

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

Análisis de torio por activación neutrónica en minerales de uranio mediante protactinio-233

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Germán Domínguez Rodríguez

Madrid, 2015

ANALISIS DE TORIO POR ACTIVACION NEUTRONICA EN MINERALES DE URANIO MEDIANTE PROTACTINIO-233

POR

GERMAN DOMINGUEZ RODRIGUEZ

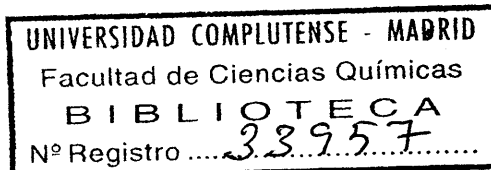


FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
BIBLIOTECA

b2498596x
i37387121

MEMORIA

presentada para aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS



MADRID, ENERO DE 1970

La labor recopilada en esta Memoria ha sido llevada a cabo en su totalidad en los Laboratorios de la Junta de Energía Nuclear. Me complace, por tanto, expresar mi agradecimiento a su Presidente, Prof. D. José M^a Otero, así como al Director de Química e Isótopos, Prof. D. Ricardo Fernández Cellini, y al Jefe de la División de Química Nuclear, D. Felipe de la Cruz, por las facilidades de todo tipo que me han concedido para su realización.

Agradezco igualmente en grado sumo al Prof. D. Fernando Burriel haber accedido a dirigir este trabajo, haciéndolo digno, con su orientación, sugerencias y estímulo, del fin académico a que se le destina bajo esta forma de presentación.

Finalmente, toda vez que ha sido efectuado en el seno de una comunidad de personas interesadas vitalmente en el progreso de la ciencia, debo expresar mi gratitud a todas aquellas que me han auxiliado de un modo u otro, mediante comentarios, indicaciones, prestación de materiales y servicios, etc., o, lo que es igualmente importante, creando el ambiente de apoyo fecundo necesario para cualquier obra humana. Cito a algunas de estas personas en el lugar oportuno de esta Memoria; la relación nominal de las demás sería demasiado larga para incluirla aquí; sin embargo, no las olvido.

A MI ESPOSA,

A MIS HIJOS.

I N D I C E

| | <u>Pag.</u> |
|---|-------------|
| INTRODUCCION | v |
| CAPITULO I. ANALISIS DE TORIO POR ACTIVACION | 1 |
| 1.1. Métodos nucleares de análisis de torio | 2 |
| 1.11. Medida de la actividad de sus isótopos naturales | 2 |
| 1.12. Utilización analítica de los neutrones diferidos producidos en la fisión del torio. | 3 |
| 1.2. Análisis por activación de torio | 5 |
| 1.21. Análisis por activación de torio mediante los neutrones de un reactor nuclear | 7 |
| 1.3. Evaluación crítica de los métodos de análisis por activación de torio | 13 |
| CAPITULO II. SOLUBILIZACION DEL PROTACTINIO EN MINERALES DE URANIO IRRADIADOS CON NEUTRONES..... | 18 |
| 2.1. Geoquímica del torio | 18 |
| 2.2. Formas químicas del protactinio en solución | 19 |
| 2.3. Solubilización del torio y del protactinio a partir de minerales | 24 |
| 2.4. Parte Experimental | 29 |
| 2.41. Selección de un método de ataque de los minerales de uranio y de solubilización del protactinio-233 | 29 |
| 2.42. Metodología | 30 |
| 2.43. Resultados | 33 |
| 2.5. Discusión | 33 |
| CAPITULO III. SEPARACION Y PURIFICACION DEL PROTACTINIO POR INTERCAMBIO ANIONICO EN MEDIO ClH-FH | 39 |
| 3.1. Comportamiento del protactinio frente al intercambio aniónico | 42 |

| | <u>Pag.</u> |
|--|-------------|
| 3.2. Comportamiento diferencial del protactinio frente al intercambio aniónico en medio clorhídrico. | 47 |
| 3.3. Ejemplos de aplicación del intercambio iónico a la separación y purificación del protactinio ... | 50 |
| 3.4. Parte Experimental | 54 |
| 3.41. Metodología | 55 |
| 3.42. Resultados | 58 |
| 3.43. Aplicaciones | 71 |
| 3.5. Discusión | 76 |
| | |
| CAPITULO IV. PURIFICACION FINAL DEL PROTACTINIO POR EXTRAC CION EN MEDIO ClH-FH CON DIISOBUTIL- Y METILISOBUTILCETONA | 89 |
| 4.1. Mecanismos de extracción del protactinio | 89 |
| 4.11. Extracción en medio acuoso no complejante. | 91 |
| 4.12. Extracción en medio nítrico | 91 |
| 4.13. Extracción en medio clorhídrico | 93 |
| 4.14. Extracción en medio sulfúrico | 96 |
| 4.15. Extracción en medio fluorhídrico | 96 |
| 4.2. Ejemplos de aplicación de la extracción a la se- paración y purificación del protactinio | 97 |
| 4.21. Información general | 97 |
| 4.22. Extracción del protactinio a partir de sistemas sencillos | 97 |
| 4.23. Separación y purificación de protactinio- -231 | 99 |
| 4.24. Separación y purificación de protactinio- -233 | 100 |
| 4.3. Parte Experimental | 101 |
| 4.31. Metodología | 102 |
| 4.32. Establecimiento de las condiciones óptimas de trabajo | 103 |

| | <u>Pag.</u> |
|--|-------------|
| 4.33. Optimación de la separación y purificación del protactinio a partir de mezclas con productos de fisión | 109 |
| 4.34. Comportamiento del niobio en la separación y purificación del protactinio | 115 |
| 4.35. Recuperación del protactinio en la extracción con MIBC y DIBC | 117 |
| 4.4. Discusión | 117 |
| 4.41. Evaluación de parámetros | 117 |
| 4.42. Ensayo de esquemas de separación | 123 |
| 4.43. Comportamiento del niobio | 128 |
| 4.44. Comportamiento del protactinio | 129 |
| CAPITULO V. PURIFICACION DEL PROTACTINIO-231 | 130 |
| 5.1. Determinación del rendimiento en el análisis de torio por activación | 130 |
| 5.11. Método de la adición de patrón | 131 |
| 5.12. Empleo de un trazador isotópico radiactivo | 132 |
| 5.13. Consecuencias de las relaciones genéticas radiactivas del protactinio-231 | 134 |
| 5.2. Parte Experimental | 138 |
| 5.21. Productos, reactivos y equipos | 138 |
| 5.22. Purificación del trazador de protactinio-231 | 140 |
| 5.23. Preparación de fuentes para espectrometría alfa | 140 |
| 5.24. Descontaminación respecto al actinio-227 y sus descendientes | 141 |
| 5.25. Radiactividad gamma del protactinio-231.. | 141 |
| 5.26. Medida de la actividad del trazador | 143 |
| 5.3. Discusión | 145 |

| | <u>Pag.</u> |
|--|-------------|
| CAPITULO VI. SELECCION Y PUESTA A PUNTO DEL PATRON | 158 |
| 6.1. Problemas que plantea el patrón en el análisis por activación | 158 |
| 6.11. Caso del análisis de torio mediante protactinio-233 | 159 |
| 6.2. Sensibilidad del método analítico | 160 |
| 6.21. Definición y evaluación de la sensibilidad analítica | 162 |
| 6.3. Parte Experimental | 169 |
| 6.31. Metodología | 169 |
| 6.32. Evaluación de los umbrales de decisión, detección y determinación | 173 |
| 6.4. Discusión | 174 |
| 6.41. Selección del patrón | 175 |
| 6.42. Preparación y purificación del patrón .. | 176 |
| 6.43. Umbrales analíticos | 177 |
| 6.44. Evaluación y limitación de errores | 178 |
| | |
| CAPITULO VII. APLICACION AL ANALISIS DE MINERALES | 183 |
| 7.1. Metodología | 183 |
| 7.11. Preparación de muestras para su irradiación en el reactor | 184 |
| 7.12. Tratamiento de las muestras, de los patrones analíticos y de los monitores.... | 185 |
| 7.13. Cálculos | 186 |
| 7.2. Resultados | 188 |
| 7.3. Fuentes de error | 191 |
| | |
| RESUMEN Y CONCLUSIONES | 193 |
| REFERENCIAS | 204 |

I N T R O D U C C I O N

Este trabajo, junto con otros ya concluidos (1-5) o en curso dentro de la Dirección de Química e Isótopos de la Junta de Energía Nuclear, se originó en el seno del Grupo de Expertos sobre la producción de energía mediante radioisótopos, de la Agencia Europea de Energía Nuclear, rama de la OCDE, en cuyas tareas empezamos a participar en Febrero de 1965. Los primeros pasos de este Grupo tuvieron por meta evaluar cuáles eran las posibilidades europeas frente al diseño y construcción de generadores isotópicos de energía (6, 7), por un lado y, por otro, cuál era la capacidad previsible de producción de los combustibles con que cabía contar para este fin en Europa, entre los que se incluyó a propuesta nuestra el uranio-232 (8), cuyo interés potencial había sido puesto de manifiesto por Rohrmann (9).

Desde nuestro punto de vista, el uranio-232 ofrece la particularidad de permitir valorizar un subproducto de las fábricas de beneficio de los minerales de uranio, el torio-230 u ionio, que no merece actualmente interés alguno y que, por tanto, no se recupera. Compartida esta opinión por las Autoridades de la Junta de Energía Nuclear y, además, por el representante del Ministerio alemán de Investigación Científica en el Grupo de Expertos citado, se constituyó un grupo mixto de trabajo en el que se integraron por parte española varios equipos de la Dirección de Química e Isótopos de la JEN y, por parte alemana, el Institut für Radiochemie (Prof. Born) de la Technische Hochschule de Munich y la Lehrstuhl für Kernchemie (Prof. Lieser) de la Technische Hochschule de Darmstadt. Iniciados los trabajos en común en Mayo de 1965, se fijó como meta de la primera etapa la puesta a punto de métodos analíticos para torio-230 y -232, utilizándose como término de referencia muestras patrón de minerales de uranio preparadas por la JEN; esta etapa culminó satisfactoriamente en Junio de 1966, habiéndose alcanzado no

sólo el fin propuesto (1-5, 10-13), sino que, además, se habían hecho análisis de productos y subproductos residuales de las fábricas de uranio española de Andújar y alemana de Ellweiler, que permitieron establecer los balances de ionio y torio a lo largo de los procesos utilizados en ambas y delimitar los puntos de los mismos donde podía realizarse la recuperación del ionio.

La segunda etapa de este programa común, aún en curso, incluye dos temas principales de trabajo; por un lado, la puesta a punto de la recuperación del ionio a partir de los residuos líquidos de las fábricas de uranio y de los resultantes de la purificación de los concentrados de este elemento; por otro lado, el desarrollo de métodos satisfactorios para la separación y purificación de protactinio-231 formado por irradiación neutrónica de mezclas de torio-232 y -230, en las que se producen, además, diferentes isótopos del uranio, principalmente los de masa 232, 233 y, tal vez, 234, así como productos de fisión. Es evidente que este último estudio requiere adquirir previamente un conocimiento de primera mano de la química del protactinio.

A nuestro entender, un camino muy conveniente para adquirir este conocimiento en el marco de los medios materiales a nuestro alcance, consistía en desarrollar y aplicar un método de análisis por activación de torio haciendo uso del protactinio-233 y aplicable a los minerales ya analizados en la primera etapa de esta labor comunitaria. En efecto, esto exigía separar y purificar dicho isótopo en condiciones muy adversas, ya que la matriz era mucho más compleja que la requerida (ThO_2) para la producción de protactinio-231; además, la relación de las concentraciones de uranio y torio en dichos minerales debía conducir a que la actividad de los productos de fisión fuera mucho mayor que la inducible de protactinio-233; finalmente, la concen-

tración de éste debía ser muy baja, del orden de 10^{-13} M o menor, en tanto que en un proceso real de producción de protactinio-231 sólo debía venir limitada por su solubilidad en el medio que se escogiera. Por otro lado, aunque alguno de los métodos puestos a punto por nuestros colegas alemanes fundan la determinación de torio en la medida de la actividad de protactinio-233 producida por irradiación con neutrones (11, 13), ésta no se induce directamente en la muestra, sino en la masa de elemento recuperada al final de un proceso de separación y purificación del mismo. Por último, como se expone en el Capítulo I de esta Memoria, la evaluación crítica de los métodos de análisis por activación de torio descritos hasta ahora, pone de manifiesto que no existen precedentes sobre la utilización de protactinio-233 en el caso de minerales u otros materiales que contengan uranio, aplicando la variante directa del método, es decir, sin separación y purificación del elemento antes de la irradiación de la muestra; es más, dicha evaluación indica que los métodos directos utilizados son muy complejos en cuanto lo es la matriz, debido probablemente a que no se ha hecho aun una aplicación rigurosa con este fin de los progresos registrados recientemente sobre el conocimiento de la química del protactinio. No podemos tampoco dejar de señalar que, aunque el método desarrollado anteriormente en nuestro laboratorio (1, 2) para el análisis de torio en minerales de uranio ha resultado muy satisfactorio, es conveniente contar con otro independiente que confirme la veracidad de aquél, en particular en relación con las posibles consecuencias de tener que manejar un núclido que, como el torio-233, tiene 22,4 minutos de período y es un emisor beta casi puro.

Ahora bien, un método destructivo directo de análisis por activación de torio mediante protactinio-233 en muestras sólidas debe incluir fundamentalmente tres etapas: puesta en solución cuantitativamente de dicho núclido a partir de la matriz, purificación del mismo y medida de su actividad. La

finalidad de la tarea obliga, además, a determinar el rendimiento con que se recupera el protactinio tanto a partir de la muestra problema, como del patrón irradiado conjuntamente y, respecto a este último, a definir su naturaleza. Todo ello suscita problemas peculiares que deben resolverse sin perder de vista, en nuestro caso, su carácter de partes de un todo que no es otro que la calidad del resultado analítico.

Siguiendo el esquema funcional que se acaba de establecer, el primer problema a abordar (Capítulo II) es el de la solubilización del protactinio, cuyo carácter cuantitativo no sólo está ligado con la ausencia del mismo en cualquier residuo que pueda quedar, después del proceso de ataque, sino que éste debe conducir, además, a su aparición en la fase acuosa bajo una forma estable frente a la hidrólisis. Esto último tiene una gran importancia, ya que hay que evitar con el máximo cuidado las pérdidas de elemento por adsorción, que se traducirían en errores en el resultado analítico difícilmente controlables. El procedimiento de ataque debe, además, elegirse de modo que no introduzca iones que interfieran en las etapas ulteriores. Cumple con estos requisitos el ácido fluorhídrico, por lo que nosotros hemos ensayado dos procedimientos fundados en su empleo, tomando como muestra analítica típica dos minerales patrones de uranio de composición mineralógica muy distinta.

Aunque en el residuo del ataque, inapreciable desde el punto de vista ponderal, en nuestro caso, se aprecia la existencia de núclidos radiactivos de los grupos alcalino-térreo y de las tierras raras, consecuencia del empleo de ácido sulfúrico, no puede en modo alguno suponerse que la etapa de solubilización contribuye a la purificación del protactinio respecto a los contaminantes que lo acompañan en el mineral irradiado. De las tres técnicas principales que, de acuerdo con la bibliografía, cabe aplicar con vis

tas a purificarlo (intercambio iónico, extracción y coprecipitación), nos ha parecido más conveniente utilizar inicialmente la primera mediante una resina cambiadora de aniones y ClH de concentración máxima (Capítulo III) ya que ofrece, en principio, varias ventajas frente a las otras dos; en primer lugar, permite eliminar en un solo paso una fracción importante de contaminantes radiactivos, en especial los productos de fisión alcalinos, alcalino-térreos, de las tierras raras, halógenos y gases nobles; en segundo lugar, la desorción del protactinio es inmediata y bastante específica empleando como eluyente mezclas de ClH y FH; en tercero, la aplicación de esta técnica no requiere un contacto inmediato del operador con el material activo, lo cual reporta el beneficio considerable de que se aminora el riesgo de irradiación personal sin acudir a la mecanización del proceso.

A pesar de la comparativa abundancia de datos bibliográficos sobre el comportamiento del protactinio en estas condiciones, hemos sentido, sin embargo, la necesidad de estudiar determinados aspectos todavía sin definir. En primer lugar, debíamos comprobar si la presencia de SO_4H_2 , procedente del ataque de la muestra analítica, y de ión férrico, principal macro componente de ésta última, afectan sensiblemente a la retención del protactinio en el lecho del cambiador de ión. Otro aspecto fundamental es la influencia del FH en la elución del protactinio en un medio con una concentra ción de ClH lo mayor posible para que el elemento se encuentre en solución en forma de complejos poco o nada oxigenados y presentando, por tanto, la máxima estabilidad frente a su hidrólisis y polimerización; aunque es bien conocido que la presencia de FH inhibe la retención del protactinio, carecíamos de datos sobre la variación de su coeficiente de reparto en función de la concentración de FH al nivel elegido de la de ClH; esta información, necesaria para determinar la concentración mínima de FH requerida para una

elución eficaz, debía ser útil, además, para evaluar si por este camino es factible descontaminar el protactinio de núclidos tales como el neptunio-239 y el niobio-95, cuya presencia en la matriz irradiada es segura; sin embargo, debíamos determinar para ello la variación del coeficiente de reparto del neptunio en mezclas FH-ClH con elevada concentración de éste último. Finalmente, había que evaluar hasta que punto es posible eliminar circonio-95, otro núclido interfiriente, durante esta fase del proceso, y el grado de purificación alcanzado respecto a los demás productos de fisión.

La extracción, por sus características generales y la posibilidad de contar con agentes orgánicos muy selectivos, resulta muy atractiva, desde nuestro punto de vista, para fundar en ella la etapa de purificación última del protactinio con vistas a conseguir una solución del mismo carente de cantidades detectables de cualquier otro contaminante radiactivo, lo cual debe redundar en una mejora considerable de la sensibilidad y precisión de un método analítico respecto a las que cabe alcanzar cuando la existencia de impurezas obliga a emplear a nivel cuantitativo técnicas de medida como la espectrometría gamma. El estudio de la bibliografía disponible nos demostró que, aunque puede utilizarse una amplia variedad de líquidos orgánicos, los más convenientes, tanto desde el punto de vista básico como de las aplicaciones prácticas, son ciertas cetonas y alcoholes, eligiendo nosotros entre ellos la diisobutilcetona y la metilisobutilcetona (Capítulo IV), debiéndose acometer la determinación de los parámetros de mayor interés para el establecimiento de un esquema óptimo de separación que condujera a una solución acuosa estable de protactinio, exenta de impurezas radiactivas y de componentes volátiles; dicho esquema debía, además, cumplir con las condiciones de ser directamente aplicable a la solución procedente de la etapa de intercambio iónico y, finalmente, de permitir concentrar el protactinio en un volumen muy reducido de la fase líquida final.

La posibilidad de disponer de una solución pura de un elemento sólo tiene valor, en relación con su análisis cuantitativo, si puede determinarse paralelamente el rendimiento con que se procede a su recuperación. Toda vez que en nuestro caso no puede contarse con un portador isotópico, ni nos han parecido suficientemente satisfactorias ciertas soluciones al problema planteado por la ausencia de dicho portador, hemos optado (Capítulo V) por emplear protactinio-231 como trazador, aprovechando así el hecho de que es un emisor alfa, de período de semidesintegración muy largo, y que es un producto asequible comercialmente. Sin embargo, posee también inconvenientes, como son, principalmente, su propia naturaleza de emisor alfa, desde el punto de vista de la preparación de fuentes para la medida de su actividad, la acumulación en sus preparaciones de sus descendientes radiactivos, y el hecho de que emite radiación gamma, como el protactinio-233, debiéndose por tanto, determinar en qué medida cabe obviar estas características desfavorables o mantener sus efectos por debajo de los límites aceptables de error.

El último problema abordado de carácter general ha sido la selección y puesta a punto de un patrón (Capítulo VI), debido a que el análisis por activación, en su modo más viable de ejecución, no es una técnica absoluta. Si bien el patrón debe tener idealmente las mismas características físicas y químicas que el material a analizar, resulta difícil satisfacer este requisito en la práctica, ya que no es frecuente que una muestra analizada por activación al nivel de sensibilidad que suele tener esta técnica, lo haya sido también por otra de sensibilidad análoga, satisfaciendo en ambos casos las normas sobre intercomparación y normalización de resultados. Por consiguiente, después de tomar en consideración las ventajas e inconvenientes de los patrones citados en la bibliografía, hemos elegido como tales, depósitos de una sal de torio sobre una lámina de aluminio, debiendo

resolver entonces el problema de la recuperación y purificación del protactinio-233 formado a consecuencia de la irradiación neutrónica del patrón, simultáneamente con la muestra analítica, para llegar a una solución final de las mismas características que la resultante del tratamiento de esta última. La puesta a punto de un patrón conveniente lleva consigo la determinación de la sensibilidad del método analítico correspondiente, planteándose en nuestro caso una cuestión de principio sobre el contenido del propio concepto de sensibilidad, a la vista del carácter arbitrario de las definiciones en boga en el campo del análisis por activación.

No hemos querido concluir nuestra labor sin someter los resultados de la misma al contraste de su aplicación a casos concretos, eligiendo como tales muestras patrón de minerales de uranio, facilitadas por la División de Química Analítica de la JEN, y una roca también patrón, el granito G-1, del U.S. Geological Survey, ya analizadas por otros métodos.

C A P I T U L O I

ANALISIS DE TORIO POR ACTIVACION. ASPECTOS GENERALES

Aunque al torio le aguarda un brillante futuro como material fértil en los reactores nucleares reproductores a base de uranio-233, su utilización industrial se limita en la actualidad a la preparación de ciertas aleaciones especiales resistentes a la corrosión o a la termofluencia, de ciertos componentes de las válvulas electrónicas, de catalizadores químicos y, principalmente, de manguitos incandescentes para la iluminación por gas. En todos estos campos se cuenta con métodos no nucleares para la determinación de este elemento y cuya precisión es satisfactoria siempre que la cantidad mínima del mismo en la muestra analítica sea superior a varios microgramos (23).

