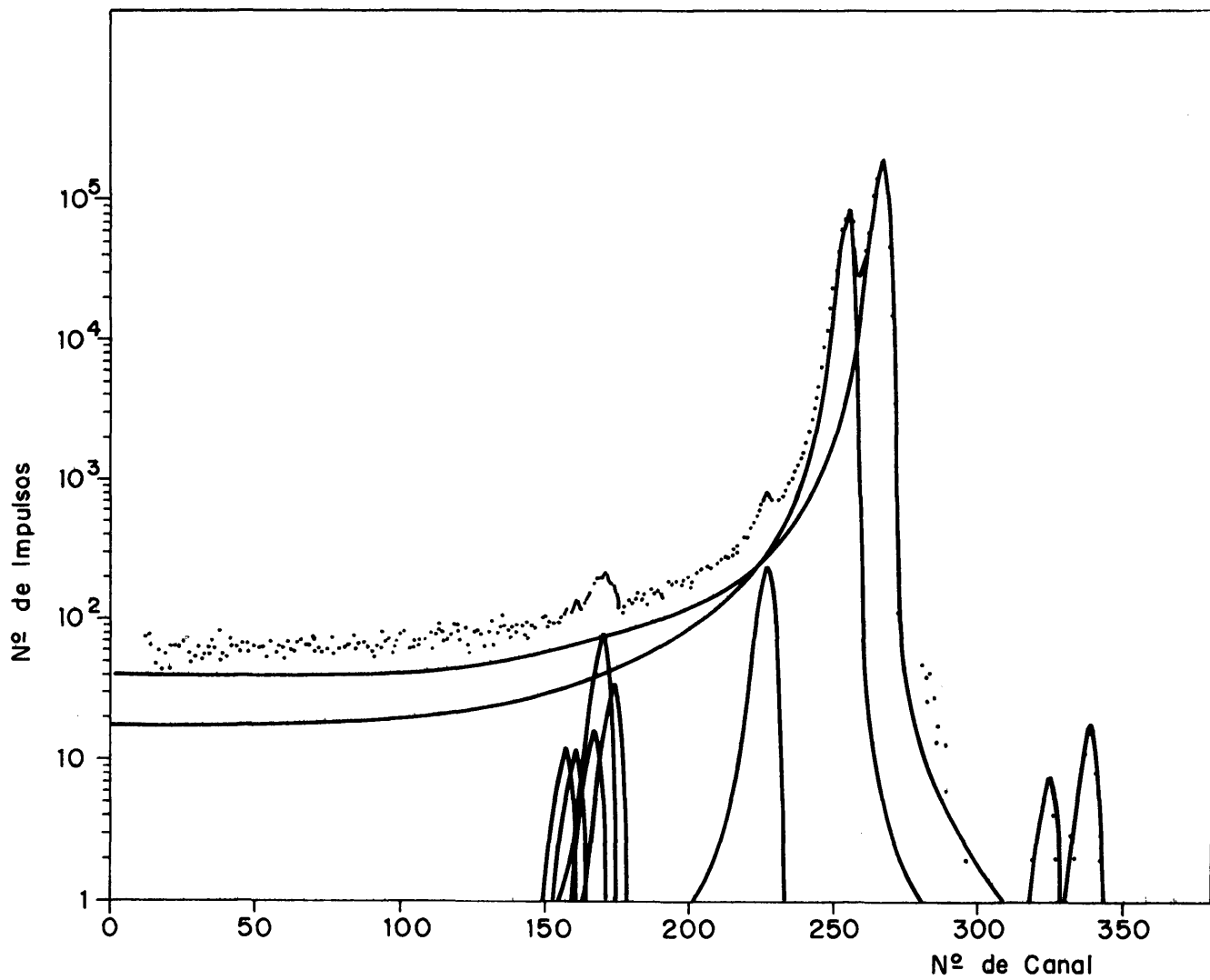


FIG.25. — ESPECTRO DEL PLUTONIO
PROCEDENTE DE OSIRIS.

de ser hecho por simple integración de los picos registrados.

3.- RESULTADOS Y DISCUSION.-

3.1.- Resultados.-

Los resultados obtenidos para los dos lotes de plutonio-238 analizado han sido consignados en la tabla XXIV, - en lo que respecta al procedimiento de medida directo y en la tabla XXV aquellos obtenidos por el método indirecto.

3.2.- Discusión.-

Para juzgar ambos métodos es útil analizar las causas teóricas de desviación de los resultados, y así tratar, - cuando esto sea posible, de estimar sus efectos.

3.2.1.- Corrección relativa a los nucleidos residuales.-

En el procedimiento directo, varios emisores alfa de energías aproximadas a aquellas del plutonio-236 pueden contribuir al aumento del área de sus picos. Estos nucleidos pueden ser estimados por sus líneas de altas energías (18). Sin embargo la purificación llevada a cabo en el plu

T A B L A - XXIV

Resultados: método directo

| Muestra | Tiempo ($t_A - t$) (días) entre purificación y análisis. | Impulsos en los picos | | ^{236}Pu , átomos por 10^6 átomos de ^{238}Pu | |
|---------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|--|------------------|
| | | ^{238}Pu ($A_8 - F_8$) | ^{236}Pu ($A_6 - F_6$) | t_A | t |
| 1 P 01 | 232 | $7,083 \cdot 10^6$ | 63 | $0,29 \pm 0,037$ | $0,34 \pm 0,043$ |
| 2 P 02 | 132 | $1,785 \cdot 10^6$ | 135 | $2,49 \pm 0,21$ | $2,72 \pm 0,23$ |

T A B L A XXV

Resultados: Método indirecto

| Muestra | Tiempo ($t_A - t$) (dias) Purificación y análisis. | Fondo | | Impulsos en los picos | | ^{236}Pu , átomos por 10^6 átomos de ^{238}Pu | | Método de separación U/Pu |
|---------|---|-------|-----|---------------------------------|------------------------------|--|------------------|---------------------------------|
| | | F 4 | F 2 | $^{234}\text{U} (A - F)$ 4 4 | $^{232}\text{U} (A_2 - E_2)$ | t | t_A | |
| 1 u 40 | 235 | 50 | 203 | 3470 | 145 | $0,43 \pm 0,07$ | $0,36 \pm 0,059$ | Cambio ionico |
| 1 u 41 | 244 | 68 | 141 | 2860 | 120 | $0,43 \pm 0,072$ | $0,36 \pm 0,06$ | " |
| 1 u 42 | 244 | 40 | 117 | 1871 | 78 | $0,43 \pm 0,098$ | $0,36 \pm 0,082$ | " |
| 1 u 43 | 244 | 88 | 402 | 3892 | 148 | $0,39 \pm 0,081$ | $0,33 \pm 0,069$ | " |
| 2 u 10 | 102 | 0 | 0 | 386 | 121 | $3,10 \pm 0,33$ | $2,88 \pm 0,30$ | Extracción TLA (tres ciclos) |
| 2 u 20 | 116 | 156 | 708 | 1587 | 472 | $2,93 \pm 0,29$ | $2,71 \pm 0,26$ | Id. (dos ") |
| 2 u 30 | 124 | 0 | 0 | 2024 | 597 | $2,93 \pm 0,15$ | $2,69 \pm 0,13$ | Cambio cónico |
| 2 u 31 | 124 | 0 | 0 | 1079 | 317 | $2,92 \pm 0,18$ | $2,68 \pm 0,17$ | " |

tonio utilizado, ha sido suficiente para no poder detectarlas.

En el procedimiento indirecto, podría estar presente un residuo de uranio-234, procedente del uranio natural utilizado para producir el ^{237}Np , blanco de la irradiación neutrónica. Los espectros alfa realizados no han probado la presencia de uranio-238 cuyos picos deben de tener una intensidad aproximadamente igual a los de uranio-234 en el uranio natural, por lo que está justificado despreciar el isótopo ^{234}U debido a este proceso. Si no fuera así, el factor $\sum \text{AU-234}$ de la fórmula (6.2) debería ser reemplazado por:

$$\sum \text{A}'\text{U-234} = \sum \text{AU-234} \cdot \frac{21,97 \cdot t}{21,97 \cdot t + C'}$$

donde C' es el residuo de U-234 en átomos por 10^6 átomos de ^{238}Pu , y 21'97 es el número de átomos de ^{234}U producidos por día y por cada 10^6 átomos de ^{238}Pu .

Un residuo de uranio cuya procedencia sea la desintegración del plutonio antes de la fecha de su purificación - podría falsear también los resultados; sin embargo su efecto es menos sensible que en el caso precedente pues:

- a) El residuo es una parte elocuota del uranio formado,
- b) Si es lícita una linearización de las funciones de evolu

ción del uranio después de la purificación, la relación del número de átomos de los dos isótopos de uranio (232 y 234) será en todo instante mantenida igual a aquella del residuo. Debido al menor orden de magnitud del ^{236}Pu en esta condición no es enteramente exacta, pero el efecto de la no linealidad puede, de todas formas, despreciarse.

Igualmente: Las líneas alfa del neptunio-237 y las del uranio-234 están mal resueltas. Es, por tanto prudente considerar la corrección que puede ser necesaria.

De una forma análoga a la precedente, el factor $\sum \text{AU-234}$ de la fórmula (6.2) sería necesario sustituirlo por otro factor $\sum \text{A}''\text{U-234}$ dado por la expresión:

$$\sum \text{A}''\text{U-234} = \sum \text{AU-234} \cdot \frac{21,97t}{21,97t + 0,103C''}$$

donde C'' es el residuo de ^{237}Np en átomos por 10^6 átomos de plutonio-238, y donde la constante 0,103 representa el número de átomos de uranio-234 equivalentes en actividad parásita a un átomo de neptunio-237, obteniéndose por el producto de multiplicar la relación de la actividad específica del ^{237}Np a la del ^{234}U por 0,88, fracción del pico alfa del neptunio-237 que recubre el espectro del uranio-234.

En los presentes ensayos, el factor de descontaminación en neptunio, en el caso más desfavorable (TLA, 2 ciclos) -

superior a 250, permite tener una contaminación $C'' = \frac{0,43\%}{250}$, o sea, de 20 átomos de ^{237}Np por millón de átomos de plutonio-238. La corrección es, por tanto, inferior al 1% al cabo de diez días después de la purificación y puede ser despreciada en el caso actual.

3.2.2.- Intervalo de tiempo necesario entre la purificación de ^{238}Pu y su análisis (procedimiento indirecto).-

La figura 26 representa el factor de descontaminación y el número de lavados necesarios para la obtención de una relación de la actividad alfa del uranio-234 a la del plutonio-238 igual a 0,1 en función del envejecimiento del ^{238}Pu . La relación 0,1 se ha encontrado que es suficiente para permitir un análisis preciso del espectro alfa obtenido con el espectrómetro y métodos de descomposición de espectros aquí descrito.

Puede verse en esta figura que el método de separación en medio nítrico y en presencia de complejante poliamino-acético, hace posible la determinación del plutonio-236 después de un envejecimiento de la alícuota de plutonio-238 superior a dos días, a condición de hacer sufrir a la fase orgánica cinco lavados sucesivos; mientras que para un envejecimiento de un mes, o más, un solo lavado sería suficiente.

Este tiempo tiene gran importancia en el caso de necesitar analizar un plutonio impuro, que necesitase dos purifica-

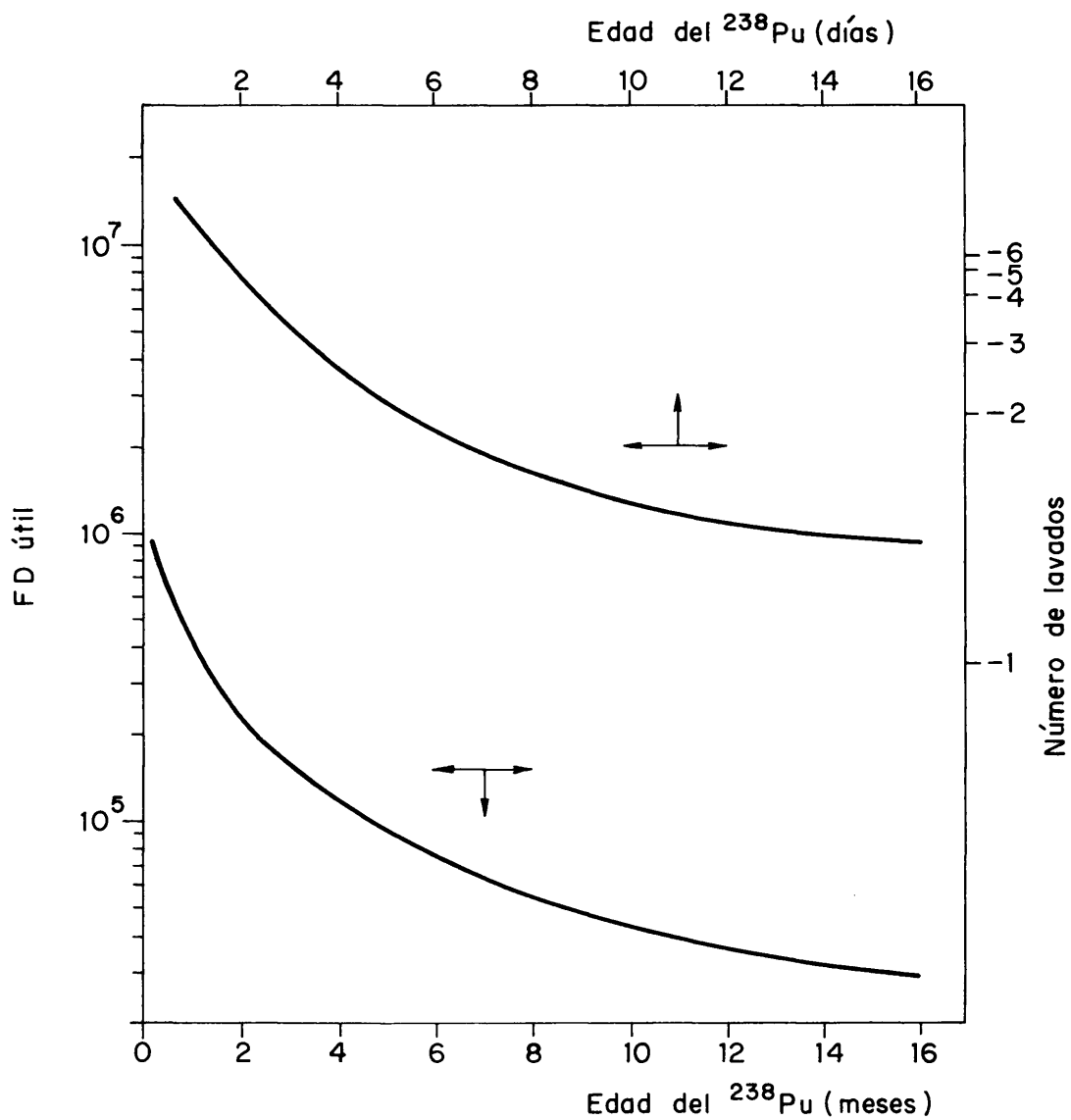


FIG. 26. — FACTOR DE DESCONTAMINACION Y NUMERO DE LAVADOS NECESARIOS PARA OBTENER UNA RELACION DE LA ACTIVIDAD DEL ^{234}U A LA DEL ^{238}Pu IGUAL A 0,1 EN FUNCION DE LA EDAD DEL ^{238}Pu .

ciones separadas por un tiempo de crecimiento.

3.2.3.- Efectos debidos al fondo del detector y al apilamiento de impulsos (procedimiento directo).-

Dado que el área correspondiente al pico de plutonio-236 es pequeña, en un espectro realizado directamente de una muestra de ^{238}Pu , es necesario acumular un gran número de impulsos en los picos correspondientes a este último nucleido para que la precisión estadística del recuento de los impulsos que constituyen los picos del ^{236}Pu sea aceptable. Esto puede conseguirse de dos maneras: adoptando un largo tiempo de recuento o utilizando fuentes suficientemente activas.

En el primer caso, por una parte las derivas de ganancia y cero de la cadena electrónica pueden dar lugar a pérdidas de resolución, y por otra parte la sustracción necesaria del fondo propio del detector lleva consigo un error considerable sobre los picos de plutonio-236.

En el segundo caso, la fuerte actividad produce un apilamiento de impulsos cuya corrección es difícil y, por consiguiente, conduce a resultados poco reproducibles.

El procedimiento indirecto no presenta ninguno de estos inconvenientes ya que las áreas de los picos a medir son del mismo orden de magnitud para los contenidos normalmente consi

derados de plutonio-236.

3.2.4.- Cálculo de errores.-

Haciendo $R = \text{NPu-236}/\text{NPu-238}$ se puede estudiar teóricamente la repercusión sobre R de los errores en las distintas magnitudes que intervienen en las expresiones (6.1) y (6.2) con solo aplicar la fórmula clásica de propagación de errores aleatorios independientes

$$\sigma_R^2 = \sum \left(\frac{\partial R}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_{x_i}^2$$

en la que σ_R^2 y $\sigma_{x_i}^2$ son las varianzas de las magnitudes que representan los subíndices y x_i simboliza los diferentes parámetros independientes.

Se obtiene, respectivamente, después de un cálculo bastante elemental

$$\left(\frac{\sigma_R}{R} \right)_{(1)}^2 = \left(\frac{\sigma_{T_6}}{T_6} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{T_8}}{T_8} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Sigma A_6}}{\Sigma A_6} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Sigma A_8}}{\Sigma A_8} \right)^2 \quad (6.3)$$

$$\left(\frac{\sigma_R}{R} \right)_{(2)}^2 = \left(\frac{\sigma_{T_2}}{T_2} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{T_4}}{T_4} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{T_8}}{T_8} \right)^2 +$$

$$\left(\frac{\sigma_{\Sigma A_6}}{\Sigma A_6} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Sigma A_4}}{\Sigma A_4} \right)^2 + \left(\frac{0,693 \frac{t}{T_6}}{0,693 \frac{t}{T_{6-1}}} \right)^2 \left(\frac{\sigma_{T_6}}{T_6} \right)^2 +$$

$$\left(\frac{0,693 \frac{t}{T_6}}{0,693 \frac{t}{T_{6-1}}} \right)^2 \left(\frac{\sigma_t}{t} \right)^2 \quad (6.4)$$

(En estas expresiones, para simplificar su escritura, se han utilizado como subíndices de los diferentes parámetros, la cifra de las unidades de los respectivos números de masa, tanto para los isótopos de plutonio como para los de uranio).

Puede observarse que en estas fórmulas intervienen tres categorías de errores, que son del tipo :

$$\left(\frac{\sigma_R}{R} \right)^2 = \tau_T + \tau_S + \tau_t$$

- τ_T se refiere únicamente a las desviaciones sobre los periodos de semidesintegración tabulados, por lo que habrá que considerarlos como un error sistemático en el que no tienen incidencia los presentes ensayos.

$$\tau_T = \left(\frac{\sigma_T}{T} \right)^2$$

- τ_S se refiere a las desviaciones estadísticas de los números de impulsos acumulados en los picos del espectro y es función del número de ellos. En el caso de una distribución de Poisson, asintóticamente gaussiana de los impulsos, las varianzas son iguales al número de impulsos integrados en la suma de los picos de estructura fina de cada isótopo y sería de la forma

$$\tau_S = \sum \frac{\sum A_i}{(\sum A_i)^2} = \sum \frac{1}{\sum A_i}$$

τ_t está únicamente presente en la segunda fórmula y es, -
entre otros, función del tiempo de crecimiento del uranio.
No siendo la purificación del plutonio y del uranio instan-
táneas hay que suponer instantes equivalentes de realiza-
ción de ellas, por lo que se han elegido las mitades de sus
duraciones respectivas de tratamiento en su lugar. Se ha in-
troducido una desviación típica σ_t , a la que se le atribu-
ye arbitrariamente un carácter estadístico para justificar
este modelo y se ha tomado de una forma sobrevalorada igual
a la semisuma de los tiempos de tratamiento. Los dos coefi-
cientes contenidos en τ_t decrecen cuando el tiempo t aumen-
ta. El valor máximo de τ_t es teóricamente obtenido cuando
 $t=0$

$$\tau_{t=0} = \frac{1}{T_6} (\sigma_{T_6}^2 + 1/8\sigma_{\frac{1}{2}}^2)$$

T A B L A XXVI

Errores calculados

| Muestra | T_t | T_s | T_t | $\left(\frac{\sigma_R}{R}\right)^2$ | $\frac{\sigma_R}{R} \times 100$ | σ_t | σ_{t_A} |
|---------|----------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------------------|---------------------------------|------------|----------------|
| 1 P 01 | $1,99 \cdot 10^{-5}$ | $1,59 \cdot 10^{-2}$ | - | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | 12,6 | 0,043 | 0,036 |
| 2 P 02 | $1,99 \cdot 10^{-5}$ | $7,91 \cdot 10^{-3}$ | - | $7,43 \cdot 10^{-3}$ | 8,62 | 0,23 | 0,21 |
| 1 u 10 | $3,17 \cdot 10^{-4}$ | $2,65 \cdot 10^{-2}$ | $1,72 \cdot 10^{-5}$ | $2,65 \cdot 10^{-2}$ | 16,3 | 0,070 | 0,059 |
| 1 u 41 | $3,17 \cdot 10^{-4}$ | $2,82 \cdot 10^{-2}$ | $1,72 \cdot 10^{-5}$ | $2,82 \cdot 10^{-2}$ | 16,8 | 0,072 | 0,060 |
| 1 u 42 | $3,17 \cdot 10^{-4}$ | $5,18 \cdot 10^{-2}$ | $1,72 \cdot 10^{-5}$ | $5,18 \cdot 10^{-2}$ | 22,8 | 0,098 | 0,082 |
| 1 u 43 | $3,17 \cdot 10^{-4}$ | $4,35 \cdot 10^{-2}$ | $1,72 \cdot 10^{-5}$ | $4,35 \cdot 10^{-2}$ | 20,85 | 0,081 | 0,069 |
| 2 u 10 | $3,17 \cdot 10^{-4}$ | $10,85 \cdot 10^{-3}$ | $1,81 \cdot 10^{-5}$ | $1,12 \cdot 10^{-2}$ | 10,58 | 0,33 | 0,30 |
| 2 u 20 | $3,17 \cdot 10^{-4}$ | $9,22 \cdot 10^{-3}$ | $1,82 \cdot 10^{-5}$ | $9,54 \cdot 10^{-3}$ | 9,77 | 0,29 | 0,26 |
| 2 u 30 | $3,17 \cdot 10^{-4}$ | $2,17 \cdot 10^{-3}$ | $1,82 \cdot 10^{-5}$ | $2,49 \cdot 10^{-3}$ | 4,99 | 0,15 | 0,13 |
| 2 u 31 | $3,17 \cdot 10^{-4}$ | $4,08 \cdot 10^{-3}$ | $1,82 \cdot 10^{-5}$ | $4,40 \cdot 10^{-3}$ | 6,63 | 0,18 | 0,17 |

Con la ayuda de las fórmulas (6.3) y (6.4) se ha realizado el cálculo de las varianzas de las diferentes medidas en los procedimientos directo e indirecto respectivamente.

Los errores se han evaluado por las desviaciones típicas, raíces cuadradas de las varianzas precedentes. Las desviaciones típicas de los periodos de semidesintegración σ_t dan en la tabla XXII tomadas de la bibliografía. La desviación σ_t , como ya se ha indicado, se ha tomado como la semisuma de las duraciones de ambas purificaciones.

Todas las desviaciones típicas dadas en las tablas XXIV y XXV tienen su cálculo resumido en la tabla XXVI.

3.3.- Conclusión.

El procedimiento directo es más rápido y la manipulación correspondiente es más fácil de realizar; sin embargo los resultados que se obtienen son poco reproducibles a causa del apilamiento de impulsos, fondos del detector y derivas de la cadena electrónica.

El procedimiento indirecto lleva consigo una manipulación más complicada y da unos resultados muy reproducibles. Trabajando con un plutonio bien purificado en fecha conocida, lo que ha ocurrido en los ensayos aquí presentados, este segundo método es muy competitivo en lo que se refiere a

rapidez. Este no es el caso si el plutonio es impuro, ya que sería necesaria una primera purificación y dejar transcurrir un tiempo de crecimiento del uranio, como se ha indicado, antes de proceder a la separación de éste y a la realización - de su espectro.

La sensibilidad buscada en estas medidas del contenido de ^{236}Pu en ^{238}Pu es obtenida efectivamente, puesto que la - sensibilidad encontrada en los presentes ensayos es de 0,4 - átomos por millón de átomos, pudiéndose llegar a 0,1 amen-tando el número de lavados en la extracción, cuando se utiliza el método del fosfato de tributilo en medio nítrico con - DTPA como complejante (párrafo 2.2.3).

VII.- CALCULO DE ERRORES

VII.- CALCULO DE ERRORES

1.- INTRODUCCION.-

Si bien a lo largo de las diversas determinaciones de radionucleidos descritas en esta memoria se han estimado — las desviaciones típicas de cada medida, calculándolas por la fórmula que define estas :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (7.1)$$

en este capítulo se pretende estudiar las diferentes causas que influyen en la precisión y exactitud de los métodos generales propuestos para determinar las áreas de los picos — de un espectro alfa realizado con semiconductores.

En toda medida radiométrica de una fuente radiactiva, repetida N veces (suponiendo despreciable la desintegración del radionucleido durante el tiempo que dura la experiencia), se obtienen N valores que obedecen a la ley de Poisson (o a la de Gauss, si el número de eventos contados, M, es suficientemente elevado) (84), en donde se demuestra que la desviación típica de cada recuento es :

$$\sigma_M = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \approx \sqrt{M} \quad (7.2)$$

La desviación típica de la media de las N determinaciones viene dada por :

$$\bar{\sigma}_M = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{(N-1)N}} \approx \sqrt{\frac{M}{N}} \sqrt{\frac{\sum M_i}{N^2}} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum M_i} \quad (7.3)$$

Ahora bien, el área de un pico en un espectro alfa, - equivale al recuento de los A impulsos que la integran y, por tanto, su desviación típica será:

$$\sigma_A = \sqrt{A} \quad (7.4)$$

Como se indicó en el capítulo II, párrafo 3.1., en la determinación cuantitativa de mezclas de diferentes nucleidos alfa-activos por espectrometría, no son áreas aisladas lo que se manejan sino relaciones de sumas algebraicas de áreas :

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{\sum A_{i1}}{\sum A_{i2}} \quad (7.5)$$

y como cada A_{ij} se puede considerar independiente de las demás, la desviación típica del cociente de los porcentajes se podrá calcular por la fórmula clásica de propagación de errores aleatorios independientes, numerosas veces citada anteriormente:

$$\sigma_y^2 = \sum \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_{x_i}^2 \quad (7.6)$$

En la que, en el caso presente y equivale al cociente de los porcentajes P_1/P_2 , y \underline{x}_i a cada una de las áreas A_{ij} . De aquí que la desviación típica de esta relación será, llamándola \underline{R} para mayor comodidad en la escritura :

$$\sigma_R^2 = \sum \left(\frac{\partial R}{\partial A_{ij}} \right)^2 \sigma_{A_{ij}}^2 = \sum \left(\frac{\partial R}{\partial A_{ij}} \right)^2 \cdot A_{ij} \quad (7.7.)$$

De donde derivando en la expresión (7.5) respecto a cada A_{ij} , elevando al cuadrado cada derivada y multiplicándola por cada A_{ij} respectiva, daría la suma total :

$$\sigma_R^2 = R^2 \left(\frac{1}{\sum A_{i1}} + \frac{1}{\sum A_{i2}} \right) \quad (7.8)$$

y, por tanto, la desviación típica relativa σ_R/R

$$\frac{\sigma_R}{R} = \sqrt{\frac{1}{\sum A_{i1}} + \frac{1}{\sum A_{i2}}} \quad (7.9)$$

donde se vé claramente la necesidad de tener un elevado número de impulsos acumulados en cada pico del espectro para conseguir una precisión aceptable.

La expresión (7.9) sería correcta solamente en el caso - que se pudiera contar los impulsos que integran cada pico del espectro sin interferencias de unos con otros, pero como ya -

se ha visto, esto no ocurre casi nunca y lo más normal es que los picos se solapen más o menos por efecto de las colas de baja energía. Ello lleva a que $\sigma_A \neq \sqrt{A}$ y, por lo tanto, la expresión (7.7), aplicada a la (7.5) debe dar como resultado:

$$\frac{\sigma_R}{R} = \sqrt{\frac{\sigma_{A_{i1}}^2}{(\sum A_{i1})^2} + \frac{\sigma_{A_{i2}}^2}{(\sum A_{i2})^2}} \quad (7.10)$$

estando las varianzas $\sigma_{A_{ij}}^2$ integradas por varios efectos, diferentes en magnitud según el método utilizado para descomponer los espectros complejos y, que en principio pueden ser: fluctuaciones estadísticas en el número de impulsos de los picos, fluctuaciones estadísticas en el número de impulsos que integran el pico patrón monoenergético, fluctuaciones en la estabilidad del equipo, etc., A ellas deberán agregarse los errores sistemáticos debidos a no situar exactamente los máximos de cada pico en la fracción de canal a que corresponde su energía, o la falta de precisión con que se conoce esta.

1.1.- Precisión en el ajuste.

En todos los métodos de descomposición de espectros interferidos por medio de un patrón emisor de partículas alfa - monocinéticas introducido en la fuente a medir, que se han descrito en esta memoria, el objetivo es hallar unas R_i , relacio-

nes entre el área de cada uno de los picos que lo integran y el área del pico correspondiente al patrón. Estas R_i , se calculan, bien por mínimos cuadrados (interviniendo o no los pesos estadísticos), bien por un sistema de tantas ecuaciones como picos contenga el espectro, las cuales se plantean con la condición de que las sumas de todas las áreas halladas debe ser igual al área total del espectro.

Sea cual sea el caso, se puede definir una desviación que dará idea de la precisión lograda en el ajuste de los espectros a las sumas totales de los productos $R_i Y_{x-ai}$ extendida a todos los canales que lo integran. Esta desviación, como ya se vió en el capítulo V, párrafo 3.2., viene dada por:

$$D = \left[\frac{\sum_n \left(\sum_i R_i Y_{x-ai} - Y_x \right)^2}{n - i} \right]^{1/2} \quad (7.11)$$

aunque en el caso de haber utilizado un ajuste en el que se han tenido en cuenta los pesos estadísticos de cada dato, es más correcto definirla como :

$$D_w = \left[\frac{\sum_n W_x \left(\sum_i R_i Y_{x-ai} - Y_x \right)^2}{\sum_n W_x} \right]^{1/2} \quad (7.12)$$

Expresiones en las que i es el número de líneas alfa a determinar, ai la posición de cada máximo y n el número de canales que lo comprende, W_x , o peso estadístico dado a los ajustes de cada canal, se toma como el inverso de la varianza, como ya se indicó anteriormente (capítulo II, párrafo 3.2.1.), es decir :

$$W_x = 1/S^2 = 1/(\sum_i R_i Y_{x-ai} + Y_x) \quad (7.13)$$

Tanto D como Dw representan una desviación media por canal, pero evidentemente, como de la propia definición se desprende, la segunda Dw, se debe repartir más adecuadamente por todos los picos. Entonces puede hacerse la suposición de que en un espectro de i picos, la desviación media por canal que corresponderá a cada pico es:

Dw. $\sqrt{\frac{A_i}{\sum A_i}}$, limitándose solo al caso de utilizar la desviación ponderada. Por tanto, la desviación total con que viene afectada el área calculada de cada pico será, aproximadamente: $nDw \cdot \sqrt{\frac{A_i}{\sum A_i}}$, si n es el número de canales que la integran; puesto que $(nDw)^2 = \sum_i D_w^2$, y aceptando que las varianzas sean proporcionales a las áreas de los picos respectivos: $(nDw)^2 = K \sum A_i = \sum D_w^2$.

Se puede, por tanto, resumir que la precisión con que se determina cada pico, con los métodos de ajuste indicados, puede representarse por:

$$D_i = nD \cdot \sqrt{\frac{A_i}{\sum A_i}} \quad (7.14)$$

y si en el método de ajuste se han hecho intervenir los pesos estadísticos con que vienen afectados los contenidos de cada canal:

$$Dw_i = nDw \cdot \sqrt{\frac{A_i}{\sum A_i}} \quad (7.15)$$

1.2.- Precisión en la determinación de las R_i .

Puesto que las varianzas son aditivas, en una serie de me didas de las áreas de los picos de un espectro realizado N veces exactamente en las mismas condiciones, la desviación típica con que vendrá afectada el área de un pico será:

$$\sigma_{A_i} = \sqrt{Dw_i^2 + A_i} \quad (7.16)$$

limitándose a un ajuste con intervención de pesos; y teniendo en cuenta la ecuación (7.15):

$$\sigma_{A_i} = \sqrt{n^2 Dw^2 \frac{A_i}{\sum A_i} + A_i} = \sqrt{\frac{(n^2 Dw^2 + \sum A_i) A_i}{\sum A_i}} \quad (7.17)$$

Ahora bien, las R_i , que están definidas como $R_i = A_i/AP_0$ tendrán una desviación:

$$\sigma_{R_i} = R_i \sqrt{\frac{\sigma_{A_i}^2}{A_i^2} + \frac{\sigma_{AP_0}^2}{AP_0^2}} = R_i \sqrt{\frac{\sigma_{A_i}^2}{A_i^2} + \frac{1}{AP_0}} \quad (7.18)$$

El sumado $1/AP_0$ se puede despreciar frente al primero la mayoría de las veces, como se desprende de la expresión (7.17), - por lo que:

$$\frac{\sigma_{R_i}}{R_i} \approx \frac{\sigma_{A_i}}{A_i}, \text{ es decir, las } R_i \text{ tienen, aproxima-}$$

damente, la misma desviación típica relativa que las correspondientes áreas de pico.

1.3.- Errores sistemáticos.-

A parte de los errores aleatorios mencionados existen una serie de errores sistemáticos, generalmente de signo desconocido, que deben añadirse a los primeros para evaluar el error global del que puede ir afectado el resultado final.

Entre estos están los debidos a los periodos de semidesintegración, a las energías atribuidas y a las relaciones de desintegración, datos tomados generalmente de la bibliografía y que afectaran siempre en el mismo sentido contribuyendo a la pérdida de exactitud.

Más todavía influye la posición que se atribuye a cada uno de los máximos de los picos, así como al del patrón. Esta posición siempre debe coincidir con el número entero correspondiente al canal de que se trate, siendo así que con la calibración en energías no coincidirá exactamente la de cada línea con el canal respectivo, a no ser que la definición fuera del mismo orden que la precisión con que se conocen aquellas.

El error sistemático total, que desviará en más o en menos la medida de un número N de determinaciones del valor -

exácto del área de un pico del espectro, será el resultado de la suma algébrica de los diferentes errores sistemáticos, con sus signos, de que viene afectada la medida. Por ello - habrá ocasiones que estos errores se compensen parcialmente y el error final sea menor que el de sus componentes, cosa que se puede ver en el caso de la determinación de ^{240}Pu - en ^{239}Pu .