Sin embargo, existen otros ámbitos donde la sensibilidad de dichos métodos no es suficiente. Así ocurre en los estudios sobre la geoquímica de este elemento, tanto desde el punto de vista de la formación y evolución de los minerales y estructuras geológicas que lo contienen, como en la evaluación de las teorías en boga sobre la producción de calor en la litosfera superior, o de la distribución de los elementos en el Universo, (24, 25). Otros campos donde se da la misma situación, son el estudio del papel de los oligoelementos en los seres vivos o el control estricto de calidad exigido por ciertos reactivos químicos y los materiales para la industria nuclear y electrónica.

En cualquiera de estos casos se da la circunstancia que las concentraciones de torio puestas en juego son tan bajas que, aunque caigan dentro de la sensibilidad potencial de los métodos analíticos no nucleares, la introducción de contaminaciones durante la ejecución del análisis puede conducir a errores muy considerables por exceso, como han demostrado Bate et. al. que

ha ocurrido en el caso de algunos meteoritos pétreos (26). Esto ha hecho que se prestara particular atención a la aplicación de métodos nucleares para el análisis de torio.

1. 1. MÉTODOS NUCLEARES DE ANÁLISIS DE TORIO.

La utilización de instrumentos capaces de detectar y medir cuantitativamente procesos nucleares, ha dado lugar, en el caso del torio, al desarrollo de métodos analíticos fundados en:

a) Medida de la radiactividad alfa o beta de los isótopos naturales del torio.

b) Medida de los neutrones diferidos emitidos después de la fisión del torio por neutrones rápidos.

c) Finalmente, medida de la actividad beta o gamma de los núclidos producidos por la reacción de captura radiactiva en el torio (Análisis por activación).

1. 11. Medida de la actividad de los isótopos naturales del torio.

Existen en la naturaleza seis isótopos del torio (27) pertenecientes a las series radiactivas naturales, cuyas propiedades se recogen en la Tabla 1.1; se aprecia en ella que únicamente dos, los de masas 232 y 228 pertenecen a la serie radiactiva $4n$, encabezada por el primero de ellos que, a su vez, es el único constituyente isotópico, desde el punto de vista ponderal, del torio presente en la naturaleza. La actividad específica del torio-232 es tan baja, como se indica en la última columna de la Tabla anterior, que ni aun multiplicándola por 2, para tener en cuenta la contribución del torio-228, caso de haber equilibrio radiactivo entre ambos isótopos, permite la medida de su actividad alfa la determinación cuantitativa de torio a la escala del microgramo. Por otro lado, la actividad de los demás isótopos del torio rese-

2 3 2

TABLA 1.1

ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS ISOTOPOS NATURALES DEL TORIO

| Nº de masa | Serie radiactiva natural | Partículas emitidas | Período | Actividad espec. des. seg ⁻¹ . µg ⁻¹ |
|------------|--------------------------|---------------------|------------------------------|--|
| 227 | 4n + 3 | α | 18,17 días | 1,14 x 10 ⁹ |
| 228 | 4n | α | 1,910 años | 3,04 x 10 ⁴ |
| 230 | 4n + 2 | α | 8,0 x 10 ⁴ años | 7,2 x 10 ² |
| 231 | 4n + 3 | β | 25,6 horas | 1,96 x 10 ¹⁰ |
| 232 | 4n | α | 1,39 x 10 ¹⁰ años | 4,1 x 10 ⁻³ |
| 234 | 4n + 2 | β | 24,10 días | 8,56 x 10 ⁸ |

ñados en la Tabla 1.1., no sólo no tiene interés para la determinación de este elemento por este camino, sino que interfiere en ella, ya que se separan todos conjuntamente al purificar la muestra analítica con objeto de preparar la fuente para la medida de la actividad alfa, si dicha muestra contiene uranio.

Aunque tanto el torio-232 como el torio-228 emiten igualmente radiaciones gamma, tampoco puede utilizarse su medida para la determinación cuantitativa del elemento al nivel que nos ocupa, porque su actividad específica frente a la emisión de estas radiaciones es igualmente baja. La misma razón impide utilizar con este fin el pico producido en el espectro gamma del torio en equilibrio con sus descendientes, por el fotón de 2,615 MeV del talio-208, a pesar de que es característico de esta serie radiactiva (28) y permite diferenciarla de los demás núclidos radiactivos naturales, ya que la energía de los fotones que emiten éstos es menor.

1.12. Utilización analítica de los neutrones diferidos producidos en la fisión del torio.

Quando un elemento pesado ($Z \geq 90$) sufre la fisión nuclear induci-

da por el bombardeo con partículas adecuadas, una pequeña fracción de los productos radiactivos puede desintegrarse por emisión de neutrones que se diferencian de los inmediatos resultantes en la fisión, porque su intensidad sigue la ley de la desintegración radiactiva, de acuerdo con el período de los núclidos que los emiten, que va desde menos de un segundo hasta cerca de un minuto. Esta propiedad, de gran importancia en el control de los reactores nucleares (29), ha sido utilizada también con fines analíticos (30-32), ya que es característica de los núclidos pesados fisionables con las únicas excepciones, entre los ligeros, del litio-9, de 0,17 seg de período, y el nitrógeno-17 de 4,14 segundos, producibles, respectivamente, en muestras que contengan oxígeno, litio y berilio. A su vez, el uranio-235 es el único núclido natural capaz de fisionarse con neutrones térmicos, mientras que el uranio-238 y el torio-233 pueden fisionarse con los neutrones rápidos de un reactor; por otro lado, el umbral de energía de los neutrones para la fisión de estos dos últimos, es distinto (33), lo cual permite diferenciar unos y otros modificando convenientemente las condiciones de irradiación. El umbral de determinación, según este método para el uranio de composición isotópica natural puede ser inferior a 1 parte en 10^9 con un flujo neutrónico (térmico) de $4 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{seg}^{-1}$, en tanto que para el uranio-235 es todavía 140 veces menor; el umbral correspondiente para el torio con neutrones de fisión es del orden de 0,1 ppm en ausencia de otros núclidos fisionables, aunque aumenta considerablemente si la muestra contiene uranio (30), estimándose que en este caso el método deja de ser aplicable cuando la relación Th/U en la muestra es menor que 5 (31).

Esto último constituye el inconveniente principal del método, además de que la instalación necesaria para su utilización es comparativamente compleja y costosa, siendo tal vez este factor el que más haya contribuido a limitar su difusión que, por otra parte, reúne ventajas muy notorias; no re-

quiere separación química alguna, es muy específico, la ejecución es muy rápida y puede ser aplicado a materiales muy diversos, entre los que cabe citar no menos de 13 tipos distintos de rocas (30), así como soluciones acuosas (31).

1.2. ANÁLISIS POR ACTIVACION DE TORIO.

Si bien el método que se acaba de mencionar es una variante del de análisis por activación, la aplicación más difundida de este último se basa en la medida de la actividad de los núclidos resultantes de la transmutación nuclear de alguno de los isótopos del elemento que se trata de determinar, estableciéndose una relación directa entre la masa de éste y la actividad del núclido correspondiente (34, 35), que en el caso más general viene expresado por:

$$w = a \frac{A_w s_a R_a}{A_a s_w R_w} \frac{\exp(-T_w) \cdot \exp(-T_a^s)}{\exp(-T_a) \cdot \exp(-T_w^s)} \quad [1.1.]$$

donde w y a son las masas del elemento a analizar en las muestras problema y patrón; A_w y A_a, las actividades medidas del radio núclido formado en la irradiación de ambas y recuperado al final del proceso; R_a y R_w, los rendimientos con que se le ha recuperado; s_a y s_w, las actividades de los monitores de flujo de las dos muestras; T_w y T_a, los tiempos transcurridos desde el término de la irradiación, u otro tiempo de referencia, hasta la medida de A_w y A_a, y, finalmente, T_w^s y T_a^s los correspondientes a la medida de la actividad de los monitores de flujo.

El análisis por activación aventaja (35) en muchos casos a los demás métodos analíticos. En primer lugar, su sensibilidad suele ser muy superior; en segundo lugar, el resultado analítico no suele ser afectado por contaminaciones durante el proceso analítico (efecto del "blanco") ya que, una vez concluida la irradiación, lo que se maneja y determina es la actividad inducida y no el elemento propiamente dicho; la posibilidad de añadir una

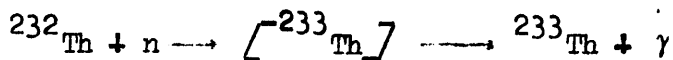
cantidad macroscópica del elemento como "portador" de dicha actividad, cuando es necesario aplicar un método químico para separarla y purificarla, hace que el analista pueda elegir el nivel másico a que le conviene trabajar a la vista de las características de dicho método; el conocimiento de la cantidad incorporada inicialmente de portador, permite que pueda determinarse el rendimiento de la recuperación y hace innecesario que ésta sea cuantitativa. Finalmente, puede ser muy selectivo, combinando adecuadamente la duración de la irradiación, el proceso químico de separación, cuando es necesario, y la técnica y condiciones de la medida de la actividad en todos los casos.

Sin embargo, presenta también desventajas de las que la mayor sea, tal vez, la necesidad de contar con una fuente de las partículas o radiaciones necesarias para inducir la reacción nuclear inicial, aunque en el caso de utilizarse neutrones de reactor, el coste de la irradiación en éstos es suficientemente bajo para que el del análisis por activación sea aún competitivo económicamente, a la vista de sus ventajas, incluso en el caso de que el analista no tenga acceso a un reactor propio. Otro inconveniente es que el resultado analítico no informa sobre el estado químico del elemento analizado, defecto común, sin embargo, con otros métodos instrumentales. Hay que contar, además, con las fuentes de error peculiares de esta técnica, tales como las variaciones locales del flujo y la energía de los neutrones o de las partículas que se empleen, la depresión del mismo en la propia muestra analítica, que es función de su espesor y de la sección eficaz macroscópica del material que la constituye, contaminaciones previas a la irradiación, inducción de reacciones nucleares distintas de la esperada y que conduzcan al mismo núclido objeto de la determinación analítica, etc. No obstante, en todos estos casos es posible introducir correcciones o reducir al mínimo su importancia.

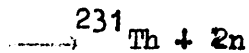
1. 21. Análisis por activación de torio mediante los neutrones de un reactor nuclear.

El isótopo de masa 232 del torio, que es prácticamente el único constituyente de este elemento en la naturaleza, desde el punto de vista ponderal, puede dar lugar a un número bastante elevado de isótopos de los elementos contiguos cuando se le bombardea con partículas cargadas de alta energía (27); como esos productos son todos radiactivos, podrían ser utilizados, en principio, para el análisis por activación de torio. No obstante, su interés práctico desde este punto de vista es nulo porque la sección eficaz correspondiente es pequeña y porque el poder de penetración de dichas partículas en la materia es muy limitado, y, así, sólo pueden actuar sobre una masa muy limitada de torio; la confluencia de ambos factores hace que la sensibilidad sea muy baja por ese camino.

En cambio, si la activación se hace mediante los neutrones de un reactor, la situación cambia notablemente tanto desde el punto de vista cuantitativo como del cualitativo, ya que las actividades inducibles son elevadas y el número de los productos posibles de la reacción nuclear es muy limitado; en efecto, en estas condiciones cabe contar a lo sumo, con los procesos siguientes (33):



-----> fisión



de los cuales, el más importante es el primero, ya que tiene lugar con neutrones térmicos y su sección eficaz es de 7,4 barns; la fisión sólo ocurre

con neutrones de energía superior a 4 MeV, creciendo su sección eficaz desde 0,14 barns hasta 0,36 con los de 14 MeV; tanto el umbral de energía como la sección eficaz son aun menos favorables para la reacción (n, 2n) mencionada en último lugar. Ahora bien, el torio-233 producido por captura radiactiva decae con un período de semidesintegración de 22,4 minutos, a protactinio-233 que es igualmente un emisor beta, si bien su período es de 27,0 días; el término siguiente de esta cadena de filiaciones es el uranio-233, cuya actividad específica es despreciable frente a la de sus predecesores ya que su período de semidesintegración es de $1,6 \times 10^5$ años; además, es un emisor alfa. Por consiguiente, las posibilidades de elección respecto al núclido a utilizar en el proceso analítico por activación se reducen al torio-233 y al protactinio-233, pues, aunque cabe aplicar también la reacción (n, fis.), su rendimiento es menor con los neutrones de un reactor y, además, no es específica del torio ya que la da también el uranio.

Utilización del torio-233 en el análisis por activación del torio.

La actividad específica de saturación del torio-233, referida a 1 μg , es igual a $1,91 \times 10^4$ desinteg.seg⁻¹, para un flujo neutrónico térmico de 10^{12} neutrones.cm⁻².seg⁻¹, alcanzándose la mitad de este valor en una irradiación de sólo 22,4 minutos de duración; como contrapartida, es necesario purificar radioquímicamente el torio-233 producido dentro de un tiempo máximo, condicionado por ese mismo valor del período de semidesintegración, si se pretende evitar que esta elevada sensibilidad quede neutralizada por la rápida desintegración del núclido; por otro lado, dicha purificación viene impuesta por la producción simultánea de otros núclidos activos en la matriz, siendo particularmente importante desde este punto de vista la presencia de uranio en ella, no sólo por los productos de fisión a que da lugar, sino además por la formación paralela de uranio-239, cuyas propiedades radiactivas son muy parecidas a las del torio-233.

Sin embargo, diferentes autores han evitado el inconveniente del corto período de este núclido separando y purificando el torio antes de la irradiación. Tal ha sido el caso de Rona (36) en la determinación de la relación $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ en meteoritos, así como de Smith y Mongan (37) en la de torio en óxido y sales puras de cerio; estos últimos hacen la medida de la actividad de torio-233 por espectrometría gamma.

De todos modos, la dificultad citada es superable, como demostró Jenkins en 1.955 (38) en el análisis de una dunita patrón (A 301) y de soluciones sintéticas. También nosotros hemos empleado el isótopo torio-233 en la determinación de este elemento en varios minerales de uranio (1) y en distintos productos y subproductos del beneficio de éste (2), separando y purificando dicho núclido después de la activación; por su parte el grupo del Profesor Born, de Munich, ha obtenido resultados igualmente satisfactorios frente a las mismas muestras (10, 12) por el mismo camino, en el marco del estudio conjunto hispano-alemán a que nos referimos en la introducción.

Utilización del protactinio-233 en el análisis por activación de torio.

Aunque el protactinio-233 es un producto secundario de la reacción de captura radiativa neutrónica sobre el torio, la actividad del mismo resultante de la irradiación puede ser representada por la ecuación general de activación en su forma más sencilla (34), puesto que la constante de desintegración del producto primario, torio-233, es despreciable frente a la del protactinio-233; en consecuencia, la actividad específica de saturación de éste es igual a la mencionada en el párrafo anterior para el torio-233, en las mismas condiciones, si bien para alcanzar la mitad de este valor hay que irradiar la muestra analítica con neutrones continuamente durante 27 días.

La utilización del protactinio-233 para el fin aquí propuesto,

fue iniciada por Leddicotte y Mahlman (39), quienes lo aplicaron a muestras sintéticas a título de demostración del método, así como a lodos fluviales y arcillas; cabe destacar que, aunque recuperaban y purificaban el protactinio por extracción con diisobutilcarbinol, debían aplicar la espectrometría gamma a la medida de su actividad. Bate, Potratz y Huizenga (40) lo emplearon para determinar torio en meteoritos férreos con objeto de contar con valores correctos de la relación Th/U en ellos y comprobar así su carácter invariante en el sistema solar; su método analítico es muy complejo, incluyendo etapas de coprecipitación del protactinio o de sus contaminantes, así como de extracción; a diferencia de los autores citados en primer lugar, observaron que la recuperación del protactinio-233 no era cuantitativa, utilizando el isótopo de masa 231 como trazador para evaluar el rendimiento. Para el análisis de torio en meteoritos pétreos (41) hicieron nuevamente uso de métodos muy laboriosos que condujeron a rendimientos igualmente bajos.

El método desarrollado por Lovering y Morgan para aportar datos sobre la contribución de la radiactividad natural a las manifestaciones geotérmicas (42), supone una mejora importante frente a los que se acaban de mencionar ya que se suprimen virtualmente las etapas de coprecipitación, introduciéndose, en cambio, el intercambio iónico para la purificación del protactinio (43). Este método, que se aplicó en 1.963 al análisis de rocas básicas y ultrabásicas y que se contrastó con las rocas patrón G-1 (granito) y W-1 (diabasa), dio resultados aceptables, si bien el rendimiento con que se recuperaba el protactinio era bajo.

Con objeto de obtener información sobre el comportamiento geoquímico del torio en la hidrosfera, Osawa et al. (44) lo determinaron por activación en muestras de agua dulce procedentes de manantiales y pozos, así como en muestras de agua de mar de la plataforma insular japonesa. La técnica

empleada en este caso difiere fundamentalmente de las anteriores en que el objeto inmediato del análisis es el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ obtenido para coleccionar el torio contenido en la muestra líquida inicial; la purificación del protactinio-233 se logra mediante reiterados ciclos de extracción con diisobutilcetona. Con objeto de contrastar la validez del método, lo aplicaron a las rocas G-1 y W-1, con resultados satisfactorios.

Alian y Sanad (45) determinaron torio en aluminio purificando el protactinio mediante extracción con tridodecilamina y TPa, aunque la medida final de su actividad debía hacerse por espectrometría gamma; para la determinación del rendimiento aplicaron la técnica de la adición de patrón adaptada específicamente al caso del análisis por activación (46).

Op de Beek, en la determinación de torio en muestras puras de nitrato cérico (47), separó y purificó el protactinio-233 por electroforesis "focalizada", midiendo igualmente su actividad por espectrometría gamma.

Picer y Strohal (48), en la determinación de torio en tejidos biológicos, purificaron el protactinio aprovechando su adsorción en gel de sílice; fundaron la determinación del rendimiento en una evaluación previa del mismo mediante muestras patrón.

Para el análisis de torio en huesos, Edgington (49) ha empleado un método muy simple que consiste en la separación conjunta de protactinio-233 y neptunio-239 por intercambio iónico y medida de la actividad de cada uno por espectrometría gamma, aunque menciona la posibilidad de llegar a la separación total de ambos por extracción con diisobutilcarbinol o aprovechando su distinto comportamiento frente al intercambio aniónico en medio HCl-HF .

Finalmente, Gangadharan y Parekh (50) han determinado torio por

activación en rocas ultramáficas, en relación con el Upper Mantle Project, mediante un método que, a pesar de ser de publicación muy reciente, supone en cierto modo una regresión, ya que, junto a una etapa de purificación del protactinio por intercambio iónico, incluye otras de coprecipitación con MnO_2 , siendo necesario, además, hacer uso de la espectrometría gamma para determinar la actividad del núclido. El rendimiento de la recuperación se determina independientemente sobre muestras de rocas no irradiadas, empleando protactinio-233 como trazador. Con todo, los resultados obtenidos frente a la roca patrón W-1 son muy satisfactorios.

Aparte de estos métodos destructivos y específicos, existen otros en que la medida de la actividad del protactinio-233 es una más entre la de varios núclidos incorporados en una marcha analítica encaminada a determinar un elevado número de elementos sobre una muestra única irradiada. Los métodos de este carácter publicados hasta ahora y que incluyen el análisis de torio por activación, se fundan todos en procesos de intercambio iónico (51-53).

En otros casos, se eliminan los inconvenientes de la separación y purificación del protactinio, irradiando el torio recuperado de la muestra analítica (11, 13, 54) con un elevado grado de pureza; el rendimiento de esta recuperación se determina empleando torio-234 como trazador y se introduce la corrección debida al blanco de los reactivos utilizados en la separación de torio.

Finalmente, en ciertos casos favorables es posible determinar el protactinio-233 directamente sobre la muestra irradiada por espectrometría gamma, sin operación química alguna. Así ha ocurrido en el análisis de torio en sales fundidas, berilio, circonio y muestras de suelos (55), en niobio puro (56), en diferentes fluoruros de interés nuclear (57) y en muestras de grafito para determinar la migración del carburo de torio a alta temperatura (58)

1.3. EVALUACION CRITICA DE LOS METODOS DE ANALISIS POR ACTIVACION DE TORIO.

Los métodos de determinación de torio por activación neutrónica descritos hasta ahora y resumidos en la Sección anterior, pueden clasificarse en los grupos siguientes atendiendo a sus características básicas:

a) Fundados en la medida de la actividad del torio-233. Todos ellos son destructivos, pudiéndose proceder a la descomposición de la muestra después de la irradiación (1, 2, 10, 12, 38) o antes de ella (36, 37). Las matrices analizadas son minerales de uranio (1, 2, 10), soluciones, productos y subproductos de su beneficio (2, 10), rocas (12, 38), soluciones sintéticas analizadas con fines demostrativos (38), meteoritos (36), rocas patrón (2, 12, 38) y compuestos de cerio (37).

b) Fundados en la medida de la actividad de protactinio-233. Pueden ser destructivos (39-54) o no (55-58). La descomposición de la muestra puede tener lugar después de la irradiación neutrónica con la finalidad de determinar en ella torio y, a lo sumo uranio (39, 50), o varios elementos simultáneamente (51, 53). Es posible igualmente descomponer la muestra antes de la irradiación con el fin de separar el torio y evitar así los inconvenientes de la purificación del protactinio (11, 13, 54). Entre las matrices analizadas por este camino se cuentan minerales de uranio (11, 13), muestras sintéticas, lodos y arcillas (39), meteoritos (40, 41), rocas (42-44, 49), agua (44, 52), aluminio (45, 51), sales de cerio (47) materiales biológicos (48, 49), derivados del uranio (54) y otros materiales de interés nuclear (55-58).