Evidentemente el error sistemático debido a las posiciones atribuidas a los máximos de los picos será tanto menor cuanto mayor sea la definición con que se ha realizado el espectro.

2.- PARTE EXPERIMENTAL.-

Para el estudio de los diferentes errores que intervienen en las determinaciones descritas en esta memoria, se ha elegido dos tipos de espectros :

- a) Espectros con líneas imperfectamente resueltas o no resueltas en absoluto.
- b) Espectros cuyas líneas están bien resueltas.

Se ha seleccionado para el primer caso los espectros - realizados con una fuente correspondiente a la mezcla $^{239}\text{Pu} +$

^{240}Pu , con un contenido del segundo de 8,65 átomos por cada 100 átomos de ^{239}Pu . Para el segundo caso se han elegido los espectros correspondientes a una fuente de ^{233}U cuyas líneas de estructura fina tienen por intensidades las reseñadas en la tabla II.

Cinco espectros diferentes de la mezcla de los dos isótopos de plutonio mencionados se han procesado por el método de mínimos cuadrados ponderado (II, párrafo 3.2.1.) variando la posición del canal atribuido al máximo del patrón interno de ^{210}Po hasta obtener una desviación ponderada (7.12) mínima. Con las R_i obtenidas se ha calculado las áreas de los cinco puntos que integran fundamentalmente el espectro complejo: $A_i = \text{APo} \cdot R_i$. Los resultados se presentan en la tabla XXVII juntamente con la desviación ponderada de los ajustes, D_w y el número de canales que abarca el espectro, n .

TABLA XXVII

Áreas de los picos del espectro $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ (impulsos/pico), desviación y número de canales del espectro.

| Espectro | A_1 | A_2 | A_3 | A_4 | A_5 | APo | D_w | n |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| BS-2.1 | 2512 | 1630 | 4294 | 12872 | 4782 | 67238 | 10,4 | 53 |
| BS-2.2 | 3337 | 2146 | 6196 | 17658 | 6999 | 77045 | 14,2 | 53 |
| BS-2.3 | 3218 | 1914 | 5913 | 16269 | 5842 | 70065 | 14,3 | 53 |
| BS-2.4 | 3826 | 2286 | 7950 | 20126 | 6900 | 87739 | 11,6 | 53 |
| BS-2.5 | 3391 | 2099 | 6964 | 17220 | 6826 | 77884 | 14,0 | 53 |

Estas áreas de pico han servido para calcular el contenido de ^{240}Pu en el ^{239}Pu así como para determinar las intensidades relativas (por ciento) de las líneas de estructura fina de ambos isótopos.

Igualmente se han descompuesto dos espectros de una fuente de ^{233}U por el mismo método que se ha utilizado en el caso del plutonio, como representativo del segundo caso (líneas bien resueltas).

En la tabla XXVIII se reseñan las áreas obtenidas así como las desviaciones de los ajustes y el número de canales que abarca cada espectro.

TABLA XXVIII

Áreas de los picos de espectro de ^{233}U (impulsos/pico), desviación y número de canales del espectro.

| Espectro | A_1 | A_2 | A_3 | APo | Dw | n |
|----------|-------|-------|-------|--------|-----|----|
| U.G.D. | 149 | 902 | 5764 | 76195 | 3,8 | 58 |
| U.P.D. | 312 | 2825 | 16874 | 293872 | 7,0 | 74 |

Con estas áreas se han calculado las intensidades relativas por ciento de las líneas de estructura fina del nucleido.

3.- DISCUSION DE RESULTADOS.-

Aplicando la expresión (2.10) al caso de la mezcla de $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$.

$$\frac{\text{PPu-240}}{\text{PPu-239}} = \frac{\text{TPu-240}}{\text{TPu-239}} = \frac{A_2 + A_5}{A_1 + A_3 + A_4} \quad (7.19)$$

y sustituyendo los períodos por sus respectivos valores dados en la tabla XII, las áreas por las tabuladas en la XXVII y haciendo P_{Pu-239} = 100, se obtienen los contenidos siguientes de ^{240}Pu para cada espectro :

| | | |
|--------|-------|------|
| BS-2.1 | | 8,79 |
| BS-2.2 | | 9,07 |
| BS-2.3 | | 8,23 |
| BS-2.4 | | 7,77 |
| BS-2.5 | | 8,73 |

Cuyo valor medio resulta ser 8,52

La desviación típica $\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}} = 0,52$

y la desviación típica de la media $\frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 0,23$

Estas dos desviaciones expresadas en porcentajes serán, respectivamente : $\sigma\% = 6,08$ y $\bar{\sigma}\% = 2,71$.

Por otra parte se han calculado las intensidades de las líneas de estructura fina de ambos isótopos para los cinco - espectros, así como los respectivos valores medios, desviaciones típicas y desviaciones relativas. Los valores obtenidos se resumen en la tabla XXIX.

TABLA XXIX

Intensidades relativas de las líneas de los isótopos ^{239}Pu + ^{240}Pu

| Espectro | ^{240}Pu | | ^{239}Pu | | |
|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | $\alpha_{0=A_5}$ | $\alpha_{44=A_2}$ | $\alpha_{0=A_4}$ | $\alpha_{13=A_3}$ | $\alpha_{51=A_1}$ |
| BS-2.1 | 74,57 | 25,43 | 65,41 | 21,82 | 12,76 |
| BS-2.2 | 76,53 | 23,47 | 64,93 | 22,79 | 12,27 |
| BS-2.3 | 75,32 | 24,68 | 64,05 | 23,28 | 12,67 |
| BS-2.4 | 75,11 | 24,88 | 63,09 | 24,92 | 11,99 |
| BS-2.5 | 76,48 | 23,52 | 62,45 | 25,25 | 12,30 |
| Medias | 75,60 | 24,40 | 63,99 | 23,61 | 12,40 |
| σ | 0,87 | 0,87 | 1,24 | 1,45 | 0,23 |
| $\sigma\%$ | 1,15 | 3,86 | 1,93 | 6,14 | 1,8 |
| $\bar{\sigma}$ | 0,39 | 0,39 | 0,55 | 0,65 | 0,1 |
| $\bar{\sigma}\%$ | 0,51 | 1,6 | 0,86 | 2,74 | 0,83 |

Si se suman fila por fila todas las áreas de los picos

reseñados en la tabla XXVII se obtienen las áreas totales — de los espectros descompuestos, que comparadas con las áreas totales obtenidas por simple integración de los contenidos de los canales que los comprenden, entre los mismos límites, indicará la desviación del ajuste dada como la diferencia por — ciento. En la tabla XXX se han representado estos valores.

TABLA XXX

Áreas integradas y ajustadas de los espectros de $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$

| Espectro | Area Int. | Area Ajus. | Dif. | Dif./Area Patrón |
|----------|-----------|------------|------|------------------|
| BS-2.1 | 26459 | 26090 | -369 | -0,0055 |
| BS-2.2 | 36825 | 36336 | -489 | -0,0065 |
| BS-2.3 | 33619 | 33156 | -463 | -0,0065 |
| BS-2.4 | 41617 | 41088 | -529 | -0,0060 |
| BS-2.5 | 36999 | 36500 | -499 | -0,0064 |

Puede comprobarse que estas diferencias siempre son del — mismo signo y proporcionales al área del pico patrón, lo que — es lógico si se tiene en cuenta que en la integración del — área del espectro directamente va incluida la porción corres— pondiente a la cola de baja energía del pico del polonio-210, que como se indicó en el capítulo II, se ha deseontado en el — ajuste de las líneas aisladas, lo cual demuestra que el ajuste

en general, es bueno.

Por otra parte se ha calculado la precisión en el ajuste de cada una de los picos en todos los espectros por aplicación de la expresión (7.15), que, para efectos de comparación, se ha representado en la tabla XXXI en forma de porcentaje, $Dw_i\% = 100 \cdot Dw_i/A_i$.

TABLA XXXI

Precisión en los ajustes de los picos de los espectros de $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$

| Espectro | $Dw_i\%$ | | | | |
|----------|----------|-------|-------|-------|-------|
| | A_1 | A_2 | A_3 | A_4 | A_5 |
| BS-2.1 | 6,81 | 8,45 | 5,21 | 3,00 | 4,93 |
| BS-2.2 | 6,83 | 8,52 | 5,01 | 2,97 | 4,72 |
| BS-2.3 | 7,33 | 9,51 | 5,41 | 3,26 | 5,45 |
| BS-2.4 | 4,90 | 6,34 | 3,40 | 2,14 | 3,65 |
| BS-2.5 | 6,67 | 8,48 | 4,65 | 2,96 | 4,70 |

En esta tabla se aprecia claramente que la precisión en los ajustes es tanto mejor cuanto mayor es el area del pico respectivo y, en general, cuanto mayor es el espectro total, lo que dá un cierto paralelismo, como cabía esperar, entre la precisión de los resultados y la precisión en los ajustes.

Para comprobar de una forma cuantitativa este paralelismo basta utilizar las expresiones (7.9) y (7.10) aplicadas a la (7.19) con los valores obtenidos para las áreas de los picos de los espectros y los obtenidos con la (7.12), considerando que la desviación típica de cada pico no es $\sqrt{A_i}$ sino la dada por la expresión (7.16). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla XXXII.

TABLA XXXII

Desviaciones típicas relativas (por ciento) obtenidas considerando $\sigma_i = \sqrt{A_i}$, $\sigma_i = \sqrt{Dw_i^2}$ y $\sigma_i = \sqrt{Dw_i^2 + A_i}$

| Espectro | Desviación típica (%) con : | | |
|----------|-----------------------------|-----------------|-----------------------|
| | $\sqrt{A_i}$ | $\sqrt{Dw_i^2}$ | $\sqrt{Dw_i^2 + A_i}$ |
| BS-2.1 | 1,44 | 4,90 | 5,11 |
| BS-2.2 | 1,21 | 4,77 | 4,92 |
| BS-2.3 | 1,30 | 5,40 | 5,55 |
| BS-2.4 | 1,18 | 3,60 | 3,78 |
| BS-2.5 | 1,22 | 4,73 | 4,88 |

La concordancia con la desviación típica calculada de los valores obtenidos para los contenidos de plutonio-240 con las cinco determinaciones, de 6,08% es francamente aceptable y comprueba la validez de las expresiones (7.16) y (7.18).

De la misma forma, para el caso de los espectros de uranio-233, se han calculado las intensidades de las líneas alfa más importantes a partir de las áreas obtenidas por el ajuste por mínimos cuadrados ponderados y reseñadas en la tabla XXVIII. Los valores obtenidos se dan en la tabla XXXIII.

TABLA XXXIII

Intensidades relativas (%) de las líneas del espectro de ²³³U

| Espectro | $A_{3-}\alpha_0$ | $A_{2-}\alpha_{41}$ | $A_{1-}\alpha_{95}$ |
|------------------|------------------|---------------------|---------------------|
| U.G.D. | 84,57 | 13,24 | 2,19 |
| U.P.D. | 84,32 | 14,12 | 1,56 |
| Media | 84,44 | 13,66 | 1,87 |
| σ | 0,18 | 0,62 | 0,45 |
| $\sigma\%$ | 0,21 | 4,55 | 23,80 |
| $\bar{\sigma}$ | 0,12 | 0,44 | 0,31 |
| $\bar{\sigma}\%$ | 0,14 | 3,22 | 16,80 |

Las desviaciones en los ajustes, expresadas en tanto por ciento, han sido calculadas igualmente para cada pico de ambos espectros y se dan en la tabla XXXIV.

TABLA XXXIV

Precisión en los ajustes de los espectros de ^{233}U

| Espectro | Dw_i % | | |
|----------|----------|-------|-------|
| | A_1 | A_2 | A_3 |
| U.G.D. | 21,9 | 8,89 | 3,5 |
| U.P.D. | 20,7 | 6,89 | 2,82 |

En donde también se comprueba que la precisión es tanto mejor para las líneas más intensas, e, igualmente, para los espectros cuya área total es mayor.

Como en el caso anterior de los espectros de plutonio, la aplicación de las expresiones (7,9), (7,10) y (7,12) a las relaciones $R_i = 100 \cdot \frac{A_1}{\sum A_i}$ con las áreas obtenidas en los espectros de uranio-233, proporcionan los resultados que se reflejan en la tabla XXXV.

TABLA XXXV

Desviaciones típicas relativas (por ciento) obtenidas considerando $\sigma_i = \sqrt{A_i}$, $\sigma_i = \sqrt{Dw_i^2}$ y $\sigma_i = \sqrt{Dw_i^2 + A_i}$, para $R_i = \frac{\alpha_i}{\sum \alpha_i}$

| Espectro | R_i | Desviación típica (%) con : | | |
|----------|-------|-----------------------------|-----------------|-----------------------|
| | | $\sqrt{A_i}$ | $\sqrt{Dw_i^2}$ | $\sqrt{Dw_i^2 + A_i}$ |
| U.G.D. | R_1 | 8,28 | 22,13 | 23,6 |
| " | R_2 | 3,54 | 9,46 | 10,1 |
| " | R_3 | 1,79 | 4,76 | 5,09 |
| U.P.D. | R_1 | 5,70 | 20,86 | 21,5 |
| " | R_2 | 2,01 | 7,36 | 7,63 |
| " | R_3 | 1,04 | 3,83 | 3,97 |

Los valores obtenidos concuerdan en R_1 y R_2 con los resultados experimentales. R_3 experimental resulta ser inferior a la calculada, pero es evidente que dos espectros son insuficientes para sacar predicciones y, de todas formas, el orden de magnitud es suficiente para tener una idea cuando se trata de un cálculo de errores, pudiéndose concluir que la desviación típica con que viene afectado el resultado final es inferior a la dada por la expresión (7.16).

Puede verse, al comprobar los resultados obtenidos para las intensidades relativas de la estructura fina del ^{233}U , con los dados por la bibliografía y reseñados en la tabla II que sus diferencias caen dentro de los límites señalados por la precisión obtenida. Sin embargo, en los espectros no resueltos de la mezcla $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$, cuyas intensidades relativas fueron dadas en la tabla XII, hay una notable diferencia entre los valores obtenidos para la α_0 y la α_{13} ($63,99 \pm 1,24$ y $23,61 \pm 1,45$) y los de la bibliografía, superior, desde luego, a la que puede admitirse dada la precisión del método. La explicación puede encontrarse en que la separación entre estas dos líneas (12,7 keV) es inferior a la resolución y si esto se añade a las fluctuaciones de estabilidad de ganancia y cero del espectrómetro durante la medida, no es extraño el encontrar esta desviación, aunque el conjunto de los impulsos pertenecientes a la suma de los dos picos sea correcto. De todas formas la diferencia de energías entre la α_0 del ^{239}Pu y la α_0 del ^{240}Pu es prácticamente la misma (12 keV) y sin embargo los valores que se obtienen para esta última -

son buenos, lo que no debería ocurrir en el caso de que fuera correcta la explicación de las fluctuaciones, máxime cuando las áreas de los dos picos (α_{13} del ^{239}Pu y α_0 del ^{240}Pu) son de magnitud muy semejante en los espectros estudiados. Sin embargo, los valores reseñados en la bibliografía para la estructura fina del espectro de energías del plutonio-239 discrepan bastante unos de otros y en la misma recopilación que hacen Strominger et al. en su Tablade Isótopos (33), dan como valores de las líneas citadas del ^{239}Pu : 69% para las partículas alfa de 5,150 MeV de energía, 20% para las de 5,137 MeV y 11% para las de 5,097 MeV, sacadas de unas medidas de Asaro (85), que si bien discrepan algo en las posiciones absolutas de las líneas (posiblemente por una diferencia sistemática en la calibración del instrumento utilizado) sus intensidades están más de acuerdo con los valores aquí obtenidos.

Se ha estudiado igualmente el error introducido en los resultados finales por el hecho de variar la posición del máximo del pico tomado como patrón interno, tanto en un espectro poco resuelto como en uno bien resuelto. Los resultados obtenidos con las líneas de estructura fina tanto de la mezcla de $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ como en el caso del ^{233}U , se han representado en las figuras 27 y 28.

En la figura 27 puede apreciarse que la pendiente de las curvas que representan la variación de la intensidad relativa

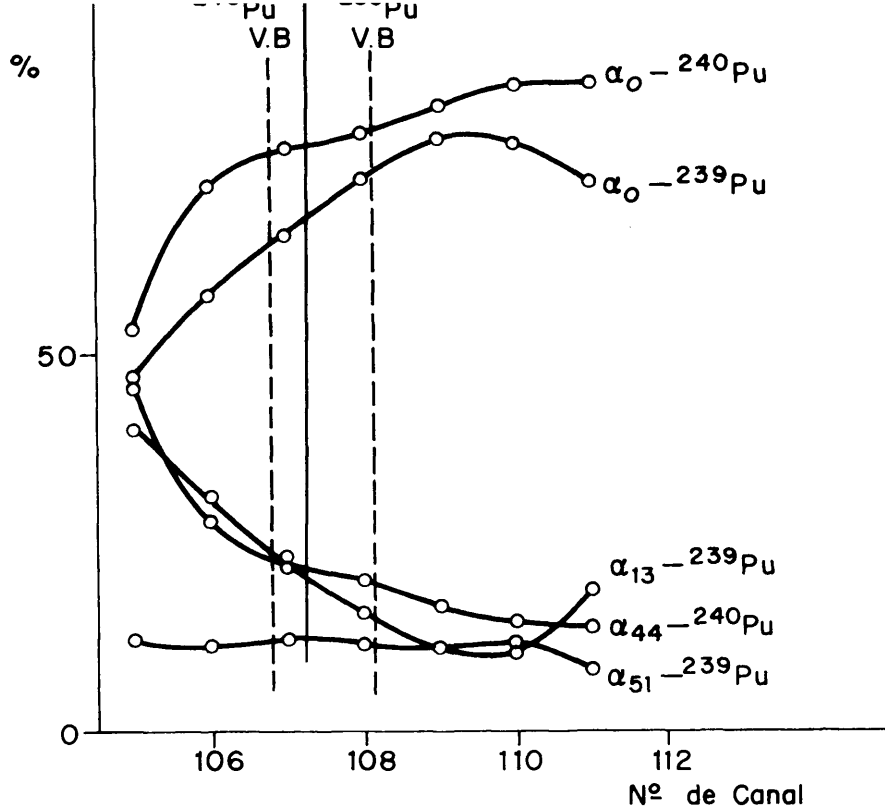


FIG. 27.— VARIACION DE LA RELACION $R_i = \frac{\alpha_i}{\sum \alpha_i} \cdot 100$ EN FUNCION DE LA POSICION TOMADA PARA EL MAXIMO DEL PICO PATRON.

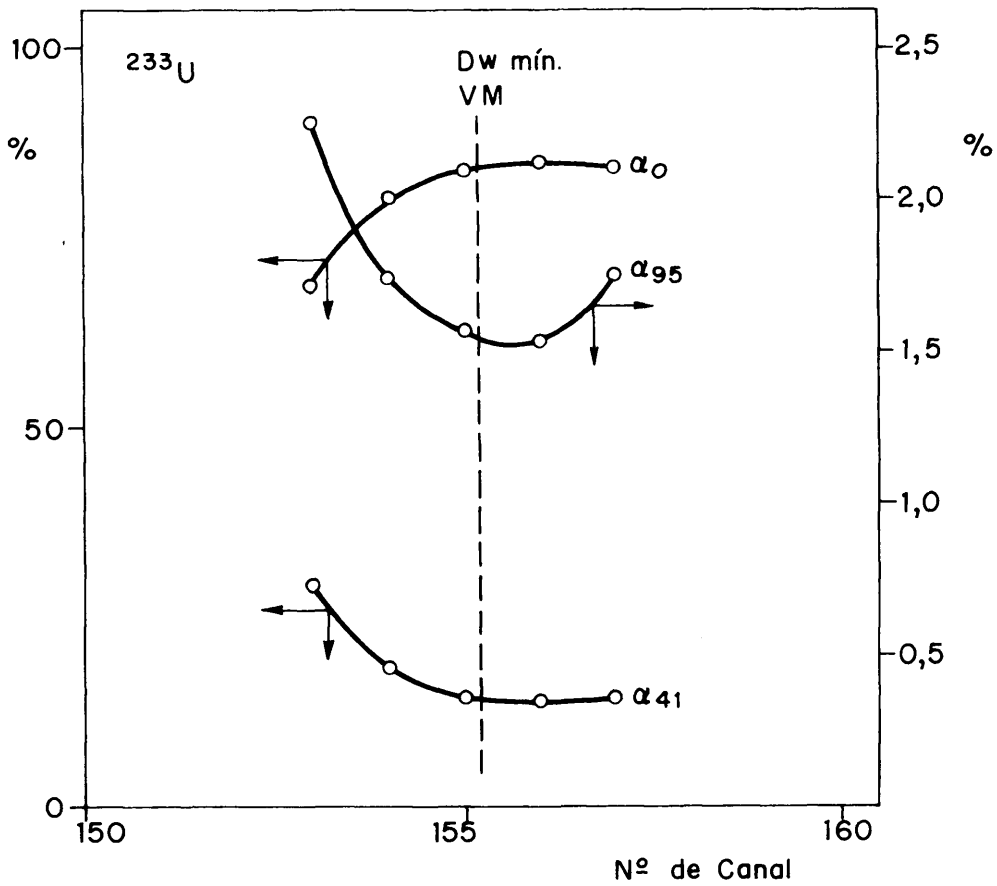


FIG. 28.— VARIACION DE LA RELACION $R_i = \frac{\alpha_i}{\sum \alpha_i} \cdot 100$ EN FUNCION DE LA POSICION TOMADA PARA EL MAXIMO DEL PICO PATRON.

de las líneas α_0 y α_{13} del plutonio-239 es prácticamente la misma en valor absoluto y de signo contrario, siendo muy pronunciada, mientras que la línea α_{51} es, en un amplio intervalo, prácticamente horizontal. Las curvas que indican la variación de las dos líneas más importantes del plutonio-240 son lógicamente simétricas con respecto al eje de intensidad = 50 %, pero de menor pendiente que las correspondientes a las dos líneas más intensas del ^{239}Pu . Ahora bien, tanto la α_{51} del ^{239}Pu como la α_{44} del ^{240}Pu están, en los espectros estudiados mejor resueltas que las otras y esto hace que la variación de la intensidad calculada sea menor con respecto a pequeñas variaciones en la posición del canal del máximo del patrón. En la figura se ha representado igualmente, por tres líneas rectas verticales, la posición que habría que dar al patrón para que:

- a) Las intensidades de las líneas alfa del ^{240}Pu fueran las dadas por la bibliografía;
- b) Lo fueran las del ^{239}Pu y,
- c) La posición del canal del máximo encontrada haciendo mínima la desviación en el ajuste (7.12), y que, como se ha visto, coincide con el valor del contenido de ^{240}Pu en el ^{239}Pu de la muestra. Se vé claramente que el mejor ajuste está en una posición intermedia que proporciona el mejor resultado analítico a expensas de introducir unos errores sistemá

ticos en los valores de las intensidades relativas de las -
líneas de estructura fina; estos errores son mayores en el
caso del ²³⁹Pu que en el del ²⁴⁰Pu.

En la figura 28 se han representado igualmente estas funciones
para la estructura fina del ²³³U. La línea recta vertical
corta a las tres curvas en los puntos de mínima desvia—
ción en el aluste, que, por otra parte, coincide bastante -
bien con los valores de las intensidades dadas en la bibliogr
afia.

Las pendientes de estas tres curvas dentro de un interval
o de ± 1 canal alrededor del que se tomó como el más próx
imo al del máximo del pico patrón, son muy poco promunciadas;
lo que indica que en los espectros mejor resueltos, el
error que se introduce por la incertidumbre en la calibra—
ción es bastante menor que en los espectros con líneas no -
suficientemente resueltas.

VIII.- A P E N D I C E S

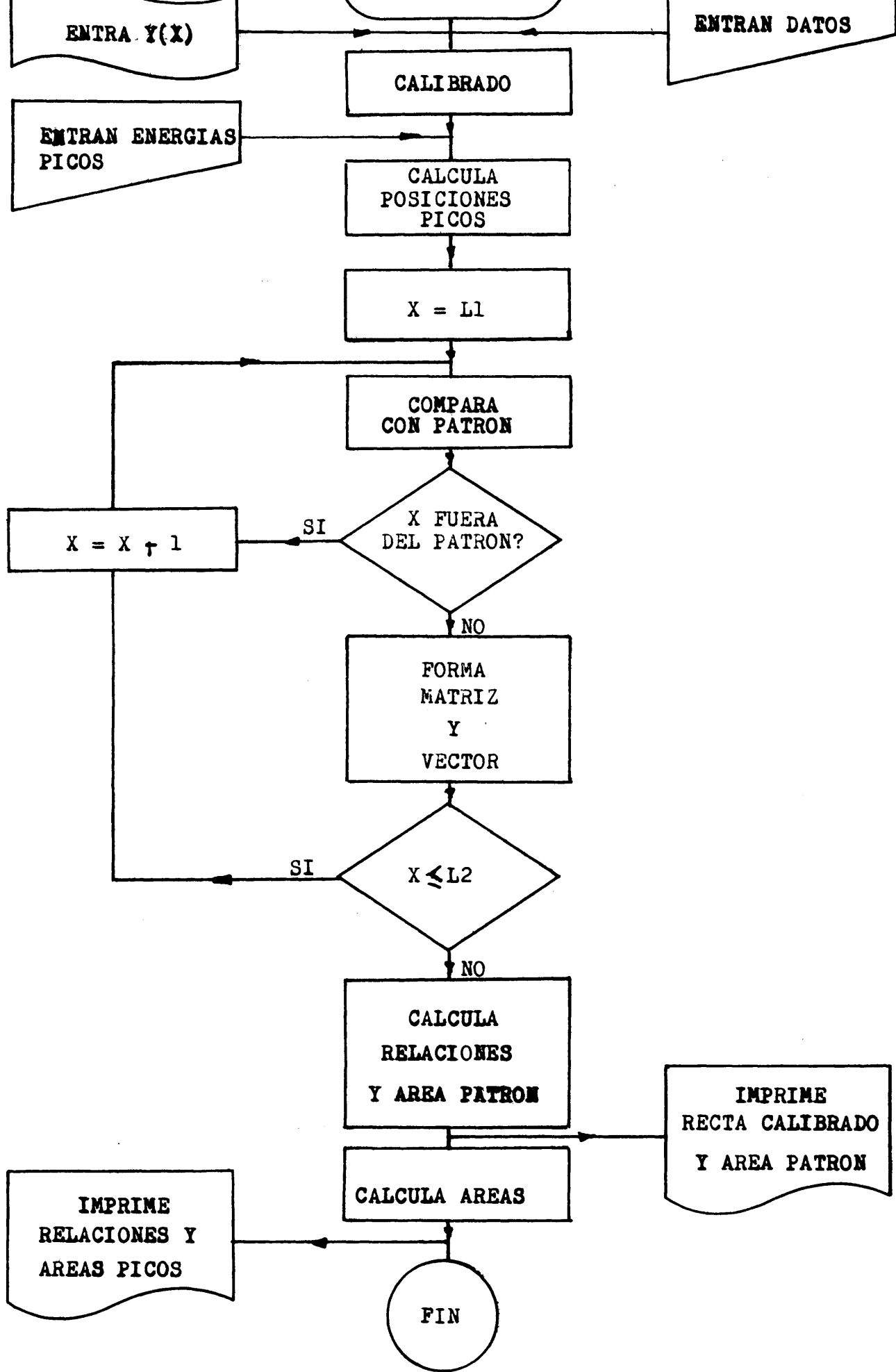
VIII.- A P E N D I C E S

1.- A P E N D I C E S I.-

Diagramas de flujo y programas en lenguaje BASIC

6 FORTRAN V de los diferentes ajustes de espectros

y cálculos desarrollados en esta memoria.-

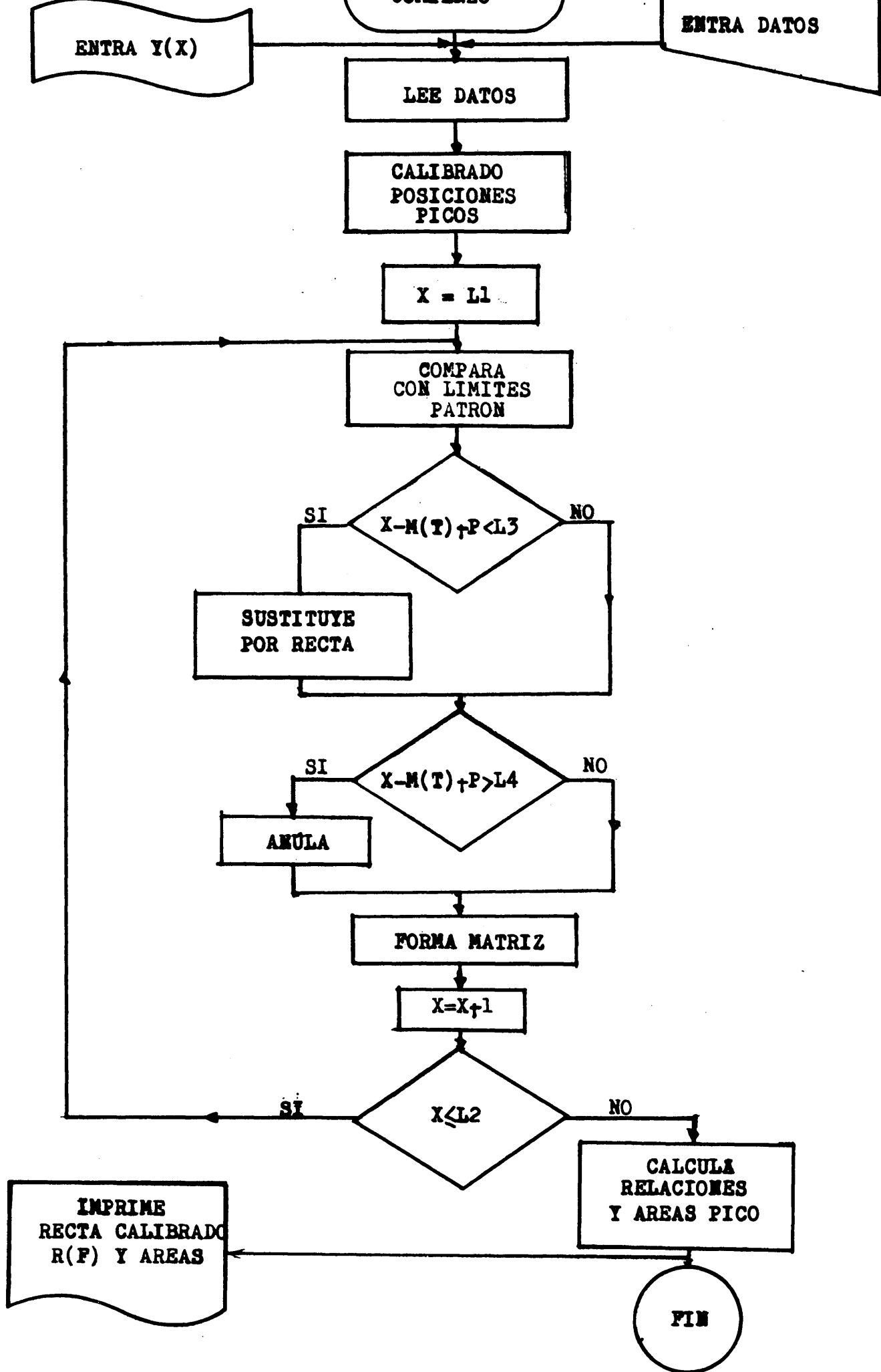


```

10 REM DESCOMPOSICION DE ESPECTROS ALFA, HASTA 9 PICOS, CON POLONIO M.C.
20 DIM Y(200), A(9,9), C(9,9), B(9), R(9), M(9), J(9)
30 CALL (1)
40 PRINT "NO. DE CANALES";
50 INPUT N1
60 CALL (1)
70 FOR N=1 TO N1/5
80 INPUT Z(1), Z(2), Z(3), Z(4), Z(5), Z(6)
90 FOR I=2 TO 6
100 LET X=(N-1)*5+I-1
110 LET Y(X)=Z(I)
120 NEXT I
130 NEXT N
140 CALL (1)
150 PRINT "POLONIO: NOS. CANALES MAXIMO E IZQ. Y DER.";
160 INPUT P, L3, L4
162 PRINT "NO. DE PICOS";
164 INPUT F
165 PRINT "NO. CANAL MAXIMO Y ENERGIA, PICO PRINCIPAL";
166 INPUT P1, E1
167 LET D1=(5304.5-E1)/(P-P1)
168 LET D2=5304.5-D1*P
170 PRINT "ENERGIA DE LOS PICOS, EN ORDEN CRECIENTE"
175 FOR T=1 TO F
180 INPUT M(T)
182 LET M(T)=INT(((M(T)-D2)/D1)+.5)
183 PRINT "CANAL"; M(T)
185 NEXT T
190 PRINT "NOS. CANALES IZQ. Y DER.";
200 INPUT L1, L2
210 CALL (1)
230 MAT A=ZER(F, F)
280 MAT B=ZER(F)
290 FOR X=L1 TO L2
292 FOR S=1 TO F
294 FOR T=1 TO F
295 IF X-M(T)+P>L4 OR X-M(T)+P<L3 THEN 310
296 IF (X-M(T)+P)<L3 THEN 310
297 IF X-M(S)+P>L4 OR X-M(S)+P<L3 THEN 320
298 IF (X-M(S)+P)<L3 THEN 320
300 LET A(S, T)=A(S, T)+Y(X-M(T)+P)*Y(X-M(S)+P)
310 NEXT T
320 NEXT S
330 FOR T=1 TO F
332 IF X-M(T)+P>L4 OR X-M(T)+P<L3 THEN 350
333 IF (X-M(T)+P)<L3 THEN 350
340 LET B(T)=B(T)+Y(X-M(T)+P)*Y(X)
350 NEXT T
360 NEXT X
362 PRINT
365 MAT C=ZER(F, F)
366 MAT R=ZER(F)
370 MAT C=INV(A)
380 MAT R=C*B
400 LET H=0
405 PRINT "RECTA DE CALIBRADO: PENDIENTE="; D1; "ORDENADA="; D2
410 FOR X=L3 TO L4
420 LET H=H+Y(X)
430 NEXT X
440 PRINT "AREA DEL POLONIO="; H