En principio, el empleo del torio-233 ofrece la ventaja frente al protactinio-233 de que el tiempo de irradiación necesario para alcanzar una actividad igual a la mitad de la de saturación, es de sólo 22 minutos, mientras que en el caso del segundo núclido es preciso irradiar la muestra durante 27

días. Esta ventaja, que es consecuencia del corto período de semidesintegración del torio-233, resulta en parte neutralizada por la necesidad de dedicar un tiempo importante que, por lo menos, es del orden de dicho período, a la purificación del torio-233, requiriéndose adicionalmente un tiempo igual a dos o tres períodos como mínimo para comprobar la calidad de la separación siguiendo la velocidad de desintegración de la muestra activa obtenida; esto significa que la sensibilidad efectiva del método no debe ser evaluada a partir de la actividad de torio-233 disponible al término de la irradiación, sino de la residual existente después del proceso de separación, medida y control, que puede ser fácilmente 64 veces menor que aquélla. Otro factor que contribuye a reducir dicha sensibilidad efectiva es la puesta en solución de la muestra irradiada, cuando es sólida; si ésta no es directa y fácilmente soluble, debe procederse a su disgregación, siendo en este caso el Na_2O_2 el fundente más adecuado, de acuerdo con la experiencia de nuestro laboratorio; ahora bien, para que este proceso pueda llevarse a cabo dentro de las condiciones de rapidez exigidas, resulta muy conveniente el empleo de la bomba Parr (1,2), pero esto limita notablemente el tamaño utilizable de la muestra y obliga a hacer un número considerable de análisis para eliminar los errores debidos a defectos de homogeneidad de la distribución de torio en ella, complicándose, en consecuencia, el tratamiento de los datos numéricos de que se dispone al final del proceso analítico; es cierto, sin embargo, que este último inconveniente se puede eliminar hoy día acudiendo a métodos automáticos de cálculo (2). Otra dificultad es que la rapidez con que debe llevarse a cabo la separación y purificación del torio impide prestar atención al posible residuo inatacado del proceso de disgregación mencionado más arriba, siendo, además, inútil tratar de determinar las pérdidas de elemento en esta etapa mediante la adición de portador antes de la disgregación, ya que el estado químico del torio en él y en la muestra puede ser distinto en muchos casos; ciertamente, cabe comprobar

en qué extensión ocurre esto mediante el empleo de patrones, pero de nuevo es difícil que exista analogía química entre estos y la muestra, aun concediendo gran confianza al valor recomendado de la concentración de torio en dichos patrones. Finalmente, la utilización analítica del torio-233 sólo es posible cuando el trabajo del analista puede ser llevado a cabo junto a un reactor nuclear. No obstante, a pesar de estos inconvenientes, es un método rápido y, por tanto, el más recomendable, si se cumple la última condición, cuando el número de muestras a analizar es elevado.

Muchos de los inconvenientes que presenta el análisis por activación mediante torio-233 se eliminan si la separación y purificación del elemento es previa a la irradiación, ya que desaparece entonces la premura de tiempo a que obliga el corto período de ese núclido, pudiéndose dedicar todo el necesario a dicha separación. Surgen, sin embargo, nuevas dificultades; por un lado, si la muestra es compleja, lo será también el método químico que se aplique para esto, siendo necesario, entonces, determinar el rendimiento de algún modo, cabiendo sólo utilizar con este fin torio-234 como trazador; ahora bien, éste es un emisor beta, como el torio-233, pero de período comparativamente largo, 24,1 días, por lo que no es posible aguardar a que se desintegre en su casi totalidad para efectuar la irradiación neutrónica, ya que deberían transcurrir no menos de 8 meses desde la separación del torio hasta su irradiación y medida del torio-233; cabe no esperar tiempo alguno, pero entonces la determinación de la actividad de este último y el control de su pureza a través de su velocidad de desintegración, se hacen sobre un fondo considerable de torio-234, lo cual perturba la sensibilidad y la precisión, empeorándolas; se puede, igualmente, suprimir este fondo filtrando las partículas beta del torio-234, de menor energía máxima que las del torio-233, pero también se pierden parte de estas últimas debido al carácter continuo del espectro de energías de este tipo de partículas, disminuyendo,

en consecuencia, la sensibilidad. Es importante, por otro lado, el riesgo de contaminación del torio separado y puro por trazas de este elemento contenidas en los reactivos empleados para ello y, aunque cabe tener en cuenta este efecto de "blanco", su corrección tiene siempre un cierto grado de aleatoriedad, principalmente porque debe hacerse la determinación necesaria independientemente del tratamiento analítico de las propias muestras problema; además, su error repercute en el del resultado analítico, aumentándolo.

La utilización del protactinio-233 elimina los inconvenientes derivados del corto período de su progenitor, pudiéndose dedicar varias jornadas a la labor de su separación y purificación a partir de la muestra irradiada sin que por ello se vea afectada apreciablemente la sensibilidad de la determinación analítica; es posible, además, por la misma razón dejar pasar algunos días antes de iniciar este tratamiento, con lo cual se eliminan por desintegración las interferencias producidas por los núclidos activados simultáneamente y con períodos de hasta algunas horas; el análisis puede llevarse a cabo a miles de kilómetros de distancia de un reactor nuclear, bastando hacer uso de los servicios comerciales de irradiación y de los métodos normales de transporte para el de las muestras irradiadas. Cabe hacer el ataque y puesta en solución de las de carácter sólido por el camino más adecuado a su naturaleza sin que la rapidez de su ejecución se convierta en condición prioritaria; esto permite utilizar muestras del tamaño más conveniente en relación con el fin propuesto, pudiéndose así compensar no sólo la menor sensibilidad global del método, sino, lo que puede ser más importante, la deficiente homogeneidad de la distribución del torio en las muestras analíticas, especialmente cuando son de origen mineral (24,25). Sin embargo, estas ventajas resultan neutralizadas en gran medida por el hecho de que el núclido que se debe manejar sólo es soluble en muy contados medios acuosos, presentando una gran tendencia a la hidrólisis y a la polimerización, lo cual se traduce en

la práctica en que su comportamiento sea errático y los rendimientos de su recuperación bajos y variables. Esta es la razón, a nuestro entender, de que los métodos diseñados para dicha recuperación con fines analíticos, recopilados en la Sección precedente, sean muy complejos en cuanto la matriz no tiene una composición sencilla, así como de que en la mayoría de los casos la medida final de la actividad se haga por espectrometría gamma, con objeto de, al abreviar el proceso de purificación, poder mantener un rendimiento conveniente y ejecutar el análisis en un tiempo prudencial. Esta razón ha favorecido también, a nuestro juicio, la aplicación de la activación indirecta (11, 13, 54), es decir, sobre el torio separado previamente de la matriz cuando la composición de ésta permite esperar que los productos de su activación constituyan una contaminación muy importante cualitativa y cuantitativamente del protactinio-233, como es el caso de los minerales de uranio y de los derivados de éste; sin embargo, este método contiene el mismo riesgo de error, ya citado, que si la actividad medida es la del torio-233.

Ahora bien, a nuestro juicio, este estado de cosas se debe principalmente a que no se han aplicado todavía rigurosamente a este campo los conocimientos adquiridos en el último decenio sobre el protactinio que, por un lado, hacen que sea éste uno de los elementos de química mejor conocido hoy día (20,22) y que, por otro lado, demuestran que su comportamiento en solución acuosa es totalmente normal si se presta atención a su solubilidad, es decir, si el medio contiene aniones capaces de complejarlo para inhibir así su tendencia a la hidrólisis y polimerización; en estas condiciones debe ser posible ponerlo establemente en solución a partir de matrices sólidas y purificarlo luego mediante técnicas sencillas de intercambio iónico y extracción en fase líquida.

C A P I T U L O II

SOLUBILIZACION DEL PROTACTINIO EN MINERALES DE URANIO IRRADIADOS CON NEUTRONES.

La posibilidad de poner en solución el protactinio contenido en la muestra analítica depende del estado en que se encuentre en ella y de que se consiga formar una especie química del mismo soluble en el medio acuoso de que se trate. Toda vez que en nuestro caso, el isótopo del protactinio que nos interesa, el de masa 233, se origina en el seno de los compuestos de torio presentes en la muestra mineral, parece oportuno prestar atención a este aspecto para pasar luego al problema planteado por la limitada solubilidad de los compuestos de protactinio, como punto de partida de nuestro estudio acerca de la posibilidad de poner cuantitativamente el protactinio en solución a partir de un mineral.

2. 1. GEOQUIMICA DEL TORIO.

El torio presenta una analogía geoquímica notable con el titanio, circonio, hafnio, itrio y los elementos de las tierras raras, por un lado, y con el uranio, por otro (24), acumulándose preferentemente en la litosfera superior con una concentración media en las rocas ígneas del orden de 11 partes por millón, aunque crece en ellas desde las básicas (2 ppm) a las ácidas (13 ppm). Sólo se conocen dos minerales independientes de torio, la torianita $(Th,U)O_2$ y la torita, u orangita, $Th[SiO_4]$ que aparecen como componentes escasos de las pegmatitas; esta última es isomorfa del circón y, como los radios iónicos del Th^{+4} y del Zr^{+4} son muy parecidos, gran parte del torio de la litosfera superior aparece incorporada a la estructura del circón, así como a otros minerales de circonio, aunque no es menos importante la fracción del mismo que se encuentra en los minerales de las tierras raras, donde la

substitución isomorfa puede ser aun más amplia que en el circón; por lo general, se encuentra torio donde predominan las tierras céricas, en particular en las sienitas pegmatíticas y nefelínicas; también se le encuentra en cantidades importantes en la monacita y la allanita, substituyendo el ión PO_4^{-3} al SiO_4^{-4} , a los efectos de la coordinación del elemento. La meteorización de las rocas primarias deja sin atacar parte del torio, especialmente el contenido en las monacitas; sin embargo, otra parte se disuelve, aunque se hidroliza con facilidad, acumulándose entonces en las rocas sedimentarias de origen arcilloso o pizarroso. La solubilidad mucho menor del torio, comparada con la del uranio, se pone de manifiesto en que el agua del mar contiene tres veces más del último que del primero.

Aunque el principio de la conservación de la cantidad de movimiento, exige que el núcleo de torio-233 formado como consecuencia de la reacción nuclear de captura radiativa, se desplace dentro del retículo cristalino donde se encontraba el núcleo de torio-232 que sufrió dicha reacción, ni la energía ni la masa nuclear puestas en juego permiten que la magnitud de este desplazamiento (59) sea importante respecto a las dimensiones del retículo cristalino en cuestión, por lo que, si bien no hay información en relación con este fenómeno, es de esperar que los átomos de protactinio-233 de que quepa disponer para el análisis, aparezcan incluidos en la misma estructura que contiene al torio.

2. 2. FORMAS QUIMICAS DEL PROTACTINIO EN SOLUCION.

Aunque el protactinio puede existir en solución con las valencias + 4 y + 5 (15, 17, 20), la inestabilidad de la primera frente a la oxidación en las condiciones normales de trabajo, hace que sólo la segunda tenga interés para nosotros.

El carácter poco electropositivo del elemento da lugar a que exhiba una marcada tendencia a la hidrólisis, especialmente en ausencia de agentes complejantes fuertes, debiéndose aceptar que la fórmula general de sus especies en solución es

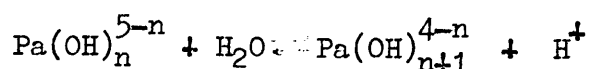


mientras su concentración no sea suficiente para la formación de complejos polinucleares; esta tendencia, que se manifiesta a concentraciones comparativamente bajas, ha impedido hasta ahora aplicar métodos directos a la determinación de la composición de estas especies, limitándose los estudios hechos con este fin al empleo de técnicas como el intercambio iónico o la extracción (60) que sólo dan información sobre los cambios que sufre la estructura del complejo al pasar de una a otra fase, quedando en un plano conjetural la propia estructura en ambas. Parece ser, sin embargo, que la reciente introducción de la espectrometría de Raman puede aportar en el futuro mucha luz (61-63) y confirmar o eventualmente rechazar las hipótesis de carácter estructural formuladas hasta ahora.

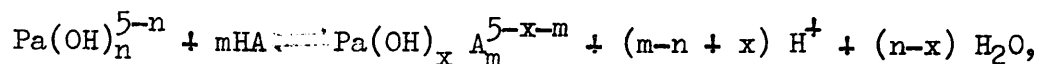
Los iones hidrolizados del protactinio son fácilmente condensables en especies poliméricas de muy baja solubilidad, cuya velocidad de formación y evolución es lenta; si la concentración de protactinio en el medio es suficiente, llegan a separarse como hidroxí- u oxocomplejos de composición muy variable, que suelen incluir cantidades también variables de los aniones presentes en el medio de partida. Por otro lado, cuando la concentración de estas especies es tan baja que no llega a alcanzarse el producto de solubilidad, tienden a absorberse en otras partículas coloidales presentes en el medio, con lo que su comportamiento aparente tiene poco que ver con la realidad; aún en el caso de que, tomadas las debidas precauciones, pueda establecerse la na-

turalidad real de las especies en solución verdadera a muy baja concentración, los resultados son muy difícilmente extrapolables a concentraciones mayores por la dificultad apuntada más arriba.

La tendencia del protactinio a la hidrólisis en solución acuosa va acompañada, sin embargo, de una afinidad muy marcada hacia ligandos aniónicos para formar complejos, aspecto sobre el cual hay una literatura comparativamente abundante, cabiendo citar, por ejemplo, los datos de Kolarich et. al.(64) y que, aunque corresponden a ensayos preliminares, resultan suficientemente ilustrativos, pudiéndose, en general, decir que existe en solución acuosa una competencia entre la reacción de hidrólisis:



y la de formación de complejos con ligandos aniónicos:



dependiendo el mayor peso de una u otra y la naturaleza de las especies en solución, de la capacidad complejante del ligando y de las concentraciones de los componentes del sistema; respecto al primer factor condicionante, existe evidencia suficiente de que el orden de dicha capacidad respecto al protactinio es $\text{FH} \cdot \text{IO}_3\text{H} > \text{SO}_4\text{H}_2 > \text{ClH} = \text{NO}_3\text{H} > \text{ClO}_4\text{H}$, siendo prácticamente nula la de este último, razón por la que se le emplea como medio cuando se trata de determinar la naturaleza de las especies que forma el protactinio en ausencia de agentes complejantes, que depende de la acidez, de la concentración de elemento, del modo de preparación de las soluciones y de su edad (20).

El catión menos hidrolizado del protactinio a escala de trazador

es el $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$, que incluye el grupo $\text{Pa} = \text{O}$ de estabilidad particularmente elevada, incluso en medios complejantes; este ión existe en soluciones de fuerza iónica igual a 3 (ClO_4^- , Li^+ , H^+) y de acidez comprendida entre 10^{-5} y 6M. Cuando la acidez es menor que 1M empieza a formarse el ión $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$ que llega a predominar a pH 3. A valores mayores del pH se admite la existencia de la especie neutra $\text{Pa}(\text{OH})_5$, si bien durante un tiempo muy breve ya que evoluciona pronto hacia formas poliméricas coloidales que se pueden separar por centrifugación o filtración. En medios de acidez mayor que 6M se admite la presencia del ión PaO^{3+} , cuya existencia parece estar confirmada en ClO_4H de concentración superior a 8M. Por otro lado, dentro del ámbito de existencia de cada especie catiónica monómera, la tendencia a formar polímeros, al aumentar la concentración de protactinio, aparece tanto más pronto cuanto menor es la acidez del medio.

En ácido nítrico, cuando la concentración de éste es mayor que 1M y la de protactinio es inferior a 10^{-4} M, existen complejos bastante estables cuya composición responde a la fórmula general $\text{Pa}(\text{OH})_n(\text{NO}_3)_x^{(5-n-x)+}$, siendo poco probable la presencia de especies no hidroxiladas, de tal modo que se admite que, al aumentar la concentración de ácido desde 1M hasta 12M, van apareciendo sucesivamente los complejos $\text{Pa}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)^{2+}$, $\text{Pa}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2^+$, $\text{Pa}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Pa}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4^-$, pasándose de las formas catiónicas a las aniónicas a una concentración de NO_3H del orden de 4-5M. Las formas existentes cuando la concentración de ácido es menor que 0,5M, son las mismas que en medio ClO_4H de igual concentración; esto y el hecho de que la polimerización se manifieste incluso en NO_3H 6M, si la concentración de protactinio es mayor que 10^{-3} M, ponen de manifiesto el escaso poder complejante de los iones NO_3^- .

Por otro lado, cuando la concentración de ClH es inferior a 1M y la de protactinio menor que 10^{-5} M, existen en solución los mismos comple-

- 23 -

jos que en medio ClO_4H de igual acidez; ahora bien, a partir de ClH 3M empiezan a aparecer clorocomplejos de composición general $\text{Pa}(\text{OH})_n \text{Cl}_x^{(5-n-x)+}$ cuya carga pasa desde + 1 ($\text{PaO}[\text{OH}]\text{Cl}^+$) hasta -3 (PaCl_8^{3-}), a medida que la concentración de ácido aumenta hasta 12M, apareciendo en ClH 4M el primer complejo aniónico,



Aunque la estabilidad de las soluciones clorhídricas de protactinio es considerablemente mayor que las perclóricas o nítricas, cuando la concentración de ácido es menor que 10M, se llegan a formar polímeros centrifugables después de un período variable de inducción.

La naturaleza de los complejos de protactinio en solución sulfúrica está aún deficientemente establecida, especialmente cuando la concentración de elemento es mayor que 10^{-4}M (65); sin embargo, puede admitirse que a escala de trazador y cuando la concentración de ácido es inferior a 0,01M, el protactinio se comporta igual que en ClO_4H de la misma acidez, apareciendo el catión PaOSC_4^+ en SO_4H_2 0,1M y el anión $\text{PaO}(\text{SO}_4)_2^-$ entre 0,5 y 3M; cuando la concentración de ácido es mayor, la carga del complejo es ya de -3, teniendo lugar en esa zona la transición desde la última forma a la $\text{Pa}(\text{SO}_4)_3^-$ para llegar finalmente a $\text{Pa}(\text{SO}_4)_4^{3-}$.

La solubilidad del protactinio en presencia de iones fluoruro es muy elevada en comparación con otros medios complejantes, no teniendo lugar ahí fenómenos de hidrólisis o polimerización. La gran capacidad del protactinio a formar complejos fluorados se pone de manifiesto en que la especie PaF_7^{2-} es estable desde que la concentración de FH es del orden de 10^{-3} hasta 8M. Cuando la concentración de ácido está por debajo de ese nivel inferior, aparecen especies mixtas oxo ó hidroxofluoradas, que existen incluso cuando $[\text{F}^-] = 10^{-7}$, con tal de que la acidez del medio sea superior a 10^{-5}M . Por

otro lado, basta que la concentración de ión fluoruro sea de $10^{-4}M$ en un medio cuya concentración ácida sea de 1 a $3M$ para que el ión dominante sea $HPaF_7^-$, que existe también en FH de concentración superior a $10M$. Finalmente, está comprobada la existencia del ión PaF_8^{3-} en medios de pH comprendido entre 2 y 7 donde la concentración de ión fluoruro es mayor que $0,5M$.

Cerramos aquí esta exposición del comportamiento del protactinio en solución acuosa ya que los medios citados son los que merecen más nuestro interés, no sólo desde el punto de vista de la solubilización del protactinio a partir del mineral irradiado, sino, además, desde el del tratamiento posterior de la solución obtenida.

2.3. SOLUBILIZACION DEL TORIO Y DEL PROTACTINIO A PARTIR DE MINERALES.

El método recomendado para la puesta en solución del torio en muestras minerales se inicia con la disgregación con Na_2O_2 (1-5, 10-13, 23) que puede ir seguida de la del residuo con SO_4^{HK} (3, 23), aunque en muchos casos pueden emplearse métodos más sencillos, como el ataque ácido, debiéndose entonces tener en cuenta la tendencia del torio a quedar ocluído en el precipitado de sílice insolubilizada o en los productos de la hidrólisis en medio ácido de elementos tales como niobio, tántalo y titanio, especialmente en presencia de circonio y de iones fosfato; de ahí que resulte conveniente atacar y solubilizar estos precipitados con FH para recuperar el torio como fluoruro insoluble, o disolver directamente el mineral con FH junto con NO_3H o ClO_4H , eliminando luego los iones fluoruro por evaporaciones reiteradas en presencia de un ácido mineral poco volátil (23).

La reputación del protactinio de dar compuestos difícilmente solubles o de comportamiento anómalo y poco reproducible en solución (18), ha hecho que en los años transcurridos desde su descubrimiento se hayan aplicado todos los métodos imaginables para su puesta en solución a partir de minerales

o de cualquier otra matriz que haya merecido algún interés.

Así, por ejemplo, en los primeros ensayos de separación y purificación del protactinio de origen natural, el isótopo de masa 231, se usó como materia prima la pechblenda de Joachimstahl o de otro origen, o su residuo silíceo resultante de la recuperación del uranio y del radio (15). Hahn y Meitner atacaron la pechblenda con NO_3H conc., añadieron Ta_2O_5 al residuo del ataque y disolvieron el conjunto en una mezcla de SO_4H_2 y FH; después de evaporar la solución a sequedad y de calcinar el nuevo residuo, lo lixiviaron con agua regia y, finalmente, lo acabaron de disolver con FH. En otras operaciones estos mismos autores atacaron directamente el mineral con una mezcla de FH y SO_4H_2 o lo disgregaron con SO_4HK . Widdowson y Russell usaron NO_3H para el ataque y el residuo, mezclado con Ta_2O_5 , lo disgregaron con KOH. Tchong Da Tchong utilizó mezcla sulfonítrica en unas ocasiones y en otras agua regia. Grosse, por su parte, obtuvo por primera vez protactinio puro en cantidad ponderable (2 mg), lixivando residuos de la pechblenda de Joachimstahl con ClH en caliente para eliminar ciertos macroconstituyentes y disgregando a continuación con Na_2CO_3 ; lixivió con agua la masa fundida y disolvió con ClH el residuo donde estaba concentrada la mayor parte del protactinio. A su vez, Boussières y Haïssinsky solubilizaron el protactinio con FH, despreciando el resto no disuelto.

Más recientemente Golden y Maddock (66) utilizaron residuos del beneficio del uranio a partir de mineral de Katanga, tratándolos con cleum para lixiviar ciertos macrocomponentes y disolviéndolos luego con FH, aunque comprobaron que basta el ataque con éste último para poner cuantitativamente el protactinio en solución. Vernois, Conte y Muxart (67) han seguido un camino más complicado para recuperar con un rendimiento de casi el 80 por ciento el protactinio contenido en 78 kg. de residuo silíceo de Joachimstahl; para ello lo fundieron varias veces con NaOH, lixivando la masa fundida con agua en to

das las ocasiones; el residuo se trató luego sucesivamente con ClH y con FH, aprovechándose los filtrados. Por otro lado, según Schevchenko et al (68), el ataque sulfonítrico convencional de los minerales de alto contenido en uranio explotados en Rusia, permite poner en solución la mitad aproximadamente del protactinio que lo acompaña, siendo muy simple su recuperación posterior, y confirmando así los datos obtenidos previamente por Katzin et al (69) en Estados Unidos.

Sin embargo, las notorias dificultades que presenta el empleo de residuos de mineral como materia prima para la recuperación de protactinio en cantidades ponderables, hizo que se prestara atención con este fin a otros materiales que, por ser también productos residuales del beneficio del uranio, se acumularon en gran cantidad durante los años iniciales del esfuerzo nuclear militar norteamericano, cuando se explotaban minerales de alto contenido en uranio. Uno de los más prometedores desde el punto de vista de la recuperación de protactinio resultó ser (14, 69) el precipitado formado cuando la solución resultante de la lixiviación sulfonítrica de los minerales se trataba con un exceso de CO_3Na_2 para eliminar ciertos contaminantes, ya que debía contener el protactinio solubilizado durante el ataque del mineral. Para disolver el protactinio contenido en este precipitado, Kraus y Van Winkle (70) utilizaron primero NO_3H para eliminar la mayor parte de los sólidos, quedando el 95 por ciento del protactinio inicial en el residuo insoluble; la lixiviación de éste con FH y SO_4H_2 permitió recuperar más del 90 por ciento del protactinio. Thomson, Van Winkle y Malm (71) solubilizaron, en cambio, el precipitado digiriéndolo primero con NaOH y atacándolo luego con NO_3H , recuperándose de esta solución el protactinio por coprecipitación.

Ahora bien, en otros lugares, como en la fábrica de uranio de Springfield, en el Reino Unido, se substituyó la etapa de adición de carbonato por otra de precipitación de SO_4Ba , con lo que el protactinio acompañaba al

uranio durante una parte mayor del tratamiento para el beneficio de éste, para concentrarse finalmente en los lodos que se forman en la extracción del uranio con éter en medio nítrico (72).

El tratamiento de este material para la recuperación simultánea de ambos elementos se llevó a cabo mediante una primera etapa ataque con NO_3H diluído, suficiente para poner en solución el uranio y la mayor parte de los sólidos, quedando casi todo el protactinio concentrado en el residuo insoluble del que se recuperó por lixiviación con FH diluído. Salutski et al. (73) desarrollaron en Estados Unidos un método aplicable a lodos del mismo tipo acumulados en una fábrica de uranio de dicho país; como medio de ataque emplearon ClH diluído; hirviendo luego la solución previamente saturada con ClNa , separó por coagulación un precipitado que colectó cuantitativamente el protactinio junto con sílice y calcio; eliminaron la primera por digestión con NaOH y el residuo de hidróxidos se disolvió en ClH 9N, pudiéndose purificar a continuación el protactinio por intercambio iónico.

Aunque estos métodos están vinculados a la obtención de protactinio de origen natural, su escasa concentración en los materiales de partida y el propósito definido de la mayoría de los autores de recuperarlo lo más cuantitativamente posible, hacen que difieran muy poco de ellos los aplicados con fines específicamente analíticos; quizás el que se aparta más de los descritos hasta aquí es el desarrollado por Conte et al., (74) sacando partido de la diferente volatilidad de los cloruros anhidros de protactinio, silicio y titanio; el protactinio que queda acumulado en el residuo de la cloración a alta temperatura, se pone en solución mediante una mezcla de FH y ClH ; sin embargo, estos mismos autores han empleado también la disgregación con $\text{F}_2\text{H}_2\text{NH}_4$ para analizar protactinio en residuos silíceos.

La solubilización del protactinio-233 con vistas al análisis por activación de torio se ha llevado a cabo por ataque ácido de la matriz medianan

te NO_3H , ClO_4H , FH y SO_4H_2 en el caso de lodos y arcillas (39), con ClH y FH en el de meteoritos férricos (40) o con ClH , NO_3H , ClO_4H y FH a partir de meteoritos pétreos (41), con ClH y trazas de FH en hidróxidos de torio y hierro (44) o, simplemente, ClH para el análisis de aluminio (45) o NO_3H para el de tejidos biológicos (47). Sin embargo, se ha hecho uso también de la disgregación con Na_2O_2 en el análisis de meteoritos pétreos (41) y de rocas (42, 44), aunque en este último caso se ha utilizado igualmente el SO_4HK (49).

Por otro lado, el interés del protactinio-231 para el estudio de la génesis y la cronología de las formaciones geológicas del cuaternario y actuales (75, 76) ha hecho que se pusieran a punto métodos para su análisis que incluyen, igualmente, un proceso de solubilización como etapa inicial, que consiste generalmente en un ataque ácido, puesto que el macroconstituyente principal de las muestras de interés suele ser un carbonato alcalino. Así, Sackett (75) las digiere primero con SO_4H_2 , utilizando luego FH para atacar la sílice y eliminarla calentando hasta humos de SO_3 ; en cambio, Rona et al. (77), para disolver muestras del mismo origen emplean una mezcla a partes iguales de FH , NO_3H y ClH , mientras que Sakanoue et al. (78) utilizan preferentemente NO_3H con una traza de FH . En el análisis de sedimentos marinos formados por arcillas rojas y fangos de globigerinas y diatomeas, Teh-Lung Ku (79) hace en primer lugar un ataque con ClH , seguido de otros con ClH y NO_3H , y, finalmente, con FH y ClO_4H . Por su parte Rosholt prefiere la disgregación con Na_2O_2 (80) para el análisis de protactinio-231 en sedimentos marinos (76), lacustres (81) y en fósiles de moluscos del pleistoceno (82). A su vez, Elizarova y Kuznetsov utilizan con el mismo fin la disgregación con FNH_4 (83).

Fuera ya del ámbito geoquímico, Scherff y Herrmann han demostrado que se obtienen resultados excelentes en la recuperación del protactinio-231 mediante el ataque con mezclas de ClO_4H ó SO_4H_2 con FH , habiéndolo aplicado

a muestras tan diferentes como lodos de la fábrica de beneficio de minerales de uranio de Springfield (Reino Unido), columbitas, itrotantalitas, tantalocolumbitas y areniscas uraníferas (84).

2. 4. PARTE EXPERIMENTAL.

2. 41. Selección de un método de ataque de los minerales de uranio y de solubilización del protactinio-233.

La abundancia de métodos utilizados para la puesta en solución de muestras de naturaleza muy distinta con vistas a la separación analítica o preparativa de protactinio, viene contrarrestada por la escasez de información rigurosa acerca del carácter cuantitativo de los mismos. Ahora bien, aunque la disgregación con fundentes tales como el Na_2O_2 o el F_2NH_4 , y el ataque en medio acuoso parecen conducir a resultados igualmente satisfactorios, se introducen generalmente en el primer caso cantidades importantes de elementos cuya eliminación puede dar lugar a pérdidas de rendimiento o que, de no eliminarlos, pueden interferir en las etapas siguientes de separación y purificación (84); por otro lado, estimamos que las drásticas condiciones de temperatura propias de una disgregación pueden favorecer la combinación del protactinio bajo formas que dificulten luego su puesta cuantitativa en solución.

En cambio, el ataque ácido conduce directamente a una solución en un medio que, convenientemente elegido, puede ser muy favorable para inhibir la aparición de formas químicas del protactinio insolubles, poliméricas o de una composición mal controlada, eliminándose, por tanto, toda posibilidad de pérdidas del mismo por adsorción (85) o por comportarse en el tratamiento posterior de modo distinto al esperado. Además, un ataque ácido, lejos de aportar a las soluciones iones que puedan interferir con los presentes en el mineral, permite eliminar sílice simultáneamente, lo cual es de gran importancia en el tratamiento de los minerales de uranio ya que es ella el macrocomponente principal; la presencia de FH_4 , necesaria para este fin, favorece, finalmente, el intercambio isotópico entre el protactinio-233 presente en el mineral irradiado y el de masa 231 adicionado como trazador para la determinación final del rendimiento del proceso, asegurándose así que la forma química de ambos isótopos sea en adelante la misma, con tal de que el residuo del ataque sea inapreciable, en comparación con la cantidad total de mineral de que se parta, y que se pueda demostrar que no contiene protactinio. Finalmente, el ataque ácido por vía húmeda permite al operador mantenerse a una distancia de la muestra tratada mayor que en el caso de una disgregación, lo cual reduce en un riesgo menor de irradiación cuando se manejan materiales radiactivos.

De los métodos descritos en la literatura para el ataque de minerales y solubilización del protactinio, parece aconsejable utilizar aquellos que hagan uso de ácidos que conduzcan a formas químicas del mismo solubles, de composición suficientemente definida y que se comporten frente a procesos de intercambio iónico y extracción de modo que se asegure su separación y purificación de forma rápida y eficaz, de tal modo que las pérdidas que ocurran

puedan sólo ser achacadas a causas accidentales y ajenas al proceso químico. Esto lleva a preferir como medio de ataque los ácidos fluorhídrico, clorhídrico y sulfúrico y a excluir el nítrico y perclórico, especialmente este último, de difícil eliminación por evaporación y cuya presencia favorece la formación de hidroxocomplejos catiónicos fácilmente adsorbibles.

A la vista de estas circunstancias se creyó oportuno comprobar la viabilidad del ataque con los siguientes agentes:

- a) Mezcla SO_4H_2 - FH
- b) Mezcla NO_3H - FH y eliminación posterior del NO_3H y del FH con SO_4H_2

En cualquier caso la solución final debía ser aproximadamente 12N en ClH y 0,03N en FH, en tanto que la concentración de SO_4H_2 en ella debía ser mínima con objeto de no interferir con la etapa inmediata de purificación por intercambio aniónico.

Por otro lado, el ataque debía llevarse a cabo en recipientes de Teflón, material resistente a los ácidos previstos y que permite trabajar hasta temperaturas de 275°C; ofrece, además, la ventaja sobre el platino de que la tendencia del protactinio a adsorberse en él es mucho menor (84, 86).

2. 42. Metodología.

Muestras minerales.

- Mineral patrón de uranio OIEA-1[‡]:

Contenido de uranio: 0,314%, como U_3O_8

Otros componentes (análisis espectrográfico):

| | | | | | | | |
|-------------------------|----------------|--------|-------------------------|------------------------|--------|-----------------------|--------|
| Al_2O_3 | 4,5% | ; | Cr_2O_3 | 0,001% | ; | MgO | 0,15% |
| B_2O_3 | 0,02% | ; | CuO | 0,24% | ; | MnO | 0,02% |
| BaO | 0,03% | ; | Fe_2O_3 | 10,0% | ; | Na_2O | 0,07% |
| BeO | 0,003% | ; | Ga_2O_3 | 0,002% | ; | NiO | 0,001% |
| CaO | 0,078% | ; | Li_2O | 0,06% | ; | PbO | 0,008% |
| | SiO_2 | 76,0% | ; | TiO_2 | 0,04% | | |
| | SnO | 0,003% | ; | V_2O_5 | 0,008% | | |

[‡]Preparado por la División de Química Analítica de la JEN bajo contrato con el Organismo Internacional de Energía Atómica.

Especies mineralógicas caracterizadas por orden decreciente de cantidad: cuarzo, limonita, arcilla, pirita, calcosina y torbernita.

- Mineral patrón de uranio OIEA-4^u:

Contenido de uranio: 0,344%, como U_3O_8 .

Otros componentes (análisis espectrográfico)

| | | | | | | | |
|-----------|--------|---|-----------|--------|---|----------|---------|
| Al_2O_3 | 16,5 % | ; | Fe_2O_3 | 12,8 % | ; | NiO | 0,004 % |
| B_2O_3 | 0,05 % | ; | Ga_2O_3 | 0,005% | ; | P_2O_5 | 0,54 % |
| BaO | 0,03 % | ; | K_2O | 1,4 % | ; | PbO | 0,1 % |
| CaO | 0,52 % | ; | Li_2O | 0,02 % | ; | SiO_2 | 58,0 % |
| CoO | 0,004% | ; | MgO | 10,6 % | ; | TiO_2 | 0,81 % |
| Cr_2O_3 | 0,006% | ; | MnO | 0,35 % | ; | V_2O_5 | 0,08 % |
| CuO | 0,02 % | ; | Na_2O | 0,18 % | ; | | |

Especies mineralógicas caracterizadas: pizarra clorítica formada fundamentalmente por sericita, cuarzo, clorita, moscovita y biotita, mineralizada por magnetita (escasa), pirita y pechblenda.

En algunos ensayos se utilizaron muestras de estos minerales irradiadas durante 5 días en el tubo vertical del reactor JEN-1 (flujo: 5×10^{12} neutrones. $cm^{-2} \cdot seg^{-1}$ a 1 MW) y dejadas después en reposo durante aproximadamente un mes.

Reactivos:

Preparados a partir de los correspondientes ácidos concentrados Merck o Probus.

Material diverso:

Cápsulas y vasos de Teflón calentados con mechero de gas sobre baño de aceite de silicona.

Varillas y embudos de polietileno.

Viales de poliestireno para la medida de la actividad de las muestras.

Frascos de polietileno de 35 ml de capacidad y cuentagotas del mismo material de 0,5 y 1,5 ml.

Balanza analítica Mettler.

Medida y caracterización de los componentes radiactivos.

Las medidas de actividad global se han efectuado con un equipo Philips compuesto de fuente de alta tensión, escala y cronómetro electrónico

con dispositivo automático de interrupción de la medida a un tiempo o a un número total de impulsos previamente determinado, además de amplificador de la altura de los impulsos y discriminador; este equipo se ha conectado a un detector de centelleo del mismo origen con cristal plano de Na(Tl)I de 2 x 2 pulgadas alojado en un blindaje de plomo de diseño JEN.

Para la medida de su actividad global, las muestras se han colocado en viales de poliestireno con tapa hermética de polietileno, procurando en todos los casos que el volumen de las muestras tomadas en cada experiencia sea idéntico, con objeto de eliminar la influencia de la autoabsorción y la geometría entre muestras homogéneas. Para limitar más la dispersión entre medidas por esta última causa, se utilizó un disco centrador de plástico sobre el cristal detector.

Para determinar la actividad global de las soluciones encontradas a lo largo de los ensayos efectuados, cuyo volumen excedía del admisible en los viales citados, se ha relacionado el peso de dichas soluciones con el de alícuotas convenientes colocadas en viales y cuya actividad se ha medido.

La determinación de la naturaleza de los principales componentes radiactivos que entran en juego se ha realizado por espectrometría gamma mediante un equipo formado por un detector de centelleo montado según un diseño JEN y dotado de un cristal plano de Na(Tl)I de 3 x 3 pulgadas, alojado en un blindaje cilíndrico de plomo y de bajo fondo, de diseño también propio, y acoplado a un sistema amplificador y analizador Intertechnique de 400 canales, unido a una máquina IBM para la recogida de los datos en forma digital. La caracterización de componentes radiactivos se ha completado tomando espectros a tiempos diferentes desde la irradiación y desde el momento de los tratamientos químicos efectuados; dado que la mayor parte de la actividad de las muestras irradiadas se debe a productos de fisión del uranio, se utilizaron los datos de Hattori (87) y de Grocker y Turner (88) para facilitar su identificación.

Trazador empleado

Protactinio-233; preparado según se indica en otro lugar de esta memoria.

Métodos ensayados de ataque.

a) Ataque con SO_4H_2 y FH: A la muestra (0,5 g de mineral finamente pulverizado) en una cápsula de teflón se le añaden 5 ml de SO_4H_2 6N y 5 ml de FH 11N, dejándose el conjunto en reposo durante aproximadamente 1 hora a la temperatura ambiente; se calienta a continuación progresivamente hasta humos de SO_3 , procurando que el líquido no llegue a hervir; una vez fría la cápsula se añaden lentamente 5 ml de agua y luego 5 ml de FH conc., repitiéndose la calefacción hasta humos de SO_3 ; la adición de FH conc. y la eliminación se repiten otras dos veces. Se añaden a continuación 15 ml de FH aproximadamente 11N y se deja en reposo a temperatura ambiente durante 1 hora; se elimina el residuo por filtración y se lava la cápsula y el filtro con 10 ml de FH de la misma concentración que se unen al filtrado; se calienta nuevamente hasta humos de SO_3 y se deja enfriar la cápsula. Finalmente, se añaden cuidadosamente 15 ml de ClH 12N-FH 0,03N, dejándose reposar durante por lo menos 1 hora. La solución se trasvasa a un frasco de plástico a través de un embudo de plástico con el vástago semiobturado con un tapón de viruta de teflón, lavándose a continuación la cápsula con otros 15 ml de la misma mezcla ClH-FH que se añaden al frasco.

b) Ataque con NO_3H -FH. A la muestra en las mismas condiciones se le añaden 5 ml de agua y 10 ml de una mezcla a partes iguales de NO_3H conc. dejando el conjunto en reposo durante 1 h. aproximadamente; se calienta a continuación suavemente hasta muy poco volumen, procurando que el líquido no hierva, o a lo sumo, que lo haga muy despacio. Una vez fría la cápsula se añaden otros 10 ml de la mezcla NO_3H -FH, repitiéndose la concentración hasta muy poco volumen. Se repite el ataque con 15 ml de FH aproximadamente 11N, y después de haber evaporado hasta casi sequedad, con 10 ml de FH de la misma concentración y 1,5 ml de SO_4H_2 conc., repitiéndose la calefacción hasta humos de SO_3 . Se añaden nuevamente 15 ml de FH 11N y se continúa el proceso del modo descrito en el párrafo anterior.

En los ensayos hechos con mineral no irradiado y adición de trazador de protactinio-233, la incorporación de éste se ha hecho al iniciar el ataque.

En el caso del mineral OIEA-4 se ha sustituido la adición final de 15 ml de ClH 12N-FH 0,03N por una de 1 ml de FH conc., seguida de 15 ml de ClH 12N, empleándose luego 15 ml de ClH 11,8N-FH 0,3N para lavar la cápsula.

2. 43. Resultados.

En las Tablas 2-1, 2-2, 2-3 y 2-4 se recogen los resultados obtenidos al atacar muestras de 0,5 g de mineral según los métodos indicados, con adición de trazador de protactinio (aproximadamente 1 ml en medio ClH 11,8N FH 0,3N); en todos los casos se obtiene por cantidad recuperada la total de la solución final. La actividad residual en las cápsulas utilizadas para los ataques ha sido nula en todas las ocasiones, siendo inapreciable el residuo en el caso del mineral OIEA-1; aunque en el del OIEA-4 queda un ligero residuo negro, su actividad es igualmente nula.

Por otro lado, la Tabla 2-5 contiene la actividad de los residuos resultantes de la aplicación de los métodos indicados a muestras de ambos minerales irradiadas en el reactor JEN-1 durante una semana y dejadas en reposo durante un mes; cada ensayo se hizo por duplicado, añadiendo en los casos que se indican una actividad de protactinio-233 del orden de 10^6 cuentas por minuto al iniciar el ataque. Los espectros gamma de estos residuos, registrados a los 61 y 83 días después de concluida la irradiación, ponen de manifiesto que sus componentes principales son escandio-46, bario-lantano-140 y cerio-141, al cabo de los tiempos indicados.

2. 5. DISCUSION

Los resultados recogidos en las Tablas 2-1 a 2-4 demuestran que, en las condiciones elegidas de trabajo, el protactinio se encuentra en una forma totalmente soluble ya que la actividad del mismo retenida en el medio filtrante utilizado es prácticamente despreciable frente a la puesta en juego en los ensayos, no existiendo en este sentido diferencia alguna entre los dos minerales ensayados, a pesar de haberla desde los puntos de vista de su compo-

TABLA 2-1

ATAQUE CON SO_4H_2 Y FH (Mineral OIEA-1).

| Muestra | Actividad añadida cpm [≠] | Actividad recuperada | | Actividad retenida en filtro | |
|---------|--|----------------------|------------------------|---------------------------------|--------------------|
| | | cpm [≠] | % | cpm [≠] | % |
| 1-1 | 605.405 | 563.754 | 93,06 | 5.660 | 0,94 |
| 1-2 | 302.905 | 328.576 | > 100,00 ^{≠≠} | 3.542 | 1,07 ^{≠≠} |
| 1-3 | 528.211 | 455.797 | 86,30 | 7.270 | 1,38 |
| 1-4 | 439.986 | 399.006 | 90,69 | 8.766 | 1,99 |
| 1-5 | 434.777 | 433.579 | 99,72 | 7.726 | 1,78 |
| | | Media = | 92,44 | Media = | 1,52 |
| | | s = | ± 5,62 | s = | ± 0,46 |

≠ Cuentas.min⁻¹.

≠≠ No tenido en cuenta en la media.

TABLA 2-2

ATAQUE CON NO_3H Y FH (Mineral OIEA-1).

| Muestra | Actividad añadida cpm [≠] | Actividad recuperada | | Actividad retenida en filtro | |
|---------|--|----------------------|--------|---------------------------------|--------|
| | | cpm [≠] | % | cpm [≠] | % |
| 2-1 | 508.585 | 490.012 | 96,35 | 4.468 | 0,88 |
| 2-2 | 490.953 | 454.694 | 92,61 | 4.165 | 0,85 |
| 2-3 | 445.735 | 422.612 | 94,81 | 3.966 | 0,89 |
| 2-4 | 470.997 | 446.520 | 94,80 | 3.344 | 0,71 |
| 2-5 | 394.440 | 379.646 | 96,25 | 4.101 | 1,04 |
| | | Media = | 94,96 | Media = | 0,87 |
| | | s = | ± 1,51 | s = | ± 0,12 |

≠ Cuentas.min⁻¹.