```

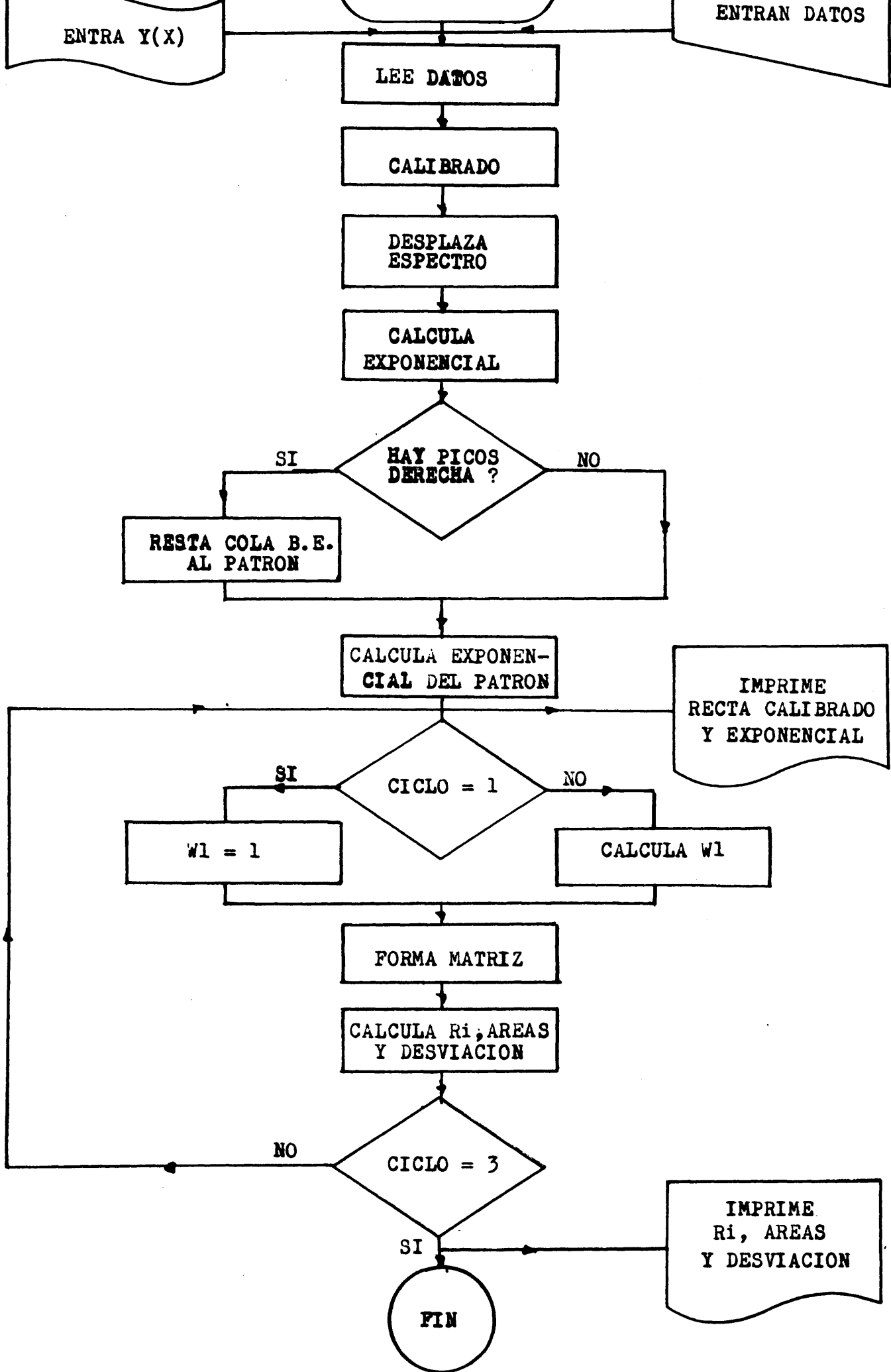
```
450 FOR S=1 TO F
460 LET J(S)=R(S)*H
468 LET W=R(S)
470 PRINT "AREA PICO";S;"=";J(S),"R";(S);"=";W
482 NEXT S
990 END
```



```

100 REM DESCOMPOSICION DE ESPECTROS ALFA POR AREAS;PATRON P3-210
105 OPEN "FICHA" FOR INPUT AS FILE 1
110 DIM Y(200)
120 PRINT "NO. DE CANALES";
130 INPUT N1
140 INPUT #1, Y(X) FOR X=1 TO N1
240 PRINT "POLONIC: NOS. CANALES MAXIMO E IZQ. Y DER.";
250 INPUT P, L3, L4
260 PRINT "NO. DE PICOS";
270 INPUT F
280 PRINT "NO. CANAL MAXIMO Y ENERGIA, PICO PRINCIPAL";
282 INPUT P1, E1
284 LET D1=(5304.5-E1)/(P-P1)
286 LET D2=5304.5-D1*P
288 PRINT "ENERGIA DE LOS PICOS, EN ORDEN CRECIENTE"
290 FOR T=1 TO F
300 INPUT M(T)
302 M(T)=INT(((M(T)-D2)/D1)+.5)
305 PRINT "CANAL"; M(T)
310 NEXT T
320 PRINT "CANALES IZQ. Y DER. LIMITES DE LOS PICOS";
330 INPUT L1, L2
335 PRINT "PORCENTAJE DE COLA EN EL ORIGEN";
336 INPUT K
337 LET K=K/100
360 MAT A=ZER(F,F)
369 MAT B=ZER(F)
370 MAT C=ZER(F,F)
380 MAT R=ZER(F)
390 FOR S=1 TO F
400 FOR T=1 TO F
410 FOR X=M(S)-L1 TO M(S)+L2
415 IF X-M(T)+P>L4 THEN 440
416 IF X-M(T)+P<L3 THEN 425
420 LET A(S,T)=A(S,T)+Y(X-M(T)+P)
422 GOTO 430
425 LET A(S,T)=A(S,T)+((Y(L3)-K*Y(P))/L3)*(X-M(T)+P)+K*Y(P)
430 NEXT X
440 NEXT T
450 FOR X=M(S)-L1 TO M(S)+L2
455 IF X<1 OR X>N1 THEN 470
460 LET B(S)=B(S)+Y(X)
470 NEXT X
480 NEXT S
481 PRINT
482 PRINT
483 PRINT "RECTA DE CALIBRADO: PENDIENTE ="; D1; "ORDENADA ="; D2
490 MAT C=INV(A)
500 MAT R=C*B
520 LET H=0
530 FOR X=P-L1 TO P+L2
540 LET H=H+Y(X)
550 NEXT X
560 PRINT "AREA DEL POLONIC ="; H
570 FOR S=1 TO F
580 LET J(S)=R(S)*H
585 LET W=R(S)
590 PRINT "AREA PICO"; S; " = "; J(S), "R"; S; " = "; W
600 NEXT S
990 END

```



```

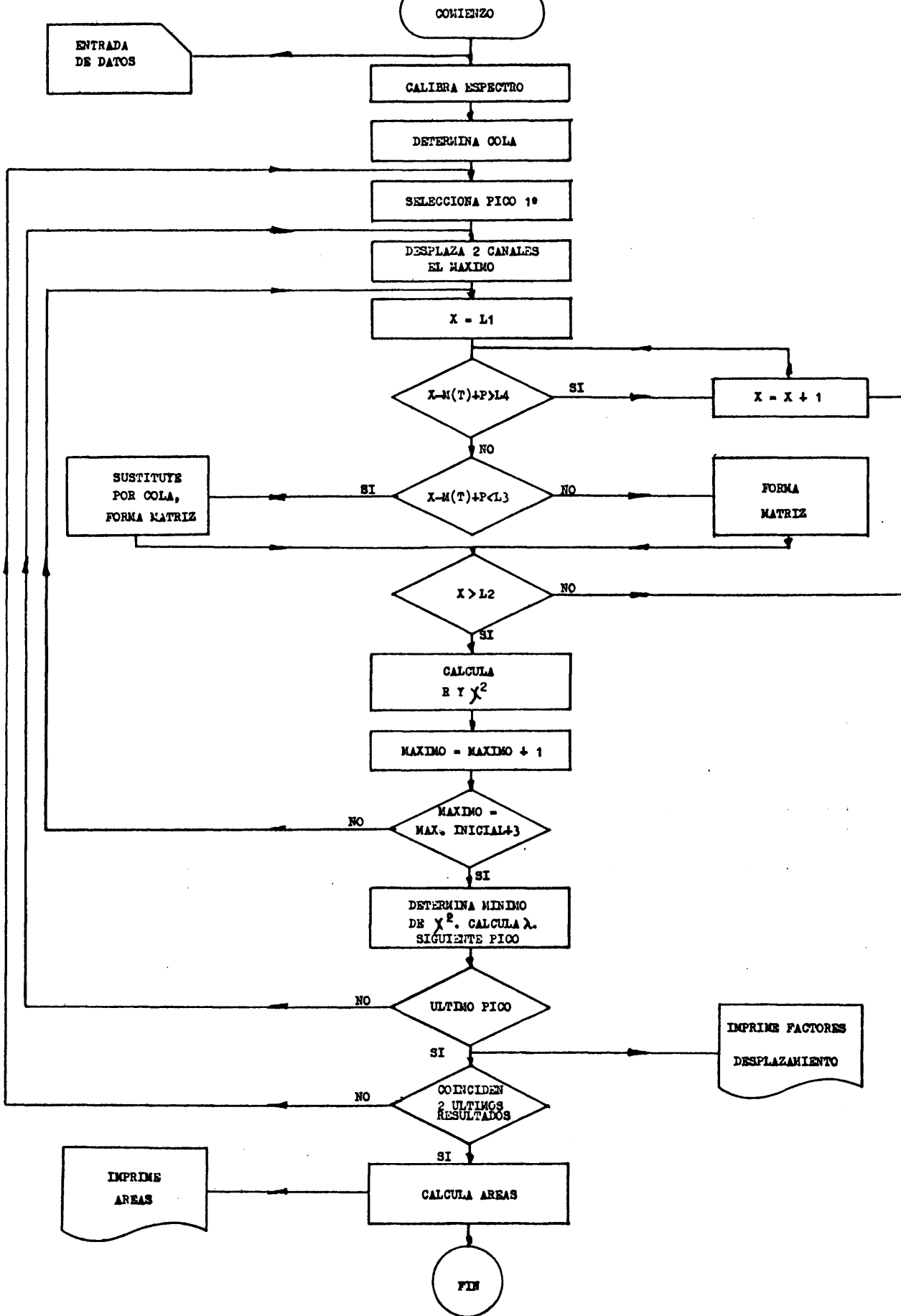
1000 REM DESCOMPOSICION DE ESPECTROS ALFA, HASTA 10 PICOS,
      CON PATRON INTERNO, POR MINIMOS CUADRADOS
1020 OPEN "FICHA" FOR INPUT AS FILE 1
1040 DIM Y(200)
1060 INPUT "NO. DE CANALES";N1
1080 INPUT#1,Y(X) FOR X=1 TO N1
1100 IF Y(1)>Y(2) THEN Y(1)=Y(2)
1120 INPUT "PATRON: ENERGIA EN KEV";E3
1140 INPUT "ID,NOS. CANALES MAXIMO E IZQ. Y DER.";P,L3,L4
1160 INPUT"NO. DE PICOS DE ENERGIA INFERIOR PATRON";F1
1180 INPUT"NO. DE PICOS DE ENERGIA SUPERIOR PATRON";F2:F=F1+F2
1200 INPUT "NO. CANAL MAXIMO Y ENERGIA PICO PRAL.";P1,E1
1220 D1=(E3-E1)/(P-P1):D2=E3-D1*P
1240 PRINT "ENERGIA DE LOS PICOS EN ORDEN CRECIENTE"
1260 FOR T=1 TO F
1280 INPUT M(T):M(T)=INT(((M(T)-D2)/D1)+.5)
1300 PRINT "CANAL";M(T)
1320 NEXT T
1340 INPUT "FRCCION DE CANAL DESPL.";L
1360 Y(X)=Y(X)+L*(Y(X-1)-Y(X)) FOR X=L4 TO L3 STEP -1
1380 IF F2>0 THEN 2960
1400 IF F1=0 GOTO 3100
1420 IF M(1)<=P-L3 THEN L3=P-M(1)+2
1440 L1=M(1)-(P-L3): L2=M(F1)+(L4-P)
1460 X1,X2,X3,X4,X5=0
1480 INPUT "NO. DE CANALES NO EXPONENCIALES";A4
1500 H=0
1520 H=H+Y(X) FOR X=L3 TO L4
1540 N5=P-L3-A4+1:A2=-0.11*D1*H/E3
1560 FOR X=L3 TOP-A4
1580 IF Y(X)+A2 <.001 THEN LET Y(X)=.001-A2
1600 X1=X1+X: X2=X2+X*2: X3=X3+LOG(Y(X)+A2)
1620 X4=X4+LOG(Y(X)+A2)*2: X5=X5+X*LOG(Y(X)+A2)
1640 NEXT X
1660 B1=(N5*X5-X1*X3)/(N5*X2-X1*2): B2=X3/N5-B1*X1/N5
1680 IF F1<>0 THEN 2920
1700 PRINT
1720 PRINT "EXPONENCIAL:Y+A=C*EXP(B*X), A=";A2;" B=";B1" C=";EXP(B2)
1740 W2=0:PRINT"RECTA DE CALIBRADO:PENDIENTE=";D1;"ORDENADA=";D2
1760 IF F1=0 GO TO 1800
1780 F=F1
1800 W1=1
1820 MAT A=ZER(F,F): MAT B=ZER(F)
1840 FOR X=L1 TO L2
1860 IF W2>=3 THEN 3080
1880 IF W2>0 THEN 2740
1900 FOR S=1 TO F
1920 FOR T=1 TO F
1940 IF X-M(T)+P<L3 AND X-M(S)+P<L3 THEN 2060
1960 IF X-M(T)+P>L4 THEN 2120
1980 IF X-M(S)+P>L4 THEN 2140
2000 IF X-M(T)+P<L3 THEN 2080
2020 IF X-M(S)+P<L3 THEN 2100
2040 A(S,T)=A(S,T)+W1*Y(X-M(T)+P)*Y(X-M(S)+P):GO TO2120
2060 A(S,T)=A(S,T)+W1*(EXP(B2+B1*(X-M(T)+P))-A2)*
      (EXP(B2+B1*(X-M(S)+P))-A2):GO TO 2120
2080 A(S,T)=A(S,T)+W1*(EXP(B2+B1*(X-M(T)+P))-A2)*Y(X-M(S)+P):
      GO TO 2120
2100 A(S,T)=A(S,T)+W1*(EXP(B2+B1*(X-M(S)+P))-A2)*Y(X-M(T)+P):
      GO TO 2140
2120 NEXT T
2140 NEXT S

```

```

2180 IF X-M(T)+P<L3 THEN 2240
2200 IF X-M(T)+P>L4 THEN 2260
2220 B(T)=B(T)+W1*Y(X-M(T)+P)*Y(X):GO TO 2260
2240 B(T)=B(T)+W1*Y(X)*(EXP(B2+B1*(X-M(T)+P))-A2)
2260 NEXT T
2280 NEXT X
2300 PRINT
2320 W2=W2+1:PRINT:PRINT"CICLO";W2:PRINT:S2=0
2340 MAT C=ZER(F,F): MAT R=ZER(F)
2360 MAT C=INV(A)
2380 MAT R=C*B
2400 PRINT "AREA DEL PATRON=";H
2420 FOR S=1 TO F
2440 J(S)=R(S)*H: W=R(S)
2460 PRINT "AREA PICO";S;"=";J(S),"R";S;"=";W
2480 NEXT S
2500 FOR X=L1 TO L2
2520 S3=-Y(X)
2540 FOR S=1 TO F
2560 IF X-M(S)+P>L4 THEN 2640
2580 IF X-M(S)+P<L3 THEN 2620
2600 S3=S3+R(S)*Y(X-M(S)+P):GO TO 2640
2620 S3=S3+R(S)*(EXP(B2+B1*(X-M(S)+P))-A2)
2640 NEXT S
2660 S2=S2+S3+2
2680 NEXT X
2700 PRINT:PRINT"DESVIACION=";SQR(S2/(L2-L1-F))
2710 IF S5<>0 THEN PRINT"DESVIACION CON PESOS=";SQR(S4/S5):S4,S5=0
2720 GO TO 1820
2740 W1=Y(X)
2760 FOR K=1 TO F
2780 IF X-M(K)+P > L4 THEN 2860
2800 IF X-M(K)+P<L3 THEN 2840
2820 W1=W1+R(K)*Y(X-M(K)+P): GO TO 2860
2840 W1=W1+R(K)*(EXP(B2+B1*(X-M(K)+P))-A2)
2860 NEXTK
2880 W1=1/W1:S4=S4+W1*((1/W1)-2*Y(X))+2:S5=S5+W1
2900 GO TO 1900
2920 FOR X=L1 TO L2
2925 Y(X)=Y(X)+A2-EXP(B2+B1*X)
2930 IF Y(X) < 0 THEN LET Y(X)=0
2935 NEXT X
2940 GO TO 1700
2960 INPUT"ENERGIA MEDIA PICOS DERECHA";E2
2980 H5=0
3000 H5=H5+Y(X) FOR X=L4 TO N1
3020 A5=0.11*H5*D1/E2:PRINT"COLA B.E.=";A5
3040 Y(X)=Y(X)-A5 FOR X=1 TO L4
3060 GO TO 1400
3080 IF L1>P OR F2=0 THEN 3220
3100 IF N1<M(F1+F2)+L4-P THEN L4=N1+P-M(F1+F2)
3120 L1=M(F1+1)-(P-L3): L2=M(F1+F2)+(L4-P)
3140 F=F2
3160 IF F1=0 GO TO 1460
3180 M(Q)=M(Q+F1) FOR Q=1 TO F2
3200 W2=0: GO TO 1800
3220 CLOSE 1
3240 STOP
3260 END

```



```
C DETERMINACION DE FO-239/240 CON PATRON INTERNO DE FO-210
C ENTRADA DE DATOS
COMMON /ALFA/A(11,11),R(11),R(11)
COMMON /BETA/Y(400),YMOD(400),M(11)
COMMON /GAMMA/D1,D2,D3,L3
DIMENSION U(11),XL(11),MM(11),G(11),IP(11)
```

```

READ(5,1) N, NPICO
1 FORMAT (2I5)
NN=N/10
DO 300 I=1,NN
READ(5,2) INUTIL,(IY(II),II=1,10)
2 FORMAT( 14,10I7)
IJ=10*(I-1)
DO 300 J=1,10
Y(IJ+J)=FLOAT(IY(J))
300 CONTINUE
READ(5,3) IP,L3,L4,L1,L2
3 FORMAT (5I5)
READ(5,5)(G(1),IP1(I),I=1,NPICO)
5 FORMAT ( F7.1, I5)
WRITE(6,20)
20 FORMAT(1H1,47HDETERMINACION DE PU239/240 CON PATRON DE PU-210,///)
YI1=0.
YI2=0.