TABLA 2-3

ATAQUE CON SO_4H_2 Y FH (Mineral OIEA-4)

| Muestra | Actividad añadida $\text{cpm}^{\#}$ | Actividad recuperada | | Actividad retenida en filtro | |
|---------|---|----------------------|------------|---------------------------------|------------|
| | | $\text{cpm}^{\#}$ | % | $\text{cpm}^{\#}$ | % |
| 3-1 | 389.730 | 363.580 | 93,33 | 4.025 | 1,03 |
| 3-2 | 468.090 | 415.327 | 88,73 | 4.383 | 0,94 |
| 3-3 | 427.568 | 400.976 | 93,78 | 4.371 | 1,02 |
| 3-4 | 355.981 | 318.383 | 89,44 | 2.792 | 0,78 |
| 3-5 | 403.622 | 351.986 | 87,21 | 4.313 | 1,07 |
| | | Media = | 90,50 | Media = | 0,97 |
| | | s = | \pm 2,91 | s = | \pm 0,12 |

 $\#$ Cuentas. min^{-1} .

TABLA 2-4

ATAQUE CON NO_3H Y FH (Mineral OIEA-4).

| Muestra | Actividad añadida $\text{cpm}^{\#}$ | Actividad recuperada | | Actividad retenida en filtro | |
|---------|---|----------------------|------------|---------------------------------|------------|
| | | $\text{cpm}^{\#}$ | % | $\text{cpm}^{\#}$ | % |
| 4-1 | 628.435 | 598.857 | 95,29 | 4.475 | 0,71 |
| 4-2 | 593.761 | 588.644 | 99,14 | 5.227 | 0,88 |
| 4-3 | 567.985 | 541.320 | 95,31 | 3.683 | 0,65 |
| 4-4 | 585.632 | 538.760 | 92,00 | 4.237 | 0,72 |
| 4-5 | 570.014 | 535.809 | 94,00 | 4.052 | 0,71 |
| | | Media = | 95,14 | Media = | 0,73 |
| | | s = | \pm 2,61 | s = | \pm 0,17 |

 $\#$ Cuentas. min^{-1} .

TABLA 2-5

ACTIVIDAD DEL RESIDUO DEL ATAQUE DE MUESTRAS IRRADIADAS DE
LOS MINERALES OIEA-1 y OIEA-4.

| Muestra | Procedimiento de ataque. | Adición de protactinio-233 | Actividad opm [#] |
|---------|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| OIEA-1 | SO ₄ H ₂ + FH | Si | 113.495 |
| " | " | " | 122.328 |
| " | " | No | 146.149 |
| " | " | " | 130.201 |
| " | NO ₃ H + FH | Si | 49.520 |
| " | " | " | 100.340 |
| " | " | No | 102.573 |
| " | " | " | 98.225 |
| OIEA-4 | SO ₄ H ₂ + FH | Si | 109.371 |
| " | " | " | 85.667 |
| " | " | No | 110.575 |
| " | " | " | 93.936 |
| " | NO ₃ H + FH | Si | 89.458 |
| " | " | " | 95.607 |
| " | " | No | 93.581 |
| " | " | " | 67.370 |

[#] Cuentas.min⁻¹.

sición química y mineralógica. Aunque en ningún caso el rendimiento de la recuperación del protactinio es rigurosamente cuantitativo, las pequeñas pérdidas registradas deben ser atribuidas a causas mecánicas (salpicadura, arrastre de pequeñas gotas en el vapor, etc.), pudiéndose explicar así que dichas pérdidas sean mayores en el caso del ataque con mezcla SO₄H₂ + FH desde el principio del mismo, ya que se opera a mayor temperatura que cuando la etapa inicial es la mezcla de ácidos nítrico y fluorhídrico. En este último caso, la escasa acción complejante del ión nitrato frente al protactinio, mencionada en la Sección 2.2., que podría conducir a su insolubilización y adsorción, se encuentra ampliamente contrarrestada por la presencia de FH, habiéndose diseñado el método de modo tal que cuando es necesario eliminar este último ácido conjuntamente con los restos de silicio como F₄Si, queda el medio constituido

por otro ácido, el sulfúrico, cuya acción complejante sobre el protactinio es igualmente notoria.

Los resultados de la Tabla 2-5 confirman los anteriores en el sentido de que tampoco el residuo resultante del ataque de minerales irradiados con neutrones es capaz de retener protactinio por adsorción ya que su actividad es independiente de que se añada o no protactinio al principio del proceso y está integrada únicamente por núclidos que forman compuestos insolubles con los ácidos empleados al final del mismo; la prolongada irradiación de estas muestras en el reactor y el registro de sus espectros gamma al cabo de un tiempo comparativamente considerable iban encaminados a poner de manifiesto la posible retención en el residuo de protactinio-233 formado en las matrices respectivas a partir de torio; la ausencia de este núclido en los espectros gamma correspondientes, demuestra que su solubilización ha sido total.

Por consiguiente, ambos métodos de ataque son satisfactorios, ya que cumplen las dos condiciones requeridas; por un lado, son capaces de solubilizar el protactinio contenido en la matriz y, por otro, ponen a éste en una forma química totalmente soluble y, en consecuencia, no adsorbible. A nuestro juicio, debe preferirse el método iniciado por un ataque suave con NO_3H y FH , ya que la recuperación es ligeramente más favorable que con el otro y la dispersión del rendimiento de dicha recuperación es algo menor.

El hecho de que en nuestro caso no se hayan puesto de manifiesto las pérdidas importantes de protactinio en esta etapa que observan otros autores como, por ejemplo, Rona (77), puede ser debido a que la descomposición de la muestra es más completa, efectuándose, por otro lado, la eliminación del FH en un medio como el SO_4H_2 donde el protactinio es soluble, evitándose así la formación de PaF_7K_2 insoluble.

Puede observarse que la composición de la solución final del ataque tiene un contenido variable de FH que viene determinado por la mayor o menor concentración de iones que, como el Al^{+3} , son fuertemente complejados por el fluoruro disminuyendo, por consiguiente, su concentración libre; por esta razón, la cantidad añadida de FH al final de ataque del mineral OIEA-4 es función de su concentración de aluminio.

La concentración de torio en los minerales utilizados en estos ensayos es del orden de 9 ppm en el OIEA-1 y de 4 ppm en el OIEA-4 (2), no pudiendo, por tanto, definir su análisis mineralógico en que forma se encuentra en ellos dicho elemento; igualmente, no podemos nosotros tampoco precisar si dicha forma ha sido alterada en el curso del ataque de dichas muestras o si, por el contrario, persiste sin modificación en el residuo del mismo; por consiguiente, no cabe formular hipótesis alguna acerca del mecanismo inicial de la solubilización del protactinio, salvo en forma alternativa; si el ataque afecta a la forma química del torio en el mineral, es posible que dicha solubilización sea consecuencia del desmoronamiento de la estructura cristalina correspondiente a dicha forma, en la que debe encontrarse como silicato u óxido y, por tanto, fácilmente convertible en fluoro- o sulfatocomplejo soluble; si, por el contrario, la forma química del torio en el mineral resiste el ataque, la solubilización del protactinio debe ser el término final de un proceso de lixiviación iniciado por la impregnación del retículo cristalino por iones fluoruro o sulfato, ayudado por la eliminación del macroconstituyente, sílice. Sin embargo, mientras no se hagan ensayos sistemáticos con compuestos puros y cristalinos de torio, no será posible, a nuestro entender, dilucidar este problema.

C A P I T U L O I I I

SEPARACION Y PURIFICACION DEL PROTACTINIO POR INTERCAMBIO

ANIONICO EN MEDIO ClH-FH.

La irradiación de un mineral de uranio con neutrones, con vistas a la determinación de su contenido de torio por activación mediante el isótopo de masa 233 del protactinio, da lugar a la formación de un número considerable de núclidos radiactivos con una actividad total elevada, como se pone de manifiesto en las Tablas 3-1 y 3-2 donde se resumen, para el caso del mineral patrón OIEA-1 (cf. 2.42.), los resultados deducidos por cálculo a partir de valores tabulados de las magnitudes que entran en juego (89, 90) y de unas condiciones de irradiación y enfriamiento, indicadas en la Tabla 3-1, que pueden corresponder a las muestras reales de trabajo. El proceso analítico debe requerir, por tanto, etapas de separación del protactinio de los constituyentes estables y radiactivos del sistema y otras de purificación final del mismo hasta ponerlo en una forma apta para la medida de la actividad beta o gamma de su isótopo de masa 233, objeto del análisis, y de la alfa del isótopo de masa 231, adicionado al principio del proceso como indicador del rendimiento químico final.

Demostrada la posibilidad de atacar muestras irradiadas de mineral de uranio, de modo que el protactinio-233 se ponga en solución de modo prácticamente cuantitativo, se ha elegido el intercambio iónico como técnica más idónea para la separación inicial del mismo, ya que la información bibliográfica disponible la presenta como suficientemente selectiva y cuantitativa; además, parece posible disponer del protactinio al final del proceso de intercambio iónico, en una solución de composición simple y reproducible y apta, por tanto, para diseñar a partir de ella una etapa ulterior de purificación.

TABLA 3-1

ACTIVIDAD RESULTANTE DE LA ACTIVACION DE LOS COMPONENTES DEL
MINERAL OIEA-1.

Condiciones: Irradiación: 5 días a 10^{12} n.cm⁻². seg⁻¹
 Enfriamiento: 9 días
 Cantidad de mineral irradiado: 1 g

| Oxido del elemento | Cono. s/ análisis % | Cantidad elemento mg/g mineral | Isótopo producido | Actividad residual dps* | Fracción actividad total |
|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------------|--------------------------|
| Al ₂ O ₃ | 4,5 | - | Aluminio-28 | - | - |
| B ₂ O ₃ | 0,02 | - | | - | - |
| BaO | 0,03 | 0,27 | Bario-133 | $9,8 \times 10^2$ | $2,9 \times 10^{-4}$ |
| BeO | 0,003 | - | | - | - |
| Cr ₂ O ₃ | 0,001 | 0,007 | Cromo-51 | $5,3 \times 10^{-3}$ | $1,6 \times 10^{-3}$ |
| CuO | 0,24 | 1,9 | Cobre-64 | $5,0 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^{-4}$ |
| Fe ₂ O ₃ | 10,0 | 70,0 | Hierro-59 | $1,5 \times 10^5$ | $4,4 \times 10^{-2}$ |
| Ga ₂ O ₃ | 0,002 | 0,58 | Galio-72 | 60 | $1,8 \times 10^{-5}$ |
| MgO | 0,15 | - | | - | - |
| MnO | 0,02 | - | Manganeso-56 | - | - |
| Na ₂ O | 0,07 | 0,52 | Sodio-24 | $3,4 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^{-4}$ |
| NiO | 0,001 | - | | - | - |
| PbO | 0,008 | - | | - | - |
| SiO ₂ | 76,0 | - | | - | - |
| SnO | 0,003 | 0,026 | Estaño-125 | 4,6 | $1,4 \times 10^{-6}$ |
| ThO ₂ | 0,04 | - | | - | - |
| U ₃ O ₈ | 0,31 | 2,6 | of. Tabla 3-2 | | |
| ThO ₂ | 0,001 | 0,0088 | Protactinio-233 | $1,6 \times 10^4$ | $4,7 \times 10^{-3}$ |

* Desinteg. seg⁻¹.

TABLA 3-2

ACTIVIDAD DE LOS PRINCIPALES PRODUCTOS DE FISION FORMADOS POR
IRRADIACION NEUTRONICA DEL MINERAL OIEA-1.

Condiciones como en Tabla 1.

| Núcleo | Ats. de p. de f.forma dos por átomo de U-235 | Actividad por mg de U natural dps [#] | Actividad por g. de mineral dps [#] | Fracción actividad total |
|--------------|---|---|---|--------------------------------|
| Circonio-95 | 9×10^{-4} | $1,9 \times 10^4$ | $5,0 \times 10^4$ | $1,5 \times 10^{-2}$ |
| Niobio-95m | $5,1 \times 10^{-9}$ | $2,0 \times 10^2$ | $5,1 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^{-4}$ |
| Niobio-95 | $4,0 \times 10^{-7}$ | $1,7 \times 10^3$ | $4,4 \times 10^3$ | $1,3 \times 10^{-3}$ |
| Molibdeno-99 | $6,4 \times 10^{-7}$ | $3,4 \times 10^4$ | $8,9 \times 10^4$ | $2,6 \times 10^{-2}$ |
| Tecnecio-99m | $5,6 \times 10^{-9}$ | $3,2 \times 10^3$ | $8,4 \times 10^3$ | $2,5 \times 10^{-3}$ |
| Rutenio-103 | $6,1 \times 10^{-6}$ | $2,2 \times 10^4$ | $5,8 \times 10^4$ | $1,7 \times 10^{-2}$ |
| Rutenio-106 | $9,5 \times 10^{-7}$ | $3,9 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^3$ | $2,9 \times 10^{-4}$ |
| Estaño-125 | $1,7 \times 10^{-8}$ | $2,7 \times 10^2$ | $6,9 \times 10^2$ | $2,0 \times 10^{-4}$ |
| Teluro-127m | $4,6 \times 10^{-8}$ | 64 | 170 | $5,0 \times 10^{-5}$ |
| Teluro-129m | $6,5 \times 10^{-7}$ | $2,9 \times 10^3$ | $7,5 \times 10^3$ | $2,2 \times 10^{-3}$ |
| Teluro-132 | $8,6 \times 10^{-7}$ | $4,0 \times 10^4$ | $1,0 \times 10^5$ | $2,9 \times 10^{-2}$ |
| Yodo-131 | $2,3 \times 10^{-6}$ | $4,2 \times 10^4$ | $1,1 \times 10^5$ | $3,2 \times 10^{-2}$ |
| Yodo-132 | $2,9 \times 10^{-8}$ | $4,4 \times 10^4$ | $1,2 \times 10^5$ | $3,5 \times 10^{-2}$ |
| Yodo-133 | $3,2 \times 10^{-8}$ | $5,4 \times 10^3$ | $1,4 \times 10^4$ | $4,1 \times 10^{-3}$ |
| Xenon-131m | $1,8 \times 10^{-8}$ | $2,2 \times 10^2$ | $5,8 \times 10^2$ | $1,7 \times 10^{-4}$ |
| Xenon-133m | $1,5 \times 10^{-8}$ | $9,7 \times 10^2$ | $2,5 \times 10^3$ | $7,4 \times 10^{-4}$ |
| Cesio-136 | $5,9 \times 10^{-9}$ | 68 | 180 | $5,3 \times 10^{-5}$ |
| Cesio-137 | $1,4 \times 10^{-5}$ | $1,9 \times 10^2$ | $4,4 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^{-4}$ |
| Bario-140 | $8,6 \times 10^{-6}$ | $1,0 \times 10^5$ | $2,7 \times 10^5$ | $8,0 \times 10^{-2}$ |

(Continúa)

TABLA 3-2 (Continuación)

| Núclido | Ats. de p. de f.forma- dos por áto mo de U-235 | Actividad por mg de U natural dps [⊛] | Actividad por g. de mineral dps [⊛] | Fracción actividad total |
|--------------|---|---|---|--------------------------------|
| Lantano-140 | $7,8 \times 10^{-6}$ | $6,9 \times 10^5$ | $1,8 \times 10^6$ | $5,3 \times 10^{-1}$ |
| Cerio-141 | $1,2 \times 10^{-5}$ | $5,5 \times 10^4$ | $1,4 \times 10^5$ | $4,1 \times 10^{-2}$ |
| Cerio-143 | $5,3 \times 10^{-7}$ | $5,4 \times 10^4$ | $1,4 \times 10^5$ | $4,1 \times 10^{-2}$ |
| Cerio-144 | $1,5 \times 10^{-5}$ | $7,8 \times 10^3$ | $2,0 \times 10^4$ | $5,9 \times 10^{-3}$ |
| Neodimio-147 | $3,1 \times 10^{-6}$ | $4,1 \times 10^4$ | $1,1 \times 10^5$ | $3,2 \times 10^{-4}$ |
| Prometio-149 | $1,1 \times 10^{-6}$ | $7,3 \times 10^4$ | $1,9 \times 10^5$ | $5,6 \times 10^{-2}$ |
| Samario-153 | $6,6 \times 10^{-9}$ | $5,0 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^3$ | $3,8 \times 10^{-4}$ |

⊛
Desinteg. seg^{-1} .

3.1. COMPORTAMIENTO DEL PROTACTINIO FRENTE AL INTERCAMBIO IONICO.

La información reseñada en el capítulo anterior pone suficientemente de manifiesto la tendencia del protactinio a formar complejos catiónicos, neutros y aniónicos que ofrecen, en principio, amplias posibilidades respecto a su separación y purificación en distintos medios con la intervención de resinas cambiadoras de ión, tanto catiónicas como aniónicas, siempre y cuando la variación de los respectivos coeficientes de reparto sea substancial al cambiar las condiciones del medio, y que la velocidad de los procesos de intercambio sea suficientemente elevada. Es necesario, por otro lado, destacar que esta amplitud de posibilidades es más aparente que real si se tiene en cuenta la tendencia del protactinio a la hidrólisis y a la polimerización, lo cual limita considerablemente las posibilidades de elección, cuando se pre

tende que su comportamiento sea reproducible y el rendimiento elevado durante el proceso de separación y purificación, aunque hay que decir que la adsorbabilidad del protactinio está siendo estudiada para su recuperación a escala industrial empleando como lecho una variedad de vidrio o gel de sílice y como eluyente un agente complejante (91, 92), habiéndose hecho también un estudio de la eficacia de algunos aniones con esta característica (93); la propia coprecipitación del protactinio con MnO_2 , que se utilizó para la concentración de protactinio a partir de torio irradiado con neutrones (94), puede servir de base para métodos cromatográficos de separación en columna (95).

A pesar de las excelentes propiedades del FH como medio complejante y disolvente del protactinio, son escasos los datos existentes sobre sus coeficientes de reparto frente a resinas aniónicas, hasta el punto de que Faris no lo incluye en su estudio sistemático de la adsorción de 50 elementos en estas condiciones (96); sin embargo, los valores de los coeficientes de reparto publicados más recientemente (97, 98), ponen de manifiesto las amplias posibilidades analíticas y preparativas de este sistema, apreciándose que el coeficiente de reparto del protactinio es muy elevado, del orden de 10^4 , cuando la concentración de FH es menor que 1N, disminuyendo luego a medida que aumenta ésta, alcanzando valores inferiores a 10 cuando la concentración de FH es mayor que 12N. Parece ser que el protactinio no se adsorbe en resina catiónica dentro de un margen de la concentración de FH comprendido entre 1 y 27N.

El comportamiento de este elemento en SO_4H_2 es análogo al que se acaba de mencionar en FH (97, 99, 100), apreciándose su fuerte disminución al aumentar la concentración de ácido, que puede ser atribuida, como en el caso del FH, a la concurrencia de los efectos de la menor disociación del ácido a alta concentración y a la formación de complejos aniónicos estables de carga

superior a la unidad; la ausencia de un máximo a baja concentración de SO_4H_2 , y los valores anormalmente elevados del coeficiente de reparto en esta región se atribuye a la retención en la resina de especies fácilmente hidrolizables y muy absorbibles del protactinio (97), como lo corrobora la inestabilidad de sus soluciones en estas condiciones (100).

Desde que Kraus y Moore dieron cuenta en 1.950 que el protactinio se fija fácilmente en resina aniónica a partir de ClH de concentración media y elevada (101), se han publicado numerosas determinaciones de su coeficiente de reparto en este medio (49, 97, 99), observándose su rápido crecimiento en ClH de concentración superior a 6N , como corresponde a la formación de complejos aniónicos en estas condiciones, si bien de estabilidad moderada, conforme se ha indicado en el capítulo anterior. El aumento del coeficiente de reparto al disminuir mucho la concentración de ácido es otra consecuencia de la poca estabilidad de estos complejos, que dan entonces lugar a especies exclusivamente hidroxiladas que se retienen en la resina por adsorción. Por otro lado, el establecimiento del equilibrio de intercambio iónico es rápido, como lo demuestra el hecho de que los valores del coeficiente de reparto obtenidos con un tiempo pequeño de equilibrado no presentan una desviación notable en relación con los determinados con tiempos considerablemente mayores (102).

El comportamiento en NO_3H es muy análogo al indicado en ClH , con la salvedad de que no se alcanzan valores tan elevados del coeficiente de reparto, siendo dichos valores aun menores frente a una resina catiónica; por otro lado, parece que también se alcanza muy rápidamente el equilibrio de intercambio, tanto con resina catiónica como aniónica (103).

Existe también información sobre el intercambio iónico del protactinio en otros medios. Los coeficientes de reparto en medio ClO_4H frente a

resina aniónica o catiónica son pequeños, salvo cuando la concentración de ácido es muy baja (104, 105); por otro lado, aunque los datos contenidos en la bibliografía coinciden en su aspecto general, hay fuertes discrepancias entre ellos, especialmente en la zona de concentraciones elevadas. La fijación del protactinio en BrH es mucho menor que en ClH frente a una resina aniónica (97, 106), siendo muy notable la hidrólisis, lo cual limita la determinación de valores fidedignos del coeficiente de reparto a concentraciones de BrH superiores a 9N en presencia de trazas de FH (107). En IH la afinidad del protactinio para una resina aniónica es también mucho menor que en ClH (97); en cambio, en presencia de concentraciones de SCNNH_4 desde 0,03 a 1N en ClH 0,5N, su coeficiente de reparto pasa de 250 hasta 10^4 , disminuyendo luego hasta 6,000 al aumentar la concentración de SCNNH_4 hasta 3N (108).