```

C

C DETERMINACION DE LOS PICOS DEL ESPECTRO

```

PP=1
PICO=FLOAT(IP)
PICO2=PICO*PICO
ENRGIA=5304.5
ENPICO=PICO*ENRGIA
DO 310 I=1,NPICO
IF (IP1(I).EQ.0) GOTO 310
XPICO=FLOAT(IP1(I))
ENPICO=ENPICO+G(I)*XPICO
PICO2=PICO2+XPICO*XPICO
PICO=PICO+XPICO
ENRGIA=ENRGIA+G(I)
PP=PP+1
310 CONTINUE
D1=(PP*ENPICO-PICO*ENRGIA)/(PP*PICO2-PICO*PICO)
D2=(ENRGIA-D1*PICO)/PP
DO 100 I=1,NPICO
M(I)=IFIX(((G(I)-D2)/D1)+0.5)
WRITE(6,6)I,M(I)
6 FORMAT(1H ,10HCANAL PICO , I2,1H=, I5)
100 CONTINUE

```

C

C DETERMINACION PENDIENTE COLA PATRON

```

D3=0.
L31=L3-2
L32=L3+2
DO 400 I=L31,L32
D3=D3+Y(I)
400 CONTINUE
D3=D3/(5.*(D1*FLOAT(L3)+D2))

```

C

```

U1=0.
DO 101 I=L1,L2
101 U1=U1+Y(I)

```

C

C DETERMINACION FINA DE LOS PICOS DEL ESPECTRO

```

140 DO 120 I=1,NPICO
120 MM(I)=M(I)
DO 102 IFF=1,NPICO
DO 104 LL=1,7
L=LL-4
DO 105 IX=L3,L4

```

```

105 YMOD(IX)=Y(IX-L)
CALL BORRAR(NPICO)
DO 106 IX=L1,L2
DO 108 IS=1,NPICO
IF((IX-M(IS)+IP).GT.L4) GOTO 108
CALL PATRON(LL,IFF,IS,IX,IP,YI1)
DO 107 IT=1,NPICO
IF(IT.GT.IS) GOTO 107
IF((IX-M(IT)+IP).GT.L4) GOTO 107
CALL PATRON(LL,IFF,IT,IX,IP,YI2)
A(IS,IT)=A(IS,IT)+YI1*YI2
107 CONTINUE
B(IS)=B(IS)+YI1*Y(IX)
108 CONTINUE
106 CONTINUE
DO 109 IS=1,NPICO
DO 109 IT=1,NPICO
IF(IT.GT.IS) A(IS,IT)=A(IT,IS)
109 CONTINUE
C RESOLUCION DEL SISTEMA
CALL SISTE(NPICO)
V=0.
DO 110 IT=1,NPICO
U(IT)=0.
DO 111 IX=L1,L2
IF((IX-M(IT)+IP).GT.L4) GOTO 111
CALL PATRON(LL,IFF,IT,IX,IP,YI2)
U(IT)=U(IT)+YI2*R(IT)
111 CONTINUE
V=V+U(IT)
110 CONTINUE
Q(LL)=((V-U1)/U1)**2
104 CONTINUE
DO 112 J=1,3
Q1=0.
Q2=0.
DO 113 K1=1,7
XK=FLOAT(K1-1)
IF(J.EQ.1) GOTO 114
IF(J.EQ.2) GOTO 115
XQ=1.-XK+XK*(XK-1.)/5.
GOTO 116
115 XQ=1.-XK/3.
GOTO 116
114 XQ=1.
116 Q1=Q1+XQ*Q(K1)
Q2=Q1+XQ*XQ
113 CONTINUE
U(J)=Q1/Q2
112 CONTINUE
B1=-2.*(U(2)/6.+3.*U(3)/5.)
C1=U(3)/5.
XL(IFF)=-0.5*B1/C1-3.
L5=FIX(XL(IFF))
M(IFF)=M(IFF)+L5
XL(IFF)=XL(IFF)-FLOAT(L5)
WRITE(6,10)IFF,XL(IFF),IFF,M(IFF)
10 FORMAT(1H0,2HL(, I2,2H)=, F8.6,5X,2HM(, I2,2H)=, I5)
102 CONTINUE
DO 130 I=1,NPICO
IF(M(I)-MM(I))140,130,140
130 CONTINUE

```

C CALCULO DE LAS AREAS DE LOS PICOS

```

CALL BURRAR(NPICO)
DO 200 IX=L1,L2
ARG=1.
DO 202 IS=1, NPICO
ISS=IX-M(IS)+IP
IF((ISS+1).GT.L4) GOTO 202
IF((ISS-1).LT.L3) GOTO 250
X1=SIGN(ARG,XL(IS))
IX1=-IFIX(X1)
Y1=Y(ISS)+ABS(XL(IS))*(Y(ISS+IX1)-Y(ISS))
GOTO 251
250 Y1=D3*(D1*(FLOAT(ISS)-XL(IS))+D2)
IF (Y1.LT.0.) GOTO 202
251 DO 201 IT=1, NPICO
IF(IT.GT.IS) GOTO 201
ITT=IX-M(IT)+IP
IF((ITT+1).GT.L4) GOTO 201
IF((ITT-1).LT.L3) GOTO 260
X1=SIGN(ARG,XL(IT))
IX1=-IFIX(X1)
Y2=Y(ITT)+ABS(XL(IT))*(Y(ITT+IX1)-Y(ITT))
GOTO 261
260 Y2=D3*(D1*(FLOAT(ITT)-XL(IT))+D2)
IF (Y2.LT.0.) GOTO 201
261 A(IS,IT)=A(IS,IT)+Y1*Y2
201 CONTINUE
B(IS)=B(IS)+Y1*Y(IX)
202 CONTINUE
200 CONTINUE
DO 203 IS=1, NPICO
DO 203 IT=1, NPICO
IF(IT.GT.IS) A(IS,IT)=A(IT,IS)
203 CONTINUE
CALL SISTE(NPICO)
H=0.
DO 204 IX=L3,L4
204 H=H+Y(IX)
WRITE(6,11) H
11 FORMAT(1H0,16HAREA DEL PO-210=, F10.2)
DO 205 IS=1, NPICO
U(IS)=R(IS)*H
WRITE(6,12) IS,U(IS),IS,R(IS)
12 FORMAT(1H ,9HAREA PICO, I3,1H=, F10.2,10X,1HR, I3,1H=, F10.6)
205 CONTINUE
COMPRO=(U(1)+U(3)+U(4))/(U(2)+U(5))
COMPRO=COMPRO*24390./6580.
COMPRO=100./(COMPRO+1.)
WRITE(6,13) COMPRO
13 FORMAT(1H0,12HCOMPROBACION,5X, F10.4)
STOP
END

```

COMPILATION: NO DIAGNOSTICS.

```

SUBROUTINE PATRON(I0,I1,I2,I3,I4,X)
COMMON /BETA/Y(400),YMOD(400),M(11)
COMMON /GAMMA/D1,D2,D3,L3
I=I3-M(I2)+I4
IF(I.LT.L3) GOTO 30
IF(I1-I2)10,20,10
10 X=Y(I)
RETURN
20 X=YMOD(I)
RETURN
30 IF((I1-I2).EQ.0) I=1-(I0-4)
X=D3*(D1*FLOAT(I)+D2)
IF (X.LT.0.) X=0.
RETURN
END

```

COMPILATION: NO DIAGNOSTICS.

```

SUBROUTINE BORRAR(N)
C BORRA MATRICES A Y B
COMMON /ALFA/A(11,11),B(11),R(11)
DO 500 I=1,N
B(I)=0.
DO 500 J=1,N
A(I,J)=0.
500 CONTINUE
RETURN
END

```

COMPILATION: NO DIAGNOSTICS.

```

COMMON /A(11),/B(11),/C(11),/D(11),/L(11),/M(11)
DOUBLE PRECISION MAT(121)
M=0
DO 323 I=1,N
DO 324 J=1,N
M=M+1
MAT(M)=DBLE(A(I,J))
324 CONTINUE
323 CONTINUE
CALL MINV(MAT,N,D)
K=N**2
DO 325 M=1,K
I=(M-1)/N+1
J=M-N*(I-1)
A(I,J)=SINGL(MAT(M))
325 CONTINUE
DO 7 I=1,N
R(I)=0.
DO 7 J=1,N
R(I)=A(I,J)*B(J)+R(I)
7 CONTINUE
RETURN
END

```

COMPILATION: NO DIAGNOSTICS.

```

SUBROUTINE MINV(A,N,D)
C **
C ** DESCRIPCION DE PARAMETROS
C ** A- IMPUT MATRIZ,DESTRUIDA EN LA COMPUTACION Y REEMPLAZADA
C ** POR LA INVERSA
C ** N- ORDEN DE LA MATRIZ A
C ** D-RESULTANTE DEL DETERMINANTE
C ** L- VECTOR DE LONGITUD N
C ** M- VECTOR DE LONGITUD N
C **
DOUBLE PRECISION A,D,BIGA,HOLD
DIMENSION A( 1),L(11),M(11)
D=1.0
NK=-N
DO 80 K=1,N
NK=NK+N
L(K)=K
M(K)=K
KK=NK+K
BIGA=A(KK)
DO 20 J=K,N
IZ=N*(J-1)
DO 20 I=K,N
IJ=IZ+1
10 IF(DABS(BIGA)-DABS(A(IJ)))15,20,20
15 BIGA=A(IJ)
L(K)=I
M(K)=J
20 CONTINUE
C **
C ** INTERCAMBIO DE FILAS
C **
J=L(K)
IF(J-K) 35,35,25

```

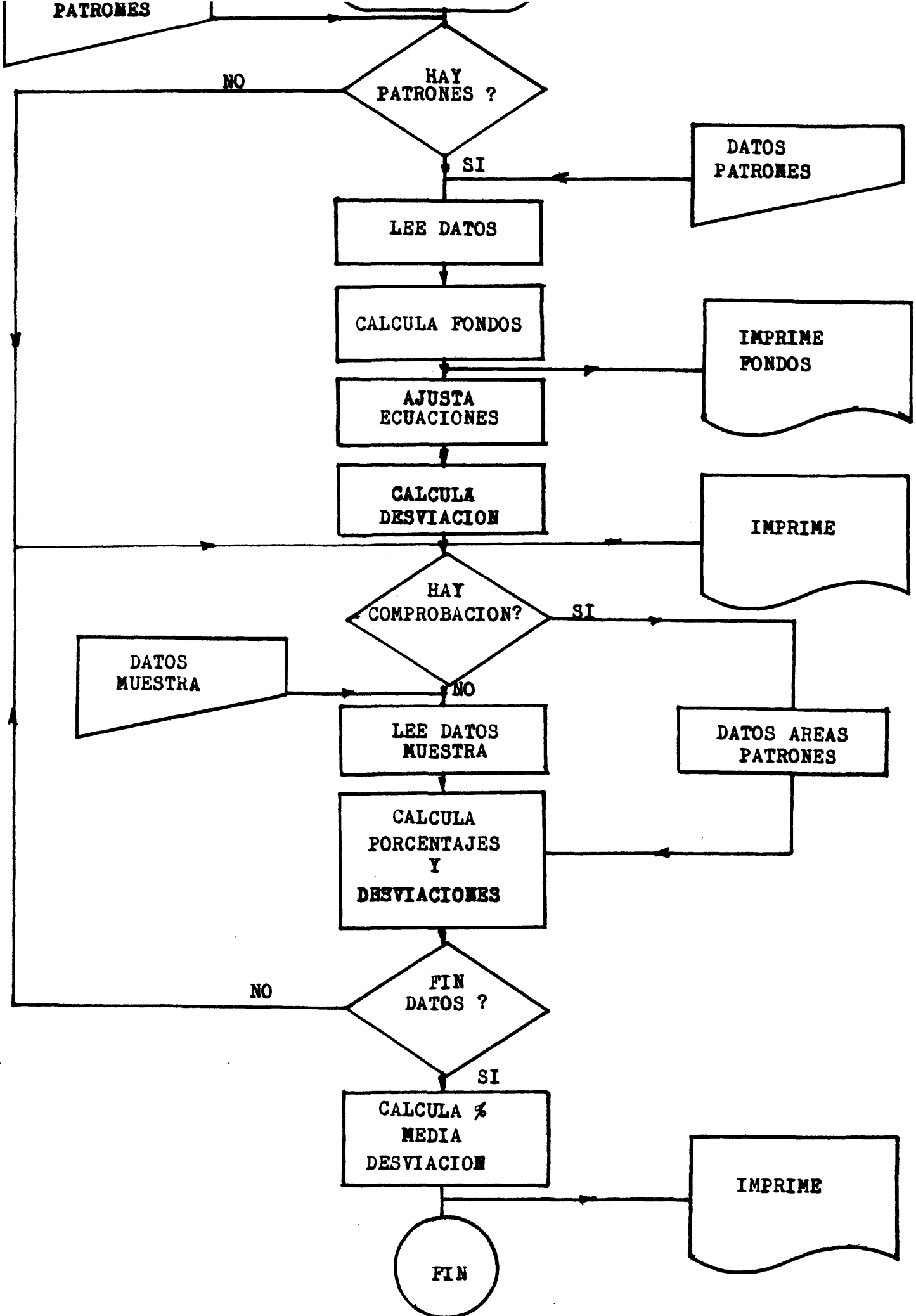
```

25 KI=K-N
   DO 30 I=1,N
   KI=KI+N
   HOLD=-A(KI)
   JI=KI-K+J
   A(KI)=A(JI)
30 A(JI)=HOLD
C **
C ** INTERCAMBIO DE COLUMNAS
35 I=M(K)
   IF(I-K) 45,45,38
38 JP=N*(I-1)
   DO 40 J=1,N
   JK=NK+J
   JI=JP+J
   HOLD=-A(JK)
   A(JK)=A(JI)
40 A(JI)=HOLD
C **
C ** DIVIDE COLUMNA POR MENOS PIVOT (EL VALOR DE PIVOT ESTA CONTENIDO
C ** EN BIGA)
45 IF(BIGA) 48,46,48
46 D=0.0
   RETURN
48 DO 55 I=1,N
   IF(I-K) 50,55,50
50 IK=NK+I
   A(IK)=A(IK)/(-BIGA)
55 CONTINUE
C **
C ** REDUCE MATRIZ
C ** DO 65 I=1,N
   IK=NK+1
   IJ=I-N
   DO 65 J=1,N
   IJ=IJ+N
   IF(I-K) 60,65,60
60 IF(J-K) 62,65,62
62 KJ=IJ-1+K
   A(IJ)=A(IK)*A(KJ)+A(IJ)
65 CONTINUE
C **
C ** DIVIDE FILA POR PIVOT
C **
   KJ=K-N
   DO 75 J=1,N
   KJ=KJ+N
   IF(J-K) 70,75,70
70 A(KJ)=A(KJ)/BIGA
75 CONTINUE
C **
C ** PRODUCTO DE PIVOTS
C **
   D=D*BIGA
C **
C ** REPLAZA PIVOT POR EL INVERSO
C **
   A(KK)=1.0/BIGA
80 CONTINUE
C **
C ** FINAL
C **
   K=N

```

```
100 K=K-1
    IF(K) 150,150,105
105 I=L(K)
    IF(I-K) 120,120,108
108 JQ=N*(K-1)
    JR=N*(I-1)
    DO 110 J=1,N
        JK=JQ+J
        HOLD=A(JK)
        JI=JR+J
        A(JK)=-A(JI)
110 A(JI)=HOLD
120 J=M(K)
    IF(J-K) 100,100,125
125 KI=K-N
    DO 130 I=1,N
        KI=KI+I
        HOLD=A(KI)
        JI=KI-K+J
        A(KI)=-A(JI)
130 A(JI)=HOLD
    GO TO 100
150 RETURN
    END
```

COMPILATION: NO DIAGNOSTICS.



PATRONES

HAY PATRONES ?

NO

SI

DATOS PATRONES

LEE DATOS

CALCULA FONDOS

IMPRIME FONDOS

AJUSTA ECUACIONES

CALCULA DESVIACION

IMPRIME

HAY COMPROBACION?

SI

DATOS MUESTRA

NO

LEE DATOS MUESTRA

DATOS AREAS PATRONES

CALCULA PORCENTAJES Y DESVIACIONES

FIN DATOS ?