Desde un punto de vista analítico y preparativo, merece gran interés la acción de la adición de FH sobre el comportamiento del protactinio frente al intercambio iónico. Se ha podido demostrar que la presencia de concentraciones mínimas de ión F^- basta para rebajar considerablemente el coeficiente de reparto del protactinio, hasta el punto de no ser ya retenido por una resina aniónica, aun cuando la concentración del macrocomponente aniónico sea tal que asegure su fuerte retención en ausencia de F^- ; así ocurre en ClO_4H (97) y en ClH (97, 109), habiéndose comprobado en este último medio que la adición de FH en una concentración 0,005 M a ClH 9M es suficiente para rebajar el coeficiente de reparto desde 5×10^4 a menos de 10, llegando a ser de 1 en ClH 9N-FH 0,025M (49); sin embargo, en NO_3H 6N-FH 0,01N, la retención del protactinio por una resina aniónica es aún importante (103), si bien disminuye mucho al aumentar algo más la concentración de FH.

Parece ser que en estas condiciones, como ya se ha indicado en el capítulo anterior, el aumento de la concentración de FH en un medio como el

ClH, de concentración suficientemente elevada para que el coeficiente de reparto del protactinio sea alto, da lugar a la formación de fluorocomplejos más estables que los clorocomplejos iniciales, de carga negativa mayor y, por tanto, con menor afinidad para la resina, particularmente si ésta se encuentra en forma cloruro. La variación del coeficiente de reparto en función de la concentración de FH, si se mantiene constante la de ClH, permite evaluar la proporción en que se encuentran ambos tipos de complejo (110); en efecto, si dichos coeficientes en ClH puro y en ClH-FH se designan por \underline{P}_{Cl} y \underline{P}_F , respectivamente, se tiene:

$$P_{Cl} = \frac{[^{(M)}R]_{Cl}}{[M]_{Cl}} ; P_F = \frac{[^{(M)}R]_F}{[M]_F}$$

donde se indican entre corchetes las concentraciones del metal en la resina (subíndice R) y en la solución (sin subíndice) en cada caso. Considerando que en ambas fases sólo hay especies monoméricas, la concentración total del metal en solución vendrá dada por:

$$[M]_{Cl} = \sum_{i=0}^N [MCl_i]_{Cl} ; [M]_F = \sum_{i=0}^{N'} [MF_i]_F + \sum_{i=0}^N [MCl_i]_F$$

si se admite que no se forman complejos mixtos y se designa por N y N' los índices máximos de coordinación. Dividiendo ahora las dos primeras expresiones y teniendo en cuenta las últimas, se tiene:

$$\frac{P_F}{P_{Cl}} = \frac{[^{(M)}R]_F}{[^{(M)}R]_{Cl}} \frac{\sum [MCl_i]_{Cl}}{\sum [MF_i]_F + \sum [MCl_i]_F}$$

Si la concentración de metal en la resina es muy pequeña comparada con su

capacidad y si, además, los fluorocomplejos no se fijan en ella y la adición de FH no modifica los coeficientes de actividad para los equilibrios en la solución y en la resina, se debe verificar que:

$$\frac{[M]_{R-F}}{[M]_{R-Cl}} = \frac{\sum [MCl_i]_F}{\sum [MCl_i]_{Cl}}$$

Teniendo en cuenta esta relación en la expresión anterior, resulta que:

$$\frac{P_F}{P_{Cl}} = 1 - \frac{\sum [MF_i]_F}{[M]_F}$$

que permite calcular la fracción de metal que se encuentra como fluorocomplejo ($\sum [MF_i] / [M]$) en función de la relación de los coeficientes de reparto.

La aplicación de esta expresión en medio ClH 11N - FH 1N a diferentes elementos ha permitido establecer (113) que la proporción de cada uno en forma de fluorocomplejos es la siguiente:

| | |
|--------------------------|-----------------|
| Fe (III): despreciable ; | Ti (IV) : 0,97 |
| Zr (IV) : 0,999 ; | Hf (IV) : 0,999 |
| U (IV) : 0,99 ; | Pa (V) : 0,999 |
| U (VI) : despreciable. | |

3. 2. COMPORTAMIENTO DIFERENCIAL DEL PROTACTINIO FRENTE AL INTERCAMBIO ANIONICO EN MEDIO CLORHIDRICO.

Como se acaba de ver, el comportamiento del protactinio frente al intercambio aniónico permite, en principio diseñar métodos para su separación y purificación fundados en la fijación de este elemento en una columna aniónica y su elución posterior, ya que la variación del coeficiente de repar-

to es amplia y los equilibrios de intercambio iónico son rápidos, al menos en los contados casos en que se han estudiado; la necesidad, sin embargo, de mantener un comportamiento reproducible, obliga a elegir condiciones en que no se manifieste su propensión a la hidrólisis y a la polimerización.

A bajas concentraciones de elemento, el ClH constituye un medio conveniente ya que el coeficiente de reparto en él es muy elevado a alta concentración de ácido, condición además útil para mantener la estabilidad del protactinio durante un tiempo razonable. Por otro lado, la simple variación de la afinidad de la resina por este elemento en función de la concentración de ácido, hace que parezca fácil separarlo de la mayoría de los demás del Sistema Periódico (111) ya que, una vez fijado en ClH de concentración superior a 8N, basta eluirlo con ClH 4N para que aparentemente sólo le acompañen Co(II), Cu(II), Ge(IV) y As(III). Sin embargo, la aplicación de este método a dos casos típicos, separación Pa-Fe y Pa-Zr, no ha dado resultados óptimos; en el primero (101) se aprovecha el hecho de que en ClH 4N el coeficiente de reparto del protactinio es muy bajo en tanto que el del hierro es aun considerable, mientras que en el segundo la situación aparece invertida en ClH 6-7N, pudiéndose eluir el circonio antes que el protactinio (102, 112); ahora bien, tanto en un caso como en el otro la elución del protactinio es lenta, requiriéndose un gran volumen de eluyente para su recuperación cuantitativa; además, la baja concentración de ácido favorece la inestabilidad hidrolítica del protactinio y, finalmente, en el caso del circonio, la larga cola de elución de éste hace prácticamente imposible recuperar el protactinio puro, siendo la superposición de las bandas aun mayor en la separación del hierro.

La situación, en cambio, mejora considerablemente desde un punto de vista práctico empleando como eluyente mezclas ClH-FH ya que la banda del protactinio resulta muy estrecha, la cola muy breve, especialmente a altas

concentraciones de ClH (109), y el número de elementos que, en principio, puede interferir se reduce a Ti(IV), Ge, Zr y Hf con mezclas de ClH 9-11N y FH 0,5-1N (113). Si el protactinio está representado por su isótopo de masa 233, resultante de un proceso de análisis por activación de torio, cabe excluir de toda consideración a los dos primeros, ya que por activación neutrónica producen isótopos de período de semidesintegración suficientemente corto para que no interfieran en la medida radiactiva; en cambio, conviene tener en cuenta otros isótopos como el niobio-95 y el neptunio-239, que se forman en cantidad comparativamente importante en las condiciones de irradiación que cabe prever (Tabla 3-2). Otro isótopo que debe tomarse también en consideración es el rutenio-103, aunque parece que no hay información alguna acerca de su comportamiento frente al intercambio aniónico en mezclas ClH-FH.

El del circonio y hafnio en medio ClH-FH parece ser idéntico, si bien el primero se eluye algo más fácilmente que el segundo al adicionar pequeñas concentraciones de FH al ClH (114), respondiendo quizás a una estabilidad ligeramente mayor de los fluorocomplejos del circonio respecto a los de hafnio. Parece haber una diferencia análoga entre el circonio y el protactinio, ya que el primero se eluye con ClH 9N-FH 0,004N (109) antes que el segundo; sin embargo, para separarlos así hay que controlar de modo continuo la actividad del efluente o conocer muy exactamente la relación entre el volumen total de la columna utilizada y el intersticial. Si la concentración de FH es mayor que la indicada, la elución del protactinio y del circonio es simultánea.

Existe, en cambio, una diferencia notable de comportamiento entre el protactinio y el niobio en medio ClH FH, ya que éste último es retenido por la resina a altas concentraciones de ClH incluso en presencia de concentraciones moderadas de FH; la fragmentaria información de que se dispone (97, 109, 113, 115) indica, sin embargo, que para cada concentración de ClH existe una concentración de FH para la cual el coeficiente de reparto del niobio es

mínimo, correspondiendo a estas condiciones la rapidez máxima de elución que, de todos modos, es muy lenta en ClH 11N-FH 0,3N ya que el coeficiente de reparto es de 15,5 (115) frente a resina Dowex-2, suficiente para permitir una buena separación del protactinio, siendo de esperar que con resina Dowex-1 sea aun mayor, a la vista de los resultados de Keller (97).

El coeficiente de reparto del neptunio en cualquiera de sus valencias más estables es muy elevado en ClH concentrado frente a resina aniónica (116, 118), por lo que debe fijarse junto con el protactinio; en cambio, en presencia de mezclas ClH-FH disminuye considerablemente, pero sigue siendo suficiente para mantenerlo retenido mientras la concentración de ClH se mantenga por encima de 8N y la de FH por debajo de un límite tanto mayor cuanto más alta sea la concentración de ClH. Hay que advertir, no obstante, que también en este caso falta un estudio sistemático de la influencia de la variación simultánea de la concentración de los dos ácidos.

Resumiendo, finalmente, lo expuesto en este capítulo, parece posible lograr por intercambio aniónico en medio ClH-FH una buena separación del protactinio respecto al niobio y al neptunio; cabe separarlo también del circonio, pero no totalmente si la recuperación del protactinio debe ser lo más cuantitativa posible. Los valores conocidos de los coeficientes de reparto aseguran además una buena separación de los demás elementos del Sistema Periódico por este camino.

3. 3. EJEMPLOS DE APLICACION DEL INTERCAMBIO IONICO A LA SEPARACION Y PURIFICACION DEL PROTACTINIO.

Los ejemplos publicados de aplicación del intercambio iónico a la separación y purificación de protactinio responden a alguno de los fines siguientes:

a) Interés puramente académico, encaminado a demostrar las posibilidades de un cierto método; su valor es en muchos casos simplemente indicativo ya que la demostración suele hacerse en condiciones ideales, que difícilmente se dan en la práctica.

b) Purificación última de protactinio a partir de muestras que lo continúen ya bastante puro, tratando de eliminar contaminaciones residuales o productos de desintegración del propio elemento, con vistas a preparar patrones o formas de presentación del mismo que permitan determinar sus características físico-químicas

c) Separación y purificación de protactinio a partir de sistemas de composición compleja con fines analíticos o preparativos; en estos casos el intercambio iónico no permite una descontaminación total de las impurezas presentes y suele estar complementado con otras técnicas.

Dentro del primer apartado cabe incluir las referencias a la separación de protactinio de sistemas sencillos donde se encuentra en presencia de niobio y tántalo (109), de hierro (119), de torio y uranio (120-122) o de neptunio tetra y hexavalente (123); en todos los casos el proceso se inicia con la fijación del protactinio en el lecho de resina a partir de una solución clorhídrica, aprovechándose esta etapa para la eliminación de algún contaminante, cuando ello es posible, como en el caso del torio (120); a continuación se eluye el protactinio haciendo uso de la drástica disminución de su coeficiente de reparto en presencia de ClH adicionada de FH, mientras los demás iones permanecen en el lecho para ser recuperados luego; tan sólo en el caso citado del neptunio se propone la elución del protactinio con ClH de concentración media, cosa que no nos parece muy oportuna ya que, como hemos señalado antes, la banda de elución debe ser inconvenientemente ancha (101, 102, 112).

Aunque las propiedades del protactinio-231, producto natural, y de sus descendientes radiactivos son tales que deben permitir la purificación del primero mediante un proceso sencillo de intercambio iónico, son muy escasas las referencias a su aplicación; según ellas, sin embargo, el inconveniente principal parece ser la presencia de macrocomponentes como niobio, circonio, hierro, torio, uranio y tántalo, prestándose el máximo interés a su eliminación. Se prefiere para ello, en general, seguir el método indicado en el párrafo anterior (124, 125), habiéndose observado que en la elución del protactinio con mezclas ClH FH, se consigue una separación más neta respecto al niobio cuando la concentración de FH es comparativamente alta, ya que así se favorece la retención de este último en la columna (125), sin afectar las características de elución del protactinio. Ahora bien, cuando el contaminante principal es circonio, se recomienda lavar el lecho con ClH de concentración convenientemente inferior a la empleada en la etapa de fijación (102, 112); aunque no se llega a una descontaminación total, cabe eliminar así una fracción muy importante de la cantidad de circonio inicialmente presente, empleando volúmenes de eluyente compatibles con la economía de la operación global. Para la purificación de cantidades macroscópicas de protactinio-231 respecto a hierro, se prefiere eluir selectivamente al primero con una mezcla ClH FH, inmediatamente después de la fijación de ambos elementos en la columna, teniendo, sin embargo, en cuenta que la aparición del punto de ruptura del protactinio durante esta última etapa viene condicionada por la concentración de hierro en la solución de carga, dado que el coeficiente de reparto de éste es mayor que el de aquél (126). Por otro lado, para la separación y purificación de protactinio-231 a partir de $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$ obtenido de arenas monacíticas, se han propuesto dos métodos (127); uno de ellos sigue la pauta más común de fijar el protactinio y el uranio en una columna de resina aniónica a partir de ClH para separarlos así del torio y otras impurezas, eluyéndose luego

el protactinio aisladamente con ClH diluído; según el otro método, en cambio, se fijan torio y protactinio en un lecho de resina catiónica a partir de una solución nítrica, eluyéndose luego por separado ambos elementos. La utilización del tántalo como portador del protactinio en los primeros procedimientos desarrollados para recuperarlo a partir de minerales de uranio, llevaba consigo la necesidad de separarlos en algún momento del proceso; con este fin se propuso el empleo del intercambio iónico de sus citratos para su fijación conjunta en una columna (128), seguida de su elución en bandas consecutivas con FNH_4 , aunque no pudo evitarse un solapamiento del 10% entre ambas. Muy recientemente se ha recomendado el intercambio aniónico en FH puro para preparar protactinio exento de niobio y de metales alcalinos, así como para separarlo de sus productos de desintegración en el caso del isótopo de masa 231 (98).

Dentro de este grupo de aplicaciones del intercambio iónico a la purificación del protactinio en sistemas reales, cabe citar la producción de uranio-232 mediante la irradiación neutrónica del protactinio-231 en forma de ceramales de su óxido y aluminio; la utilización de una solución ClH-FH para la carga de un lecho de resina aniónica permitió disponer del protactinio en el efluente, mientras que el uranio quedaba retenido en el lecho (129); la purificación del primero se hizo por un camino análogo a los ya citados de intercambio aniónico con ClH y ClH-FH, lográndose una buena descontaminación respecto al niobio mediante el empleo de concentraciones de FH comparativamente altas (130). Para la determinación de uranio-232 y -233 en torio irradiado (131), así como para la purificación final de 126 g de protactinio-231 recuperado en el Reino Unido a partir de residuos de la metalurgia extractiva del uranio (132), se ha seguido un método parecido con buenos resultados, incluso en este último caso en que el material de partida contenía cantidades relativamente importantes de circonio y hierro, ade-

más de trazas de cromo, cerio, magnesio, boro y aluminio. En Estados Unidos se empleó un procedimiento similar para el mismo fin (132).

Aunque la irradiación de torio con neutrones para producir protactinio-233 con fines analíticos o preparativos, puede dar lugar a la acumulación de productos de fisión, a veces no se advierte la presencia de éstos porque el material de partida no contiene uranio y se usan neutrones exclusivamente térmicos. En un caso así cabe aprovechar la distinta tendencia del torio y del protactinio a formar complejos tiocianato para separarlos por intercambio catiónico o aniónico (108, 134).

Se han descrito, finalmente, varios ejemplos de la inclusión del intercambio iónico del protactinio como etapa parcial de un proceso complejo de separación y purificación. Así, en la preparación de uranio-232 libre de portador a partir de protactinio-231 irradiado con neutrones en condiciones donde era probable la formación de isótopos superiores del uranio (135), en la producción de los isótopos de masa 227 y 228 del protactinio mediante la irradiación de torio con deuterones (136), en la determinación de protactinio-233 en muestras de torio irradiadas con neutrones de modo tal que la actividad de los productos de fisión es muy importante (154), en la determinación de protactinio-231 en orina (137 o en sedimentos marinos (77, 79), así como en el análisis por activación de torio, según se ha visto anteriormente (cf. 1.21), en huesos (49) o rocas (43).

3.4. PARTE EXPERIMENTAL

En el curso de este trabajo hemos prestado atención a los siguientes aspectos:

a) Comportamiento del protactinio en la fijación a partir de ClH conc. y en la elución con ClH 12N - FH 0,3N.

b) Influencia de la concentración de SO_4H_2 durante la fijación del protactinio, dado que debe ser un componente de la solución resultante del ataque de minerales.

c) Influencia de la concentración de Fe (III) durante la fijación y la elución del protactinio, puesto que es un macrocomponente importante de los minerales de uranio.

d) Comportamiento de los productos de fisión del uranio durante la separación y purificación del protactinio por intercambio iónico.

3. 41. Metodología

Se han empleado los siguientes materiales y equipos, además de algunos ya citados en el Capítulo anterior.

Reactivos y materiales

- ThO_2 , purísimo, preparado por la Sección de Proyectos Especiales de la JEN^{**}.

Resina: aniónica tipo base de amonio cuaternario AG 1 x 8, de la Casa Bio-Rad Laboratories, forma especialmente purificada y homogeneizada de la DOWEX 1. Su capacidad total nominal es de 3,2 meq. por gramo de resina seca en forma cloruro, que ha sido la utilizada en todas las experiencias; el tamaño de grano empleado ha sido de 100-200 mallas U.S.Std., después de eliminar finos por decantación en agua desionizada.

Columnas cambiadoras de ión: Se han empleado dos tipos de tamaño diferente; el mayor está constituido por un cuerpo de policloruro de vinilo transparente y un vertedero de polietileno, unidos mediante un tornillo de presión hecho también de plástico; el cierre hermético entre ambas piezas se logra con una junta tórica de neopreno; se ha empleado un tapón de viruta de teflón en el vertedero para impedir la salida de resina con el efluente de la columna; mediante otro tapón del mismo material en la parte superior del lecho se ha impedido que la resina flotara en ClH conc., fijando así la forma y las dimensiones de dicho lecho; el diámetro de estas columnas es de 11 mm. y la longitud útil de 110 mm., estando dotadas en su parte superior de una copa también de plástico para facilitar su carga.

Las de tamaño pequeño están constituidas por cuentagotas de polietileno de 5 mm de diámetro en el cuerpo y 100 mm de longitud total y 65 mm de útil; para facilitar la carga se unen a una pequeña copa de plástico mediante un tornillo de presión y una junta tórica de neopreno, usándose, como en el caso anterior, tapones de teflón tanto para impedir la descarga de la resina como para mantener fijo el lecho en ClH conc.

Material diverso

Planchetas de teflón de 25 mm de diámetro para la medida de la actividad alfa de las muestras.

^{**} El autor agradece a D. Felipe Ruiz Sánchez, Jefe del Grupo de Química del Plutonio, la preparación y donación de este producto.

Pipetas calibradas de polietileno de diversas capacidades.

Centrifuga Wifug y agitador rotatorio para frascos, de diseño

JEN.

Trazadores.

Además de protactinio-233, preparado por nosotros (cf. 3.53), se han empleado los siguientes:

Rutenio-106: Adquirido del Radiochemical Centre, de Amersham (Reino Unido), en forma libre de portador en NO_3H 8-10N.

Circonio-Niobio-95: Adquirido del Commissariat à l'Energie Atomique de Francia como nitrato en medio NO_3H , con una actividad específica de 5 mCi/g de circonio.

Niobio-95: Adquirido del mismo origen, como cloruro en medio ClH , libre de portador. Preparado también por nosotros a partir de Cl_2OZr irradiado en el tubo vertical del reactor JEN-1 mediante el siguiente procedimiento (138): una vez disuelto el Cl_2OZr en ClH 12N - FH 0,03N, se pasó la solución por una columna pequeña (cuentagotas de plástico; véase más arriba) con un lecho de 6 cm. de resina aniónica; se lavó ésta con ClH 0,5M - FH 1,0M hasta que fue nula la actividad del efluente, eliminándose así circonio y hafnio; a continuación se eluyó el niobio con NO_3H 4M - ClH 1N. El producto resultante era suficientemente puro, como lo pone de manifiesto el espectro gamma obtenido con detector de Ge(Li) (Véase más abajo) y representando en la Fig. 3-1, donde se aprecia el mayor poder de resolución de este detector en comparación con el de Na(Tl)I (Fig. 3-2).