NO

SI

CALCULA % MEDIA DESVIACION

IMPRIME

FIN

```

1000 REM "DETERMINACION ISOTOPICA DE GRANIO CON PATRONES (4 PICOS)
      AJUSTE DE LAS CURVAS DE CALIBRACION POR M.C. CON PESOS"
1020 DIM A8(25),A5(25),A4(25),A6(25)
1040 DIM Q4(25),F5(25),F6(25),F8(25)
1060 DIM W5(25),W6(25),W8(25)
1080 J,B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7,B8,B9,B0,D4,D5,D6,D7,D8,D9,D0,E0=0
1100 W5,W6,W8,T5,T6,T8,Q5,Q6,Q8=0
1120 INPUT "NO. DE PATRONES";A:PRINT
1140 IF A=0 GO TO 3060
1160 INPUT "COMPROBACION";XS
1180 J=J+1
1200 IF J<=A THEN PRINT TAB(10)"PATRON";J ELSE GO TO 1720
1220 INPUT"COMPOSICION EN % U-238=";P8
1240 INPUT"COMPOSICION EN % U-235=";P5
1260 INPUT"COMPOSICION EN % U-236=";P6
1280 INPUT"COMPOSICION EN % U-234=";P4
1300 INPUT"AREA U-238=";A8(J)
1320 INPUT"AREA U-235=";A5(J)
1340 INPUT"AREA U-236=";A6(J)
1360 INPUT"AREA U-234=";A4(J)
1380 F5(J)=A5(J)-2.873E-4*A4(J)*P5/P4
1400 F6(J)=A6(J)-1.033E-2*A4(J)*P6/P4
1420 F8(J)=A8(J)-5.477E-5*A4(J)*P8/P4
1440 W5(J)=1/(A5(J)+(2.873E-4*P5/P4)+2*A4(J)*(1+2E-4*A4(J)))
1460 W6(J)=1/(A6(J)+(1.033E-2*P6/P4)+2*A4(J)*(1+2E-4*A4(J)))
1480 W8(J)=1/(A8(J)+(5.477E-5*P8/P4)+2*A4(J)*(1+2E-4*A4(J)))
1500 B1=B1+W5(J)*F5(J)*A4(J);B2=B2+W5(J)*A4(J)+2
1520 B3=B3+W5(J)*F5(J)+2;B4=B4+W6(J)*F6(J)*A5(J)
1540 B5=B5+W6(J)*A4(J)+2;B6=B6+W6(J)*F6(J)*A4(J)
1560 B7=B7+W6(J)*A4(J)*A5(J);B8=B8+W6(J)*A5(J)+2
1580 B9=B9+W6(J)*F6(J)+2;D4=D4+W8(J)*F8(J)*A5(J)
1600 D5=D5+W8(J)*A4(J)+2;D6=D6+W8(J)*F8(J)*A4(J)
1620 D7=D7+W8(J)*A4(J)*A5(J);D8=D8+W8(J)*A5(J)+2
1640 D9=D9+W8(J)*F8(J)+2;D0=D0+W5(J)*A6(J)*F5(J)
1660 B0=B0+W5(J)*A6(J)+2;E0=E0+W5(J)*A6(J)*A4(J)
1680 W5=W5+W5(J);W6=W6+W6(J);W8=W8+W8(J)
1700 GO TO 1180
1720 K1=(B1*B0-D0*E0)/(B2*B0-E0+2);K6=(D0*B2-B1*E0)/(B2*B0-E0+2)
1740 K3=(D8*D6-D7*D4)/(D8*D5-D7+2);K4=(B4*B5-B6*B7)/(B8*B5-B7+2)
1760 K2=(D4*D5-D6*D7)/(D8*D5-D7+2);K5=(B8*B6-B7*B4)/(B8*B5-B7+2)
1780 PRINT:PRINT
1800 PRINT TAB(20)"AJUSTE FONDO U-235"
1820 PRINT "K1=";K1;"K6=";K6
1840 PRINT
1860 PRINT TAB(20)"AJUSTE FONDO U-238"
1880 PRINT
1900 PRINT "K2=";K2;"K3=";K3
1920 PRINT
1940 PRINT TAB(20)"AJUSTE FONDO U-236"
1960 PRINT "K4=";K4;"K5=";K5
1980 PRINT
2000 PRINT"F U-235","F U-235 CAL","DESVIACION"
2020 PRINT F5(L),K1*A4(L)+K6*A6(L),F5(L)-K1*A4(L)-K6*A6(L) FOR L=1 TO A
2040 PRINT
2060 PRINT"F U-238","F U-238 CAL","DESVIACION"
2080 PRINT F8(L),K2*A5(L)+K3*A4(L),F8(L)-K2*A5(L)-K3*A4(L) FOR L=1 TO A
2100 PRINT
2120 PRINT"F U-236","F U-236 CAL","DESVIACION"

```

```

2160 FOR L=1 TO A
2180 Q5=Q5+W5(L)*F5(L):Q6=Q6+W6(L)*F6(L):Q8=Q8+W8(L)*F8(L)
2200 T5=T5+(F5(L)-K1*A4(L)-K6*A6(L))*2:T6=T6+(F6(L)-K4*A5(L)-K5*A4(L))*2
2220 T8=T8+(F8(L)-K2*A5(L)-K3*A4(L))*2
2240 NEXT L
2260 T5=W5*SQR(T5/((Q5*2)*(A-2))):T6=W6*SQR(T6/((Q6*2)*(A-2)))
2280 T8=W8*SQR(T8/((Q8*2)*(A-2))):PRINT
2300 PRINT "S5R=";T5;"S6R=";T6;"S8R=";T8
2320 PRINT:J1=0
2340 IF X5="SI" GO TO 2960
2360 J1=J1+1:J2=J2+1
2380 PRINT TAB(10)"MUESTRA";J1
2400 INPUT "AREA U-238=";A8
2420 INPUT "AREA U-235=";A5
2440 INPUT "AREA U-236=";A6
2460 INPUT "AREA U-234=";A4
2480 PRINT
2500 U=2.873E-4*A4/(A5-K1*A4-K6*A6)
2520 W=5.477E-5*A4/(A8-K2*A5-K3*A4)
2540 V=1.033E-2*A4/(A6-K4*A5-K5*A4)
2560 P4=100/(1+(1/U)+(1/V)+(1/W)):P5=P4/U:P6=P4/V:P8=P4/W
2580 PRINT "%U-234/%U-235=";U
2600 PRINT "%U-234/%U-236=";V
2620 PRINT "%U-234/%U-238=";W
2640 PRINT:PRINT
2660 I1=SQR(A8+(T8*(K2*A5+K3*A4))*2)*P8/(A8-K2*A5-K3*A8)
2680 I2=SQR(A5+(T5*(K1*A4+K6*A6))*2)*P5/(A5-K1*A4-K6*A6)
2700 I3=SQR(A6+(T6*(K4*A5+K5*A4))*2)*P6/(A6-K4*A5-K5*A4)
2720 I4=SQR(A4)*P4/A4
2740 PRINT "PORCENTAJE U-238=";P8,"          DESVIACION=";I1
2760 PRINT "PORCENTAJE U-235=";P5,"          DESVIACION=";I2
2780 PRINT "PORCENTAJE U-236=";P6,"          DESVIACION=";I3
2800 PRINT "PORCENTAJE U-234=";P4,"          DESVIACION=";I4
2820 PRINT:PRINT TAB(25)"***000***"
2840 IF X5="SI" GO TO 3020
2860 X1=X1+P8:X2=X2+P8*2:X3=X3+P5:X4=X4+P5*2
2880 X5=X5+P6:X6=X6+P6*2:X7=X7+P4:X8=X8+P4*2
2900 IF J2=N2 GO TO 3200
2920 PRINT
2940 GO TO 2360
2960 FOR L=1 TO A
2980 A8=A8(L):A5=A5(L):A6=A6(L):A4=A4(L)
3000 GO TO 2480
3020 NEXT L
3040 X5="NO": GO TO 3100
3060 INPUT "K1,K6,K2,K3,K4,K5" K1,K6,K2,K3,K4,K5
3080 INPUT "S5,S6,S8" T5,T6,T8
3100 INPUT "NO. DE MUESTRAS IGUALES";N2
3120 X1,X2,X3,X4,X5,X6,X7,X8=0
3160 J1,J2=0
3180 GO TO 2360
3200 M8=X1/N2:M5=X3/N2:M6=X5/N2:M4=X7/N2
3220 D8=SQR((X2-X1*2/N2)/(N2-1)):D5=SQR((X4-X3*2/N2)/(N2-1))
3240 D6=SQR((X6-X5*2/N2)/(N2-1)):D4=SQR((X8-X7*2/N2)/(N2-1))
3260 PRINT
3280 PRINT "      % MEDIO","DESVIACION","DESV. MEDIA"
3300 PRINT"U-238";M8,D8,D8/SQR(N2)
3320 PRINT"U-235";M5,D5,D5/SQR(N2)
3340 PRINT"U-236";M6,D6,D6/SQR(N2)
3360 PRINT"U-234";M4,D4,D4/SQR(N2)
3380 J2=0:GO TO 3100
3400 END

```

READY

2.- APENDICE II

Dedución de las expresiones para obtener los contenidos, en átomos por ciento, de ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{238}Pu y ^{241}Am en una muestra de actividad conocida.-

$$R_1 = \frac{\text{Area pico}(^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu})}{\text{Area pico}(^{238}\text{Pu} + ^{241}\text{Am})}, \text{ En espectro muestra original.}$$

$$R_2 = \frac{\text{Area pico}(^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu})}{\text{Area pico}(^{238}\text{Pu})}, \text{ En muestra de la que se ha eliminado el } ^{241}\text{Am} \text{ - por cambio iónico.}$$

Por comodidad se normaliza a 100, en ambos espectros, el area del pico $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$. De donde :

$$\text{Area pico}(^{238}\text{Pu}) = \frac{100}{R_2}$$

$$\text{Area pico}(^{241}\text{Am}) = 100(1/R_1 - 1/R_2) = 100 \cdot \frac{R_2 - R_1}{R_1 \cdot R_2}$$

A_c = Actividad de la muestra en d.p.m.

$$\bar{A}_c = \frac{A_c}{MPu}, \text{ actividad de la muestra por átomo gramo de Pu}$$

$$^{241}\text{Am} = 100 \cdot \frac{(R_1 + 1)}{R_1}$$

Se define un factor de eficiencia $E = \frac{A_t}{A_c} = \frac{100(R_1 + 1)}{A_c R_1}$

con el que se puede calcular la actividad absoluta debida ex
clusivamente al ^{241}Am

$$A_c (^{241}\text{Am}) = \frac{\text{Area pico } (^{241}\text{Am})}{E} = \frac{100 (R_2 - R_1)}{E \cdot R_1 \cdot R_2} = \frac{A_c (R_2 - R_1)}{R_2 (R_1 + 1)}$$

Llamando $AE(^{241}\text{Am})$ a la actividad del ^{241}Am por átomo -
gramo, la masa del ^{241}Am , en átomos gramo, en la muestra -
sería :

$$M (^{241}\text{Am}) = \frac{A_c (R_2 - R_1)}{R_2 (R_1 + 1) \cdot AE(\text{Am-241})}$$

El peso total , en átomos gramo, de la muestra es :

$$M = M(\text{Pu}) + M(^{241}\text{Am})$$

y de aquí que el porcentaje, en átomos por ciento, sería :

$$P_{\text{Am-241}} = \frac{100M(^{241}\text{Am})}{M(\text{Pu}) + M(^{241}\text{Am})} = \frac{100 A_c (R_2 - R_1)}{M(\text{Pu}) R_2 (R_1 + 1) AE(\text{Am-241}) + A_c (R_2 - R_1)}$$

$$\text{y como } \bar{A}_c = \frac{A_c}{M(\text{Pu})}$$

$$P_{Am-241} = \frac{100\bar{A}_c (R_2 - R_1)}{R_2(R_1+1)AE(Am-241) + \bar{A}_c(R_2-R_1)} \quad (5.3)$$

Igualmente para calcular el P_{Pu-238}:

$$A_c(^{238}\text{Pu}) = \frac{\text{Area pico } (^{238}\text{Pu})}{E} = \frac{A_c R_1}{R_2(R_1 + 1)}$$

$$M(^{238}\text{Pu}) = \frac{A_c R_1}{R_2(R_1 + 1) \cdot AE(\text{Pu-238})}$$

así que :

$$P_{Pu-238} = \frac{100\bar{A}_c R_1}{R_2(R_1+1)AE(\text{Pu-238}) + \bar{A}_c(R_2-R_1) \cdot AE(\text{Pu-238})/AE(Am-241)} \quad (5.2)$$

Se puede evitar la medida de la actividad absoluta de la muestra agregando a la solución problema de plutonio una cantidad exáctamente conocida de ^{238}Pu patrón y realizando un tercer espectro de esta nueva muestra.

Si I es el número de desintegraciones de ^{238}Pu equivalentes a la concentración del mismo agregadas a la muestra por mi litro de solución original y

$$R_3 = \frac{\text{Area pico } (^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu})}{\text{Area pico } (^{238}\text{Pu} + ^{241}\text{Am})} \quad , \text{ en la nueva muestra; norma}$$

lizando a 100 el area del pico ($^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$) se tendrá que el area del pico ($^{238}\text{Pu} + ^{241}\text{Am}$) = $100/R_3$

Los impulsos registrados en esta espectro debidos exclusivamente al Pu-238 patrón añadido, serán:

$$I_1 = \frac{100}{R_3} - \frac{100}{R_1} = 100 \cdot \frac{(R_1 - R_3)}{R_1 R_3}$$

y, por lo tanto, el factor de eficiencia, será ahora:

$$E = \frac{I_1}{I} = \frac{100(R_1 - R_3)}{I \cdot R_1 R_3}$$

con lo que la actividad especifica del plutonio problema, en d.p.m. y átomo gramo será:

$$\bar{A}_o = \frac{A_t}{C \cdot E} = \frac{I R_3 (R_1 + 1)}{C (R_1 - R_3)} \quad (5. 6)$$

donde C es la concentración de plutonio, en átomos gramo por mililitro de solución.

Sustituyendo ahora este valor en (5. 2) y (5. 3) se obtiene:

$$PPu-238 = \frac{100 I R_1 R_3}{C R_2 (R_1 - R_3) AE(Pu-238) + I R_3 (R_2 - R_1) AE(Pu-238) / AE(Am-241)}$$

$$P_{\text{Am-241}} = \frac{100IR_3(R_2-R_1)}{CR_2(R_1-R_3)AE(\text{Am-241}) + IR_3(R_2-R_1)} \quad (5. 8)$$

IX.- CONCLUSIONES.

IX.- CONCLUSIONES.

1.- De todo lo expuesto se puede sacar como conclusión fundamental, que la espectrometría alfa con semiconductores se presenta como una técnica interesante tanto para el análisis cualitativo como cuantitativo de nucleidos emisores alfa o de nucleidos radiactivos cuyos descendientes sean emisores alfa.

2.- El análisis cualitativo es inmediato, calibrado previamente el espectrómetro en energías, bien con una fuente patrón de líneas con energías conocidas, bien con un generador de impulsos a contactos de mercurio, a su vez calibrado; siempre y cuando la resolución del espectrómetro utilizado sea suficiente para separar las líneas objeto de análisis.

3.- El análisis cuantitativo lleva implícito determinar las áreas de los picos que representan en el espectro la línea o líneas alfa de cada nucleido a analizar. Las concentraciones de los mismos son una función lineal de las áreas respectivas.

4.- Si las líneas alfa están bien resueltas, la integración es inmediata por simple suma de los impulsos acumulados en cada canal de los que forman el pico, tomando como límites

relativos con respecto al máximo, los mismos para todos. De esta forma solo se comete un error, que puede ser pequeño, debido a las colas de baja energía pertenecientes a los picos de energía superior.

5.- Si las líneas no están bien resueltas, se puede realizar la integración admitiendo que todas las líneas alfa monoenergéticas de un espectro realizado con semiconductores son semejantes, es decir, tienen la misma anchura medida a alturas proporcionales a las de cada una de ellas. Esta hipótesis no es rigurosamente exacta, pero la experiencia demuestra que puede aceptarse, sobre todo para líneas de energías no muy diferentes. De esta forma las áreas de los picos pueden calcularse por comparación con la de una línea aislada (no interferida) contenida en el mismo espectro.

5.1.- Una línea aislada en un espectro se consigue incorporando a la fuente a medir un nucleido que emita partícula - alfa monocinéticas de energía suficientemente diferente de las de los demás picos del espectro (generalmente Po-210) - que estará en las mismas condiciones experimentales que los otros nucleidos que integran la fuente y que servirá de pico patrón, base de comparación de los otros.

5.2.- La ecuación analítica de una línea alfa es muy complicada y difícil de determinar, por los muchos factores que -

intervienen, pero parte de ella puede ser ajustada a una ecuación empírica del tipo $Y = A + Be^{Cx}$. En donde la constante A es fácil de hallar teniendo en cuenta que en los espectros alfa realizados con detectores de barrera de silicio cuya ventana es una finísima película de oro, la cola de baja energía comprendida entre las energías relativas 0 y 0,8 es prácticamente constante e igual al 10% de las detectadas y esto para cualquier tipo de fuente espectrométrica. Conocida esta constante, un ajuste por mínimos cuadrados de la parte de la línea comprendida entre 0,8 y 0,985 de energías relativas, permite determinar las constantes B y C .

5.3.- Una vez determinada en su totalidad la forma de línea monocinética correspondiente al patrón interno, se compara con las demás líneas que integran el espectro complejo a descomponer, lo que se puede realizar resolviendo el sistema de ecuaciones que resulta de hacer mínima la expresión:

$$\sum_n \left(\sum_i R_i Y_x - a_i - Y_x \right)^2$$

con respecto a las R_i , o relaciones entre el área de cada uno de los picos y la del pico patrón.

Un ajuste más adecuado se consigue ponderando la expresión anterior:

$$\sum_n W_x \left(\sum_i R_i Y_{x-ai} - Y_x \right)^2$$

en donde el peso estadístico W_x se toma como el inverso de la varianza calculada de las magnitudes encerradas en el paréntesis.

5.4.- Dado que los espectros obtenidos en un analizador de impulsos multicanal son histogramas y no líneas continuas, los picos, si no coinciden sus respectivas energías en posiciones idénticas de los canales de los máximos (cosa extremadamente improbable), aparentemente no presentarán la misma forma y los ajustes descritos en el párrafo anterior arrastrarán este error. Para subsanarlo se han estudiado tres posibilidades diferentes :

5.4.1.- Resolución de un sistema de tantas ecuaciones como picos a descomponer tenga el espectro, cuyas incógnitas son igualmente las R_i , pero comparando ahora áreas completas en lugar de contenidos de canal uno a uno. Este ajuste no es, por lo tanto, de mínimos cuadrados y los resultados, salvo en el caso en que las líneas están suficientemente resueltas, ha proporcionado resultados menos precisos que el método anterior.

5.4.2.- Resolución del sistema de ecuaciones en R_i obtenido haciendo mínima la expresión :

$$\sum_n \left(\sum_i R_i Y_{x-ai} - Y_x \right)^2$$

o mejor :

$$\sum_n W_x \left(\sum_i R_i Y'_{x-ai} - Y_x \right)^2$$

en la que las Y'_{x-ai} son los contenidos de los canales que -
integrarían el patrón si tuviera la misma posición relativa
independientemente respecto a cada uno de los picos que pue
den obtenerse mediante la expresión :

$$Y'_{x-ai} = Y_{x-ai} + \lambda_i (Y_{x-ai-1} - Y_{x-ai})$$

en donde las λ_i son las fracciones de canal que se debe -
desplazar el pico patrón al ajustarlo a cada pico. El cálculo
lo de cada λ_i se hace por iteración hasta conseguir un -
 χ^2 mínimo.

El procedimiento da buenos resultados pero el cálculo
es enormemente largo y es necesario disponer de un computa-
dor de gran capacidad de memoria y rapidez.

5.3.3.- Resolución del sistema de ecuaciones en R_i que se -
obtiene haciendo mínima la expresión :

$$\sum_n \left(\sum_i R_i Y'_{x-ai} - Y_x \right)^2$$

o más adecuadamente

$$\sum_n W_x \left(\sum_i R_i Y_{x-ai}^i - Y_x \right)^2$$

en la que Y_{x-ai}^i se obtiene de la misma forma que en el caso anterior por :

$$Y_x^i = Y_x + \lambda (Y_{x-1} - Y_x)$$

pero ahora los canales que integran el pico patrón se desplazan la fracción λ al compararlo con todos los picos, con lo que esta fracción no tiene el mismo significado que las definidas anteriormente y solo es un valor intermedio que mejora el ajuste. Su valor se calcula igualmente por iteración hasta lograr hacer mínima la expresión :

$$D_w = \left[\frac{\sum_n W_x \left(\sum_i R_i Y_{x-ai}^i - Y_x \right)^2}{\sum_n W_x} \right]^{1/2}$$

Los resultados son buenos incluso en espectros prácticamente no resueltos (caso de la mezcla Pu-239 + Pu-240) y el método resulta más simple y rápido que el anterior dado que la función $D_w = f(\lambda)$ se ajusta bien a una parábola. ^{bola.}

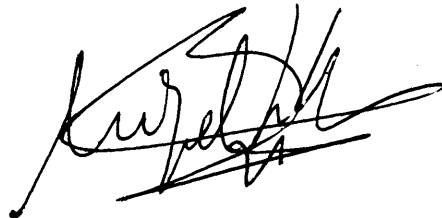
6.- Se han realizado análisis de diferentes nucleidos (mezclas isotópicas de uranio, de plutonio, trazas de ²³⁶Pu en -

238 Pu, etc.) por los métodos indicados y se han comparado - los resultados con los obtenidos con otros métodos espectro métricos específicos para cada problema, algunos ya citados en la bibliografía. En todos los casos se han conseguido precisiones análogas e incluso mejores, siendo los métodos propuestos más rápidos en su ejecución.

7.- La precisión lograda en la determinación de un nucleido por el método de mínimos cuadrados con la intervención del peso estadístico, estimada por su desviación típica, resulta ser mejor que la obtenida mediante la expresión:

$$\sigma_{A_i} < \sqrt{Dw_i^2 + A_i}$$

8.- En los casos en que las líneas no están absolutamente resueltas, aparecen errores debidos a la falta de exactitud en la posición de los canales atribuidos a los picos no perceptibles, tanto mayores cuanto menor sea la definición y peor la resolución obtenidas en el espectro, pero estos errores - pueden compensarse parcialmente si el nucleido a determinar tiene alguna línea de estructura fina mejor resuelta que las demás.



X.- BIBLIOGRAFIA

X.- BIBLIOGRAFIA

- (1).- R. HOFSTANDER. Proc. IRE vol. 38, July 1.950 pp. 726-740
- (2).- K.G. MCKAY. Phys. Rev. vol. 76, Nov. 1.949 p. 1.537
- (3).- K.G. MCKAY. Phys. Rev. vol. 84, Nov. 1.951 pp. 829-832
- (4).- J.W. MAYER. Rev. Sci. Instr. vol. 27, June 1.956 pp. 407-408
- (5).- A. TANARRO SANZ. "Instrumentación Nuclear": Servicio de Publicaciones de la J.E.N. Madrid, 1.970 pp.217-249
- (6).- G. DEARNALEY and D.C. NORTHROP. "Semiconductor Counters for Nuclear Radiations": E. and F.N. Spon Limited, London 1.964
- (7).- ANONIMO. "Detecteurs Semiconducteurs": La Radiotechnique - Coprim-R.T.C. France 1.966
- (8).- A. GHIORSO, A.H. JAFFEY et al. "The Transuranium Elements": IV-14B, part II, 1ª ed. G.T. SEABORG, J.J. KATZ and W.M. MANNIG, McGraw-Hill Company Inc., New York, 1.949 p.1.226
- (9).- H.L. Smith "Isotopic Análisis of Uranium with the 100 Channel Analyzer" Report TID-7.531 (part 1) 1.957 p.121
- (10).- M.L. ACEÑA BARRENECHEA. Anal. Real Soc. Esp. Fis. y Quim. Serie A, Física 61A, 1.963 p.13
- (11).- M.L. ACEÑA BARRENECHEA. "Determinación de composición isotópica de muestras de plutonio por espectrometría alfa" I coloquio Hispano-Francés sobre tratamiento de Combustibles Irrradiados y de la Química del Plutonio. Paris 1.967 pp. - 133-142

- (12).- M.L. ACENA, R.POTTIER et R. BERGER. "Dosage du ^{236}Pu dans le ^{238}Pu " (In: Rapport semestriel du Departement de Chimie n^o 5, Décembre 1.967-Mai 1.968) Rapport - Francais C.E.A. N-1.044, 1.968 pp.325-380
- (13).- M.L. ACENA, R. POTTIER et G. KOHELY. "Dosage d' Isotopes du Plutonium" II Coloquio Hispano-Francés sobre - tratamiento de Combustibles Irradiados y de la Química del Plutonio. Madrid Noviembre 1.969 pp. 343-357
- (14).- A.H. KHAN and. M.L. ACENA, Radiochem. Acta 18, 1.972 - pp. 30-34
- (15).- K. WATANABE, E. SAKAI and K. MINAMI. J. Nucl. Sci. Tech. 1. 1.964 pp.197
- (16).- H. Kunzendorf. Nucl. Inst. and Method. 63, 1.968 pp. 152-156
- (17).- M. GUERY. "Spectrometrie alpha sur de sources epaisses, application au dosage du Pu dans les alliages U-Pu a - faible teneur en Plutonium" Note-C.E.A.-N-1.145, Juin - 1.969
- (18).- M.L. CURTIS. Anal. Chem. 4^o, 8, July 1.968 pp.1352-1.354
- (19).- W.H. SMITH et al. "Determination of parts-per-million - quantities of Plutonium-236 in Plutonium-238" Report - MLM-1.486 (TID-4.500, UC-4. Chemistry) 1.968
- (20).- A. CHETHAM-STRODE, J.R. TARRANT and R.J. SILVA. IRE Trans. Nuclear Sci. NS-8, N. 1, January 1.961 pp.59-63
- (21).- J.L. BLANKENSHIP and G.L. BORKOWSKI. IRE Trans. Nuclear Sci. NS-7 1.960 p. 190

- (22).- G. ROUX. "Spectromètre utilisant les détecteurs à semiconducteurs. Etude et applications" Rapport - C.E.A.- 2.388, 1.963
- (23).- P. SIFFERT and A. COCHE. IEE Trans. Nuclear Sci. NS-13, June 1.966 pp.225-230
- (24).- J. LINDHARD and V. NIELSEN. Physics Letters 2, - 1.962 p.209
- (25).- U. FANO. Phys. Rev. 72, 1.947 p.26
- (26).- F.S. GOULDING and W.L. HANSEN. Nuclear Instr. and Methods 12, 1.961 p.249
- (27).- R.N. CHANDA and R.A. DEAL. "Semiconductor Counting System for High Resolution Alpha Particle Spectroscopy" Report IN-1.082 (TID-4.500), 1.967
- (28).- R. POTTIER, H. MERLIN et M.L. ACEÑA. "Spectrometrie alpha à haute resolution par semicteurs a barriere de surface" Note C.E.A.-N-1.341, N° 8, 1.970 p.446
- (29).- G.E. KOCHAROV and G.A. KOROLEV. English traslation of the Bulletin of the Academy of Sciences of the U.R.S.S., Physical Series n° 2, 1.961 p.25
- (30).- M. PATIGNY et al. "Etude des possibilités d'utilisa tion de la spectrométrie alpha par diodes a jontion", Note technique H/P/L. n° 8 C.E.A. 1.966
- (31).- G. AMSEL, P. BARUCH et O. SMULKOWSKI. Nuclear Instr. and Methods, 8, 1.960 pp.92-105

- (32).- G. FRIEDLANDERS and J.W. KENNEDY. "Nuclear and Radio-chemistry", John Wiley Sons Inc. New York; Chapman Hall Ltd. London. 2ª impresión, 1.956 p.189
- (33).- D. STRMINGER, J.M. HOLLANDER and G.T. SEABORG. Rev. of Modern Phys. 30,2, II, 1.958
- (34).- J.C. POST. Actinides Rev. 1, 1.967 pp.55-69
- (35).- H.S. MICKLEY, T.K. SHERWOOD and Ch. E. REED. "Applied Mathematics in Chemical Engineering", McGraw-Hill Company. Inc. New York, Toronto, London, 1.957 pp.97-98
- (36).- J.A. CRAWFORD. Paper 16.55 "The Transuranium Elements", National Nuclear Energy Series, División IV. vol. 14B. McGraw-Hill Book Company Inc. New York 1.949
- (37).- R. GAETA. "Esquema de desintegración del ^{235}U ", J. E. N. 159-DE/149, Madrid, 1.965
- (38).- M. FRISCH and I. FELDMAN. UR-426, 1.956
- (39).- M. KAHN. USAEC Report MDDC-390, 1.946; LADC-175, 1.946
- (40).- D.L. HUFFORD and B.F. SCOTT. "Techniques for the Preparation of Thin Films of Radioactive Materials", Part II paper 16.1. The Transuranium Elements (G.T. SEABORS and J.J. KATZ Eds.), McGraw-Hill Company Inc. New York, 1949
- (41).- R. DODSON et al. "Preparation of Foils", Chap. I in Miscellaneous Physical and Chemical Techniques of the Los - Alamos Project. Experimental Techniques (A.C. GRAVES and D.K. FROMAN eds.) 1ª ed. McGraw-Hill Company Inc. New - York, 1.969

- (42).- R. GAETA y F. MANERO. Anales Real Soc. Esp. Fis y Quim. 60A, 1.964 p.45
- (43).- N. GETOFF and H. BILDSTEIN. Nuclear Instr. and Methods, 36, 1.965 pp.173-175
- (44).- K.M. GLOVER. I.A.E.A. SM-79/39. Viena 1.967
- (45).- N. JACKSON. Journal of Scientific Instruments. vol. 37 1.967 p.169
- (46).- R.F. MITCHELL. Anal. Chem. 32, 1.960 p.236
- (47).- D. TOMLIN, G.A. BARNETT. Health Phys. 11, 1.965 p.783
- (48).- M.Y. DONNAN and E.K. DUKES. Anal. Chem. 36, n^o2, 1.964 p.392
- (49).- R.F. BUCHANAN and J.P. FARIS. "Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry", A.I.E.A. Viena II, 1.962 p.361
- (50).- J.J. KATZ and G.T. SEABORG. "Americium" chap. 8 "The Chemistry of the Actinide Elements", Methuen, London, 1.957
- (51).- V.I. BARANOV, Yu. A. SURCOV and V.D. VILENSKII. Geochemistry (U.S.S.R.) (english transl.), 1.958 p.591
- (52).- E.A. ISABAEV, E.P. USATOV and V.V. CHERYNSTREV. Radio-khimiya, 2, 1.960 p.94
- (53).- J.N. ROSHOLT, W.R. SHIELDS and E.L. GARNER. Science, 139, 1.963 p.224

- (54).- R.J. JONES. "Selected Measurements Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle", U.S.A.E.C., Division of Technical Information, 1.963 pp.207-305
- (55).- J. SADAUSKIS. U.S.A.E.C., ANL-6186, 1.960
- (56).- Sh. UMEMOTO. Radiochim. Acta, 8 n^o 2, 1.967 p.107
- (57).- G.E. COCHAROV, A.P. KOMAR and G.A. COROLEV. Zhur. Eksptl. i Teoret. Fiz. 36, 1.959 pp.68-75
- (58).- A.P. KOMAR, G.A. COROLEV and G.E. COCHAROV. Zhur. Eksptl. i Teoret. Fiz. 38, 1.960 pp.1436-1438
- (59).- S.A. BARANOV, A.G. ZALENKOV and V.M. KULACOV. Izvest. - Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Fiz. 24, 1.960 pp.1035-1040
- (60).- G.T. SEABORG. Nat. Nucl. Energ. Series, Division IV. - "The Actinide Elements", Chap. 7, p.189. 1st Ed. McGraw-Hill Book Company Inc. New York 1.954
- (61).-E.N. SLOTH, M.H. STUDIER. Anal Chem., 30, 1.959 p.1751
- (62).- E.P. PUTZIER, J.R. MAUN and V.P. JOHNSON. Am. Ind. Hyg. Assic., J.19, 1.958 p.384
- (63).- W.C. ROESCH and J. BAUM. A/Conf. 15/P/756, 1.958
- (64).- W.C. ROESCH. Report TID-7453, 1.958 p.89
- (65).- G.H. GRUBER. Report ARCL-802, 1.960 p.123
- (66).- K. Watanabe, E. SAKAI and K. MINAMI. J. Nucl. Sci. Tech. Tech. 1, 1.964 p.197

- (67).- D.C. HOFFMAN et al. Journal Inor. Nucl. Chem. vol. 5
1.957 p.6
- (68).- D.T. GOLDMAN. "Chart of Nuclides", Knolls Atomic Power
Laboratory, 7^a Ed. revised june 1.964
- (69).- J.A. PEREZ BUSTAMANTE. Comunicación privada.
- (70).- J.A. PEREZ BUSTAMANTE. Radiochim. Acta, vol. 4, 1.965
p.61
- (71).- J.A. PEREZ BUSTAMANTE. "Métodos utilizados por el Grupo
del Plutonio de la J.E.N. para la determinación es-
pectrofotométrica del Plutonio" II Coloquio Hispano- -
Francés sobre el tratamiento de Combustibles Irradiados
y de la Química del Plutonio. Madrid, Noviembre, 1.969
pp.380-451
- (72).- G. DOMINGUEZ RODRIGUEZ. Informe de la E.N.E.A. (difusión restringida) J.E.N./I.P.S.A., 1.964 p.13
- (73).- G.M. MATLACK and C.F. METZ. "Radiation Characteristics
of Plutonium-238" Report LA-3696, UC-41 Health Safety
TIF-4500, 1.967
- (74).- R. BERGER, G. KOEHLI et R SONTAG. "Traitement Chimique
de Neptunium irradié" (In: Rapport semestriel du Département de Chimie n° 5, décembre 1.967- may 1.968) Rapport
CEA N 1044, 1.968 pp.283-289
- (75).- D.H. STODDERD and E.L. ALBENESIUS. "Radiation Properties of Plutonium-238 Produced for Isotopic Power Generators", Report DP-984 (TID-4500 3rd. Ed.), 1.965
- (76).- H. BATEMAN. Proc. Cambridge Phil.Soc. 16, 1.910 p.423

- (77).- R. POTTIER et G. GARCIA. "Dosage radiométrique du - Plutonium-241 contenu dans un mélange de Plutonium-242" Rapport CEA R.3774, 1.969
- (78).- B. TREMILLON. "Les separations par les résines échangeuses d'ions", Paris, Gauttier-Villars, 1.965 p.372
- (79).- G.KOEHLI. "Preparation d'Uranium-237" (In: Rapport - semestriel du Département de Chimie, Juin 1.966- Novembre 1.966) Rapport CEA-N-816, 1.967 pp.361-366
- (80).- G. KOEHLI, Comunicación privada.
- (81).- D.C. HOFFMAN et al. Journal Inor. Nucl. Chem. vol, 1 1.957 p.143
- (82).- J.M. CHILTON et al. Journal Inor. Nucl.Chem. vol. 26 1.964 p.395
- (83).- P.H. WHITE et al. Journal of Nucl. Energy (parts A/B) vol. 19, 1.965 pp.33-35
- (84).- G. FRIEDLANDER and J.W. KENNEDY. "Introduction to Radiochemistry", John Wiley Sons, Inc., New York, - 1.949, p.199
- (85).- F. ASARO and I. PERLMAN. Phys. Rev. vol. 88, 1.952 - p.828