Neptunio-239: Preparado por nosotros a partir de U_3O_8 irradiado en el reactor, inicialmente mediante un método (139) fundado en el que el Np(IV) coprecipita cuantitativamente con FLa_3 en medio ácido; después de esta primera separación, el neptunio se oxida a valencia 6 con lo que permanece en solución al repetir la precipitación de FLa_3 que colecta, en cambio, los productos de fisión, cuyo comportamiento respecto al FLa_3 no resulta en general afectado por el carácter oxidante o reductor del medio. Ahora bien, este método requiere reiterar los ciclos de oxidación y reducción para alcanzar una descontaminación satisfactoria del neptunio, por lo que es algo tedioso, habiéndose preferido en etapas posteriores de nuestro trabajo hacer uso de otro propio que incluye los pasos siguientes: el U_3O_8 irradiado se disuelve en ClH 12N-FH 0,03N en caliente sin llegar a la ebullición; la solución se pasa por una columna de resina aniónica AG 1X8 de 100-200 mallas en forma cloruro (diámetro interior: 5,5 mm.; altura de lecho 60 mm), donde se retienen el uranio, el neptunio y algunos productos de fisión (circonio-niobio-97, molibdeno-99 e isótopos del telurio), eliminándose luego por lavado con ClH 12N los isótopos alcalinos, alcalinotérreos y de las tierras raras formados paralelamente; se eluye a continuación el circonio-97 mediante ClH 7N y finalmente el neptunio-239 mediante ClH 6,5N - FH 0,004N, aprovechando así la reducción de su coeficiente de reparto en ClH producida por la adición de una traza de FH (115); el uranio, el molibdeno y el telurio siguen retenidos cuantitativamente por la columna; los únicos contaminantes encontrados son indicios de circonio-niobio-97 y de yodo-132 cuya eliminación es inmediata dado que su período de semidesintegración es mucho más breve que el del neptunio-239, por lo que aguardando dos o tres días para su utilización el espectro

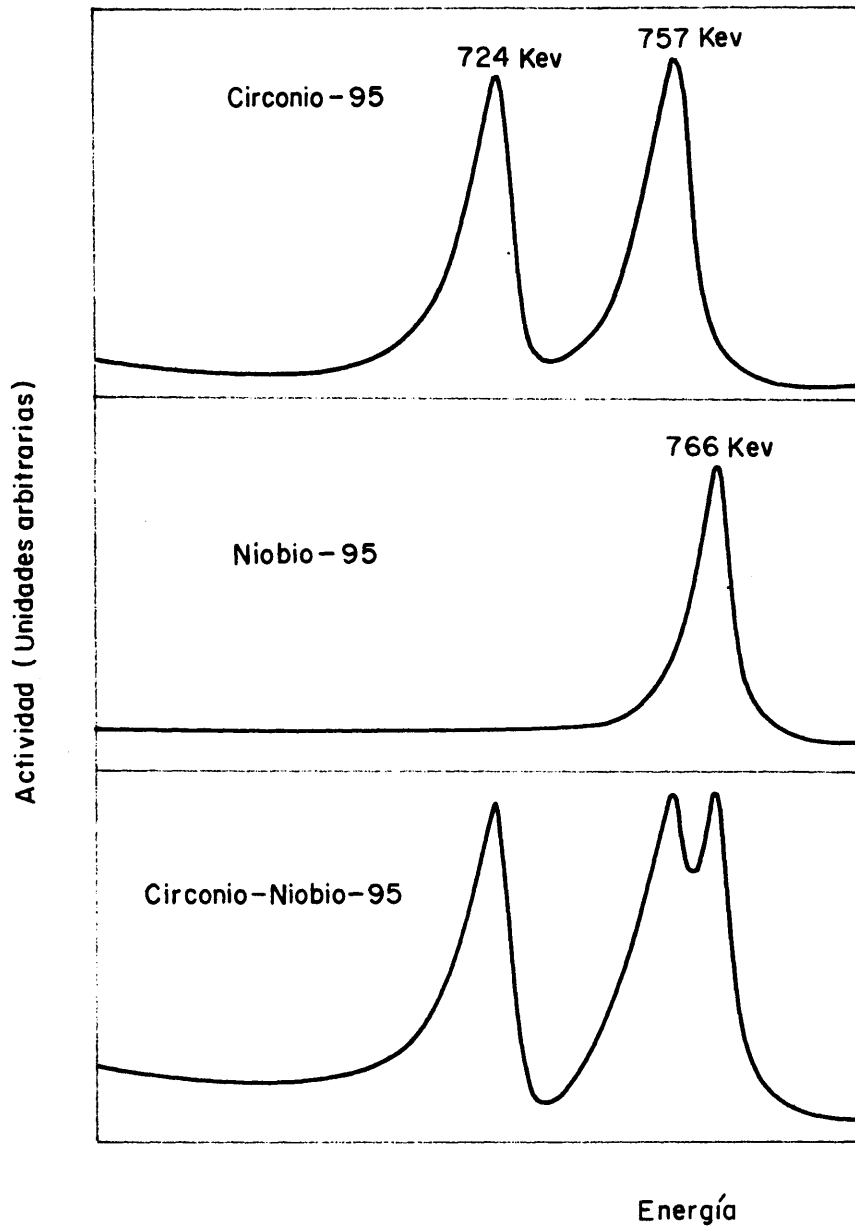


FIG. 3-1.— ESPECTROS DE LA RADIACION GAMMA DEL CIRCONIO Y DEL NIOBIO-95 OBTENIDOS CON DETECTOR DE Ge(Li).

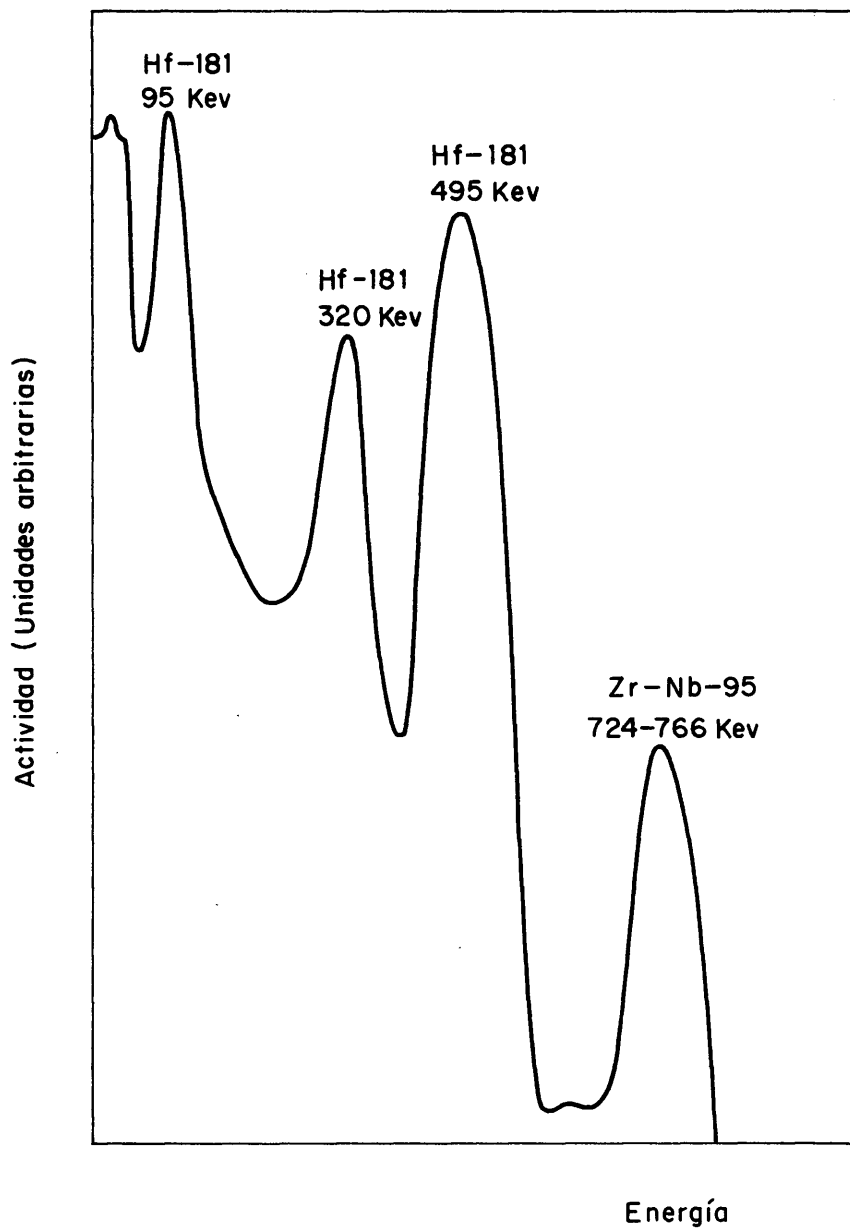


FIG.3-2.- ESPECTRO DE LA RADIACION GAMMA DEL $ZrOCl_2$ IRRADIADO. DETECTOR DE NaI (TI).

gamma del producto es idéntico con el dado en la literatura (140).

Equipos para la medida y caracterización de los componentes radiactivos.

Se han utilizado los siguientes, además de los mencionados en el Capítulo anterior.

Las medidas de la actividad global alfa se han realizado mediante un equipo JEN compuesto por una unidad de alta tensión y una escala, conectado a un detector de centelleo también JEN con un elemento sensible de $SZn(Ag)$.

Para la identificación del circonio y del niobio-95 se ha hecho uso del siguiente equipo:

Analizador multicanal conectado a un detector de Ge-Li: equipo formado por el analizador ya citado, si bien acoplado a un detector RCA de Ge(Li) de 22 mm de diámetro y 5 mm de anchura de zona compensada, montado en un criostato de diseño JEN (141); este detector está conectado con el analizador a través de un preamplificador sensible a carga y un amplificador de bajo ruido, ambos de la firma ORTEC. La resolución de energía es del orden de 8 KeV.

Obtención de curvas isoplanas.

Para determinar el volumen intersticial de las columnas utilizadas o las características de elución de diferentes núclidos, se ha colectado continuamente y a mano el efluente de la columna en viales idénticos. Aunque cabía utilizar algún colector automático de fracciones, hemos renunciado a su empleo porque ninguno de los disponibles podía manejar sin un error considerable los pequeños volúmenes requeridos por el tamaño de nuestras columnas. Por otro lado, al no estar dichos viales calibrados en volumen, hemos adoptado el procedimiento de recoger en ellos, una vez tarados, volúmenes sensiblemente iguales de efluente, determinados por la altura de líquido con ayuda de un comparador o contando el número de gotas; el volumen de cada fracción recogida se ha calculado luego por pesada de cada vial, y utilización de la densidad del medio líquido manejado. Con este dato y el de la medida de la actividad de cada vial se ha calculado la actividad específica, utilizada finalmente para el cálculo y representación de resultados.

Obtención de curvas isócronas.

El empleo de columnas de plástico nos ha permitido obtener en diferentes casos curvas isócronas de la distribución de la actividad en el interior de la propia columna, con el consiguiente ahorro de tiempo al no tener que aguardar a su elución total, cosa que resulta tediosa cuando los coeficientes de reparto son elevados. Para ello se ha adherido a la columna una tira de papel milimetrado que ha permitido cortarla en rodajas de espesor bien determinado después de eliminar por succión suave la fase líquida intersticial; en estas condiciones se elimina fácilmente de cada rodaja el cerco de plástico constitutivo de la pared de la columna, recogándose cuantitativamente la

resina correspondiente en tantos viales tarados de plástico como rodajas; si es necesario, pueden luego determinarse los componentes radiactivos por espectrometría gamma o la actividad gamma total; en este último caso, una vez determinado el peso de resina propio de cada rodaja, se han normalizado los resultados refiriéndolos a actividad específica a efectos de representación gráfica de los mismos.

3. 4. Resultados.

Características de las columnas.

Como se ha indicado ya, se han empleado dos tipos de columna, ambos de plástico; el mayor de ellos, de 11 mm de diámetro, admite lechos de hasta 110 mm de altura, en tanto que en el menor, con 5 mm de diámetro, pueden formarse lechos de hasta 65 mm de altura.

Masa de resina: Aunque el fabricante de la resina utilizada específica que contiene agua en una proporción del 39-45% de su peso, se ha considerado que esta cifra era difícilmente utilizable ya que la cantidad de humedad retenida por la resina es muy variable, según las condiciones de su empleo y el medio con que haya estado en contacto. Por otro lado, la cantidad de resina existente en la columna no puede ser deducida exactamente de las dimensiones geométricas del lecho ya que depende del grado de empaquetamiento y de la relación superficie/volumen de éste, es decir, del tratamiento a que se haya sometido la resina para formar la columna y de las dimensiones de ésta.

Para formar lechos de unos 10 cm de altura en las columnas grandes y de 5-6 cm en las pequeñas, se cargó cada una de ellas con la cantidad necesaria de resina que se empaquetó mediante lavados alternados con volúmenes de NO_3H 2N y ClH 4N del orden de 5 veces el volumen de cada columna, intercalando entre cada uno de ellos, lavados con agua desionizada hasta neutralidad; después de repetir dos veces este tratamiento, se pasaron por cada columna 10 veces su volumen de ClH 12N. Finalmente, se midió la altura de los lechos obtenidos y, con la ayuda de ClH 12N se descargó cada lecho en un crisol de placa filtrante donde se secó la resina succionando una corriente de aire a través de ella durante dos horas; se determinó a continuación el peso de cada lecho, repitiéndose la pesada después de mantener cada lote de resina a 90° en una estufa durante 24 horas. Los resultados se recogen en la Tabla 3-3, donde se incluye el valor de d en cada caso, es decir, la masa de resina seca a 90° por ml de lecho; se pudo comprobar que este valor no varía apreciablemente cuando la concentración de ClH pasa de 12N a 7N.

Capacidad: De acuerdo con los datos del proveedor de la resina y los referentes a las columnas, recogidos en la Tabla 3-3, la capacidad máxima de las columnas es del orden de 13 miliequivalentes para las grandes y de 1,2 para las pequeñas cargadas con lechos de 10 y 1 ml, respectivamente, de volumen.

Caudal: Utilizando columnas con lechos acondicionados como se acaba de indicar, se obtuvieron valores máximos del caudal del orden de 0,6 ml. $\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ en las columnas grandes y de 1 ml. $\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ en las pequeñas.

Volumen intersticial: Para determinarlo se pasó por una columna de cada tipo acondicionada del modo descrito, un volumen suficiente de una solución de sodio-24 en ClH 12N preparada disolviendo en ácido de esta concen-

TABLA 3-3

CANTIDAD DE RESINA UTILIZADA EN LAS COLUMNAS.

| Columna | Altura | Volumen lecho ml | Peso resina seca | | d g/ml |
|---------|-------------|------------------------|------------------|------------|-----------|
| | lecho mm | | Al aire g | A 90° g | |
| Grande | 103 | 9,8 | 4,6573 | 4,0324 | 0,41 |
| | 98 | 9,3 | 4,1602 | 3,6180 | 0,39 |
| | 105 | 10 | 4,8623 | 4,0852 | 0,41 |
| | | | | Media: | 0,40 |
| Pequeña | 54 | 1,1 | 0,5027 | 0,4103 | 0,38 |
| | 64 | 1,3 | 0,5640 | 0,4701 | 0,37 |
| | 59 | 1,2 | 0,5384 | 0,4472 | 0,38 |
| | | | | Media: | 0,38 |

tración CO_3Na_2 irradiado en el reactor JEN-1; el paso de esta solución fue seguido del de ClH 12N hasta que el efluente dejó de ser activo; se obtuvo así la curva isoplana correspondiente cuya diferenciación (Fig. 3-3) permite establecer que el volumen intersticial, en el caso de la columna grande, dado por los dos máximos de la curva diferencial es:

Según la rama ascendente de la isoplana: 5,8 ml

Según la rama descendente: 5,7 ml

Teniendo en cuenta que el volumen total de la columna fue de 10,6 ml y que el de su vertedero, no ocupado por resina, fue de 0,4 ml, resulta que el volumen intersticial fraccionario para columnas análogas es del orden de 0,5.

Operando del mismo modo con una columna pequeña, se estableció que su volumen intersticial fraccionario era 0,46, comprobándose también que la concentración de ClH no influía apreciablemente entre 7 y 12N. En consecuencia, se adoptó en lo sucesivo el valor 0,5 como volumen intersticial de las columnas utilizadas.

Determinación del coeficiente de reparto del protactinio en mezclas ClH-FH.

Con este fin se han puesto en contacto por agitación mecánica durante 24 horas cantidades bien determinadas de resina aniónica AG 1 x 8 de 100-200 mallas con volúmenes conocidos de solución, conteniendo cantidades medidas de protactinio-233; concluido el tiempo de contacto, se han separado rápidamente ambas fases por filtración bajo succión y se ha medido la actividad residual en la fase acuosa; con estos datos se han calculado los valores res-

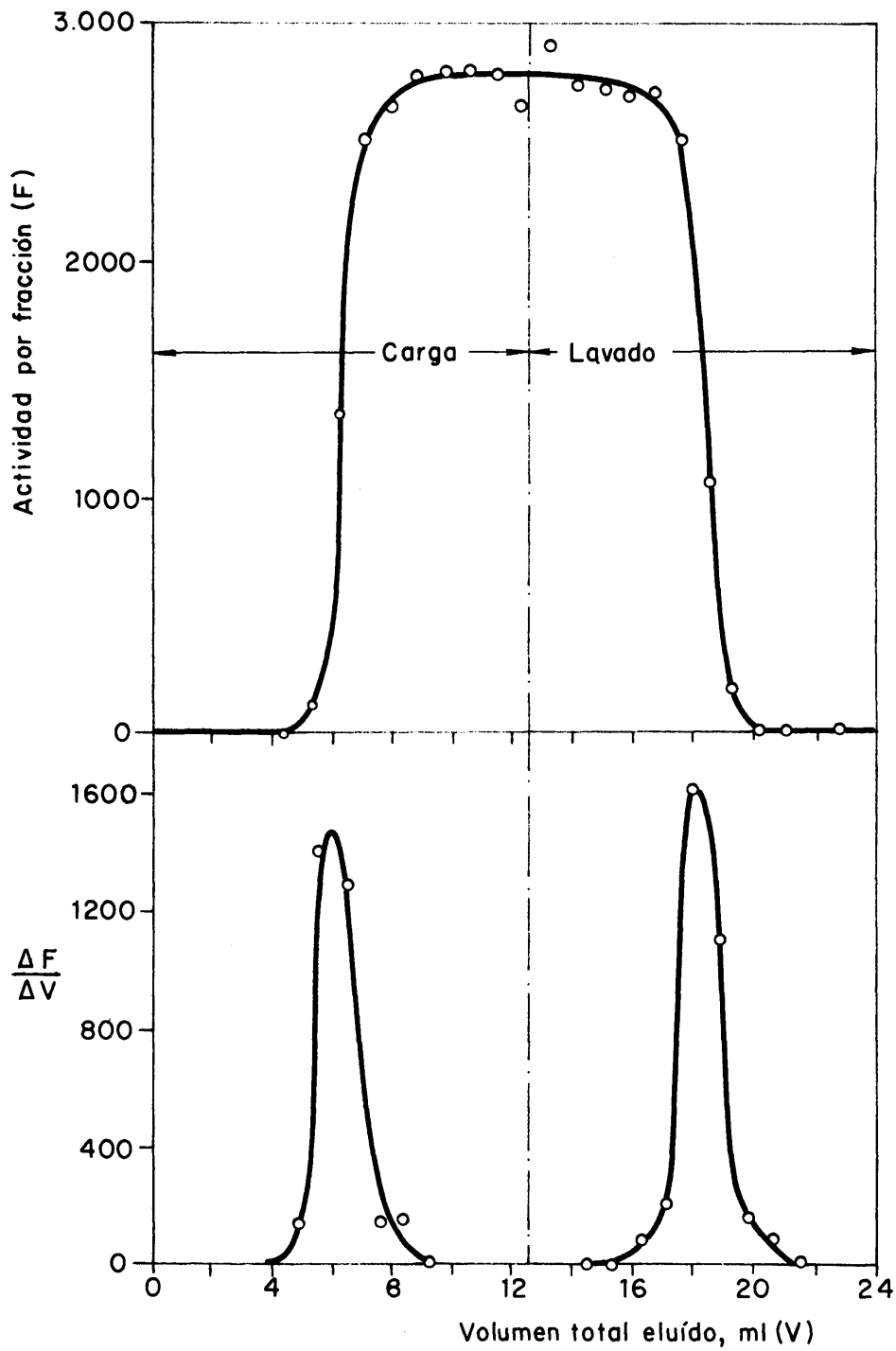


FIG.3-3.- DETERMINACION DEL VOLUMEN INTERSTICIAL.

pectivos del coeficiente ponderal de reparto P aplicando la expresión:

$$P = \frac{\text{conc. de elemento en la resina seca}}{\text{conc. de elemento en la solución.}}$$

Con objeto de lograr la máxima precisión posible, los volúmenes utilizados de solución se han determinado por pesada, procediéndose del mismo modo en el caso de las partes alícuotas tomadas para conocer su actividad total en condiciones idénticas de geometría y autoabsorción.

Se han utilizado para toda la experiencia muestras de resina tomadas del mismo lote; ahora bien, como la resina empleada había sido solamente secada al aire y conservada en un desecador con Cl_2Ca , fue necesario establecer el factor de conversión a peso equivalente de resina seca a la estufa a 90° durante 24 horas, comprobándose en una experiencia previa que bastaban 6 horas para alcanzar un peso que se mantenía constante durante las 30 horas siguientes. Con objeto de que las condiciones fueran lo más homogéneas posible, una vez desecado todo el lote de resina al aire por succión a través de un embudo de placa filtrante donde se mantuvo la resina durante 2 horas, se tomaron tres muestras del mismo para determinar la pérdida de agua por desecación en la estufa, colocándose después en un desecador donde se mantuvieron tres días; el resto de la resina se puso junto a ellas en un frasco de boca ancha. Independientemente se prepararon frascos de plástico tarados en los que se puso la cantidad necesaria de solución ClH-FH con el trazador de protactinio, tomándose luego de cada uno una muestra en una vial también tarado para determinar su actividad específica; mediante nuevas pesadas se estableció exactamente la cantidad de solución restante en los frascos y la recogida en los viales. Al cabo de los tres días se introdujeron en la estufa las muestras de resina destinadas a determinar la pérdida por desecación, añadiéndose a los frascos una cantidad de resina que se determinó pesándolos nuevamente antes de iniciar la agitación; a las 24 horas de ésta y una vez separadas las fases, se tomó de cada una de ellas líquida otra muestra de aproximadamente el mismo volumen que la inicial, determinándose su peso y su actividad. Se calculó luego en cada caso el valor del coeficiente de reparto mediante la expresión siguiente, deducida de la anterior:

$$P = \frac{(A_1 - A_2) M}{1,19 \text{ a.F.}A_2}$$

donde: A_1 = actividad específica inicial de la fase líquida en cuentas. min^{-1} .
 .g^{-1}

A_2 = actividad específica final en las mismas unidades.

M = peso utilizado de solución

a = peso utilizado de resina seca al aire

F = factor de conversión a resina seca a la estufa.

Se incluye el término 1,19, correspondiente a la densidad del ClH utilizado. Los valores de F determinados en este caso fueron los que se recogieron en la Tabla 3-4

TABLA 3-4

PERDIDA POR DESECACION DE LA RESINA UTILIZADA PARA LA DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE REPARTO DEL PROTACTINIO.

| Peso resina se- ca al aire. | Peso resina se- ca a la estufa. | F |
|--------------------------------|------------------------------------|--------|
| 1,1434 g | 1,0180 g | 0,8904 |
| 1,1898 | 1,0574 | 0,8887 |
| 1,7013 | 1,5100 | 0,8876 |
| | Media: | 0,89 |

Se emplearon mezclas de ClH y FH tales que la concentración de éste último iba desde 0 hasta 0,5N, mientras que la de ClH se mantuvo próxima a 12N. Se prepararon diluyendo volúmenes convenientes de los ácidos respectivos concentrados y tomados de frascos cuyo contenido había sido valorado cuidadosamente. La medida de los volúmenes necesarios se hizo por pesada en el caso del FH, asignándole una densidad 1,0.

Como trazador se empleó una solución de protactinio-233 mantenida en ClH 12N-FH 0,3N cuya actividad específica era suficientemente elevada para que bastara la adición de unas pocas gotas (vol. aprox. de cada gota 0,03 ml) para tener la actividad total necesaria para estas experiencias. Aun que la cantidad así agregada de FH no podía modificar apreciablemente la concentración en este ácido de los medios indicados más arriba, se prefirió eliminarlo complejándolo con BO_3H ya que en ensayos preliminares se había podido comprobar que la estabilidad de los complejos de protactinio e ión fluoruro es tal que para destruirlos de inmediato no es suficiente rebajar la concentración de FH de la solución que los contiene. Por otro lado, para eliminar toda posibilidad de formación de compuestos del protactinio poliméricos, hidrolizados o de comportamiento anómalo, las operaciones sucesivas de adición de BO_3H a la solución ClH-FH del trazador, eliminación de su exceso por filtración, adición del trazador así tratado a los medios indicados y las restantes previas al comienzo de la agitación en presencia de la resina, se hicieron en el menor tiempo posible, si bien en ensayos preliminares se había comprobado que el comportamiento del trazador frente al intercambio iónico seguía siendo normal incluso tres días después de haber eliminado los iones F^- con BO_3H , tiempo más que suficiente para la realización de las experiencias que se describen aquí.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3-5, correspondiendo a la media de tres determinaciones. El valor muy pequeño de P en ClH 11,8N - FH 0,5N aconsejó repetir su determinación tanto en este medio como en ClH 11,9N - FH 0,3N empleando un lecho de resina, a partir de la correspondiente curva de elución (142). Con este fin se preparó una columna de plástico grande y otra pequeña, indicándose en la Tabla 3-6 las dimensiones geométricas de los lechos de resina que contenían. Una vez empaquetados los lechos según el procedimiento descrito anteriormente y equilibradas con ClH 12N, se añadió a cada uno una cantidad de solución de trazador exenta de ión

TABLA 3-5

COEFICIENTES DE REPARTO DEL PROTACTINIO

| Medio | Fase acu. g | Resina g | Actividad específica* Inicial | Final | P |
|-----------|----------------|-------------|----------------------------------|---------|--------|
| ClH 12N | 3,5100 | 0,2005 | 131.132 | 161 | 13.450 |
| FH ON | 3,4389 | 0,1999 | 137.716 | 196 | 11.570 |
| | 3,5152 | 0,2001 | 128.100 | 156 | 8.290 |
| | | | | Media: | 11.100 |
| ClH 12N | 3,4880 | 0,2014 | 132.486 | 129 | 16.780 |
| FH 0,003N | 3,4503 | 0,2013 | 130.279 | 200 | 10.530 |
| | 4,5175 | 0,2050 | 132.760 | 106 | 26.040 |
| | | | | Media: | 17.780 |
| ClH 12N | 3,5214 | 0,2130 | 133.798 | 173 | 12.060 |
| FH 0,01N | 3,4395 | 0,2007 | 135.024 | 143 | 15.260 |
| | 3,4885 | 0,2002 | 131.672 | 211 | 10.250 |
| | | | | Media: | 12.520 |
| ClH 12N | 3,4280 | 0,1980 | 139.092 | 410 | 5.530 |
| FH 0,03N | 3,4951 | 0,2068 | 135.877 | 330 | 6.550 |
| | 3,4418 | 0,2014 | 135.524 | 238 | 9.170 |
| | | | | Media: | 7.080 |
| ClH 12N | 3,5142 | 0,2011 | 135.580 | 881 | 2.520 |
| FH 0,05N | 3,7299 | 0,2016 | 135.114 | 932 | 2.520 |
| | 3,4333 | 0,1992 | 136.322 | 851 | 2.590 |
| | | | | Media: | 2.540 |
| ClH 12N | 3,624 | 0,2311 | 133.420 | 15.320 | 114 |
| FH 0,1N | 3,2385 | 0,2008 | 131.765 | 17.023 | 102 |
| | 3,4527 | 0,1988 | 135.231 | 14.892 | 130 |
| | | | | Media: | 115 |
| ClH 11,8N | 3,5422 | 0,2112 | 131.835 | 120.280 | 1,5 |
| FH 0,5N | 3,4089 | 0,2097 | 136.750 | 122.538 | 1,8 |
| | 3,9162 | 0,2005 | 133.202 | 125.035 | 1,2 |
| | | | | Media: | 1,5 |

* Cuentas.min⁻¹.g⁻¹

TABLA 3-6

DETERMINACION DE COEFICIENTES DE REPARTO POR ELUCION Y DE LA ALTURA DE PLATO TEORICO DE LOS LECHOS UTILIZADOS DE RESINA

| Medio | Columna | V_i g | m_o g | V_M g | V_M g | P | h mm |
|----------------------|-----------------|------------|------------|------------|------------|-----|---------|
| ClH 11,8N FH 0,3N | 1 [≠] | 4,8 | 3,4 | 10,5 | 3,0 | 1,4 | 0,92 |
| | 2 ^{≠≠} | 0,63 | 0,40 | 1,34 | 0,67 | 1,5 | 1,6 |
| ClH 11,8N FH 0,5N | 1 | 4,8 | 3,4 | 10,0 | 3,5 | 1,3 | 1,4 |
| | 2 | 0,63 | 0,40 | 1,39 | 0,79 | 1,6 | 2,1 |
| ClH 9N FH 1N | 1 | 4,8 | 3,4 | 8,4 | 3,1 | 0,8 | 1,5 |
| | 2 | 0,63 | 0,40 | 1,20 | 0,63 | 1,2 | 1,8 |

≠ Columna 1: 0,95 cm² x 90 mm.
 ≠≠ Columna 2: 0,20 cm² x 52 mm.

fluoruro; en cuanto el nivel de líquido en la columna alcanzó la parte superior del lecho, se añadieron sucesivamente porciones de eluyente suficientes para mantener encima del lecho un nivel de líquido de unos pocos milímetros; simultáneamente se recogieron fracciones del efluente de igual volumen en viales tarados contando gotas, en el caso de la columna pequeña, o ajustando el nivel dentro del vial con uno de referencia, en el caso de la columna grande. Los volúmenes se determinaron con exactitud por pesada, midiéndose luego la actividad de cada fracción y calculándose la actividad específica. En la Fig. 3-4 se representan dos de las isoplanas obtenidas con la columna grande, refiriendo la actividad específica de cada fracción a la de máxima actividad de las obtenidas. Haciendo uso del valor del volumen intersticial fraccionario V_i , de la densidad de resina seca a la estufa en cada lecho utilizado, determinados con anterioridad (Tabla 3-3) y de la expresión:

$$P = \frac{V_M - V_i}{1,19 m_o}$$

se han calculado los valores de P recogidos en la Tabla 3-6. Puesto que el valor experimental de V_M , volumen recogido de efluente hasta el máximo de la isoplane de elución, se ha determinado por pesada, se ha introducido en la expresión anterior el factor 1,19 correspondiente a la densidad del eluyente; a su vez, m_o es la masa de resina en el lecho desecada a 90° durante 24 horas.

El conjunto obtenido de valores de P se recoge en la Fig. 3-5, en la que no se incluyen los correspondientes a ClH 12N y a la mezcla ClH 9N-FH 1N.

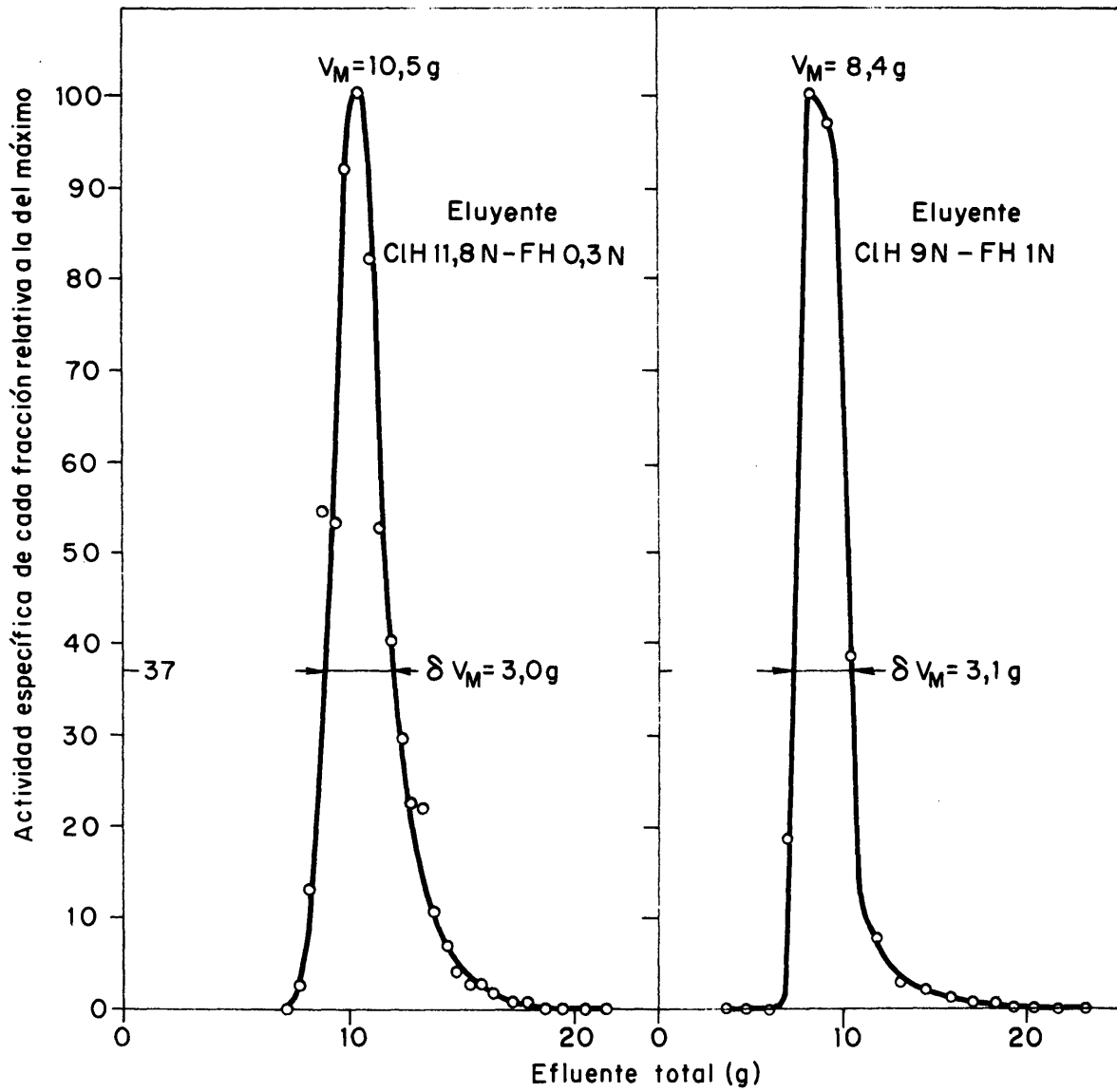


FIG.3-4.- CURVAS DE ELUCION DEL PROTACTINIO.

Eficacia de las columnas y rendimiento de recuperación del protactinio por elución.

Las isoplanas de elución mencionadas en el párrafo anterior se utilizaron para determinar el número N de platos teóricos de los lechos empleados, mediante la expresión (142):

$$N = 8 \left(\frac{V_M}{V} \right)^2$$

donde V_M es el volumen de efluente para el que la concentración del ión eluído es superior al 37% de la correspondiente al máximo de elución. Una vez determinado N , se calculó la altura del plato teórico en cada caso, recogándose en la Tabla 3-6 los valores obtenidos.

Por otro lado, aprovechando el hecho de que la recogida del efluente en fracciones se había hecho de modo que fuera cuantitativa y, como se conocía, además, la actividad total del protactinio-233 incorporada a las columnas empleadas, se determinó el ritmo de recuperación del mismo en función de la cantidad recogida de efluente, representándose en la Fig. 3-6 los resultados obtenidos utilizando ClH 11,8N-FH 0,3N como eluyente en una columna grande, verificándose que la recuperación es del 99% cuando el peso total de eluído es de 22,7 g, o sea de 19 ml; esto corresponde en este caso a un volumen igual a 2 veces el del lecho utilizado. Repetida esta experiencia con otras columnas grandes y pequeñas, se comprobó la reproducibilidad de este valor dentro de un entorno de 1,8 a 2,5 volúmenes de lecho. Mediante otras experiencias se estableció que para recuperar un 99,9% del trazador era preciso pasar por la columna un volumen de efluente comprendido entre 5 y 7 veces el del lecho. Por otro lado, la aplicación de la siguiente expresión (142) a nuestro caso:

$$\Delta V = \frac{8 V_M}{\sqrt{N}}$$

indica que para recuperar el 99,9% del trazador es preciso recoger un volumen ΔV de efluente del orden de 7 veces el del lecho; la forma asimétrica de las curvas de elución obtenidas, sugiere la conveniencia de asignar V_M como límite inferior de ΔV , llegándose así a la conclusión de que, desde un punto de vista teórico, es necesario colectar un volumen de efluente igual a 8 veces el del lecho para tener la certeza de que la recuperación del protactinio es del 99,9%, aunque los resultados experimentales indican que este volumen es algo inferior.

Influencia del SO_4H_2 en la fijación del protactinio.

Juzgamos interesante determinar si la adición de SO_4H_2 a mezclas ClH 12N - FH 0,03N afectaba a la fijación del protactinio, influyendo en su coeficiente de reparto frente a un lecho de resina aniónica o en la eficacia de la columna, dando lugar en este último caso a una banda de fijación más ancha que acelerase la aparición del punto de ruptura. Toda vez que esta determinación estaba vinculada con las características de fijación del protactinio, se prefirió obtener las curvas isócronas correspondientes al interior

de la columna del modo indicado anteriormente.

Las soluciones utilizadas en esta experiencia se prepararon mezclando en cada caso 20 ml de mezcla ClH 12N-FH 0,03 conc., con, respectivamente, 1, 2 y 4 ml de SO_4H_2 conc., teniendo, por tanto, la composición aproximada que se indica en la Fig. 3-7, en la que se incluye la curva isócrona correspondiente a la mezcla ClH 12N-FH 0,03N sin adición de SO_4H_2 .

En el ensayo se emplearon columnas pequeñas de plástico preparadas como de costumbre, cargándose cada una con 4 ml de la solución correspondiente a los que se habían adicionado 0,03 ml aproximadamente de solución de protactinio-233 en ClH 11,9N-FH 0,3N, donde se habían complejado previamente los iones F^- mediante BO_3H_3 . El efluente de las columnas durante la fase de carga se recogió en fracciones del orden de 1 ml cada una, resultando ser nula su actividad gamma total, lo cual indicó que la fijación del protactinio había sido cuantitativa.

Influencia del ión férrico en la fijación y en la elución del protactinio.

Para determinar la influencia del ión Fe^{3+} en la fijación del protactinio, se obtuvieron las curvas isócronas correspondientes a la carga de columnas pequeñas de plástico con 4 ml de solución de trazador en ClH 12N-FH 0,03N que contenían, respectivamente, un total de 8, 16, 24, 32 y 40 mg de Fe^{3+} . Los resultados obtenidos se reproducen en la Fig. 3-8 donde se indica también la posición de la banda del hierro en cada caso, identificada de modo aproximado por el color que confiere a la resina. La actividad de las fracciones recogidas durante la carga de columna resultó ser nula, demostrando que la fijación del protactinio había sido cuantitativa.

Para determinar la influencia de la concentración de Fe^{3+} en la elución del protactinio se obtuvieron las isoplanas correspondientes eluyéndolo con ClH 11,8N-FH 0,3N, después de haberlo fijado en las condiciones que se acaban de indicar, si bien operando con solo tres niveles de concentración de Fe^{3+} , es decir, 8, 16 y 40 mg en 4 ml de ClH 12N-FH 0,03N. Los resultados obtenidos se recogen en la Fig. 3-9.

Comportamiento del circonio en las condiciones de fijación y de elución del protactinio.

Tomando un pequeño volumen de trazador de circonio-niobio-95 adquirido del CEA y mantenido en NO_3H 8N, se eliminó este último ácido mediante varias evaporaciones a sequedad sobre una plancheta de teflón, añadiendo cada vez ClH conc.; el residuo se disolvió finalmente en ClH 0,5M-FH 1,0M con un volumen total de 5 ml que se pasaron por una columna pequeña de resina que se lavó a continuación con otros 5 ml de la misma mezcla; el efluente total se llevó hasta sequedad varias veces en otra plancheta de teflón, añadiendo cada vez ClH conc. Por último, la plancheta se lavó con este ácido, recogiendo un volumen total de 2 ml con una actividad de 61.327 cpm de circonio-95 exento de niobio-95.

Esta solución se pasó inmediatamente por otra columna pequeña de resina acondicionada como de costumbre; una vez vacío el vial que contenía la solución, se añadió un volumen igual de ClH 12N, midiéndose la actividad de circonio-95 no transferida a la columna; resultó ser de 892 cpm. La columna se lavó con 3 ml más de ClH 12N, a continuación con 10 ml de ClH 7N y, final-

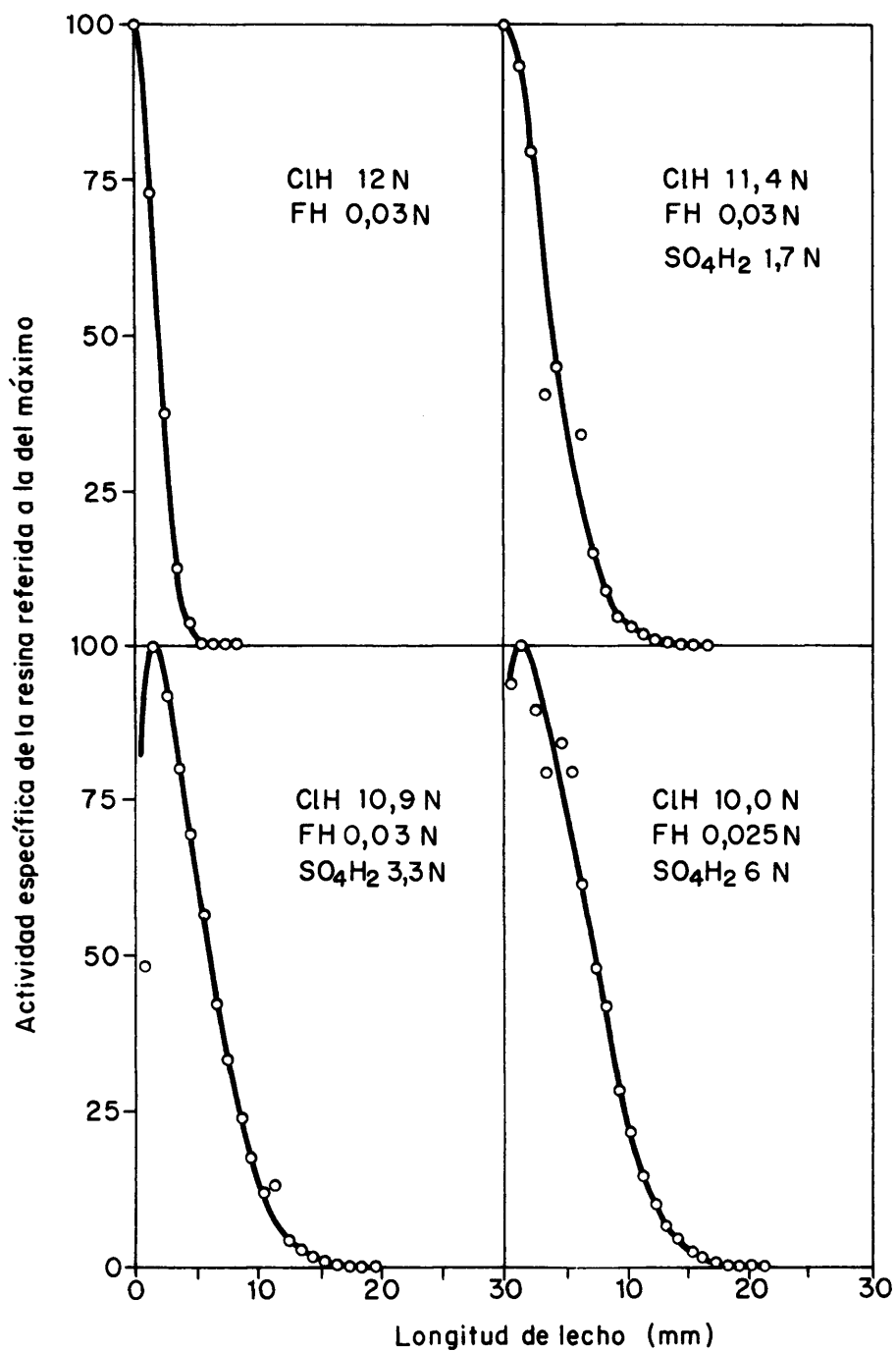


FIG.3-7.- DISTRIBUCION DEL PROTACTINIO EN LECHOS DE RESINA EN MEDIO CIH-FH-SO₄H₂.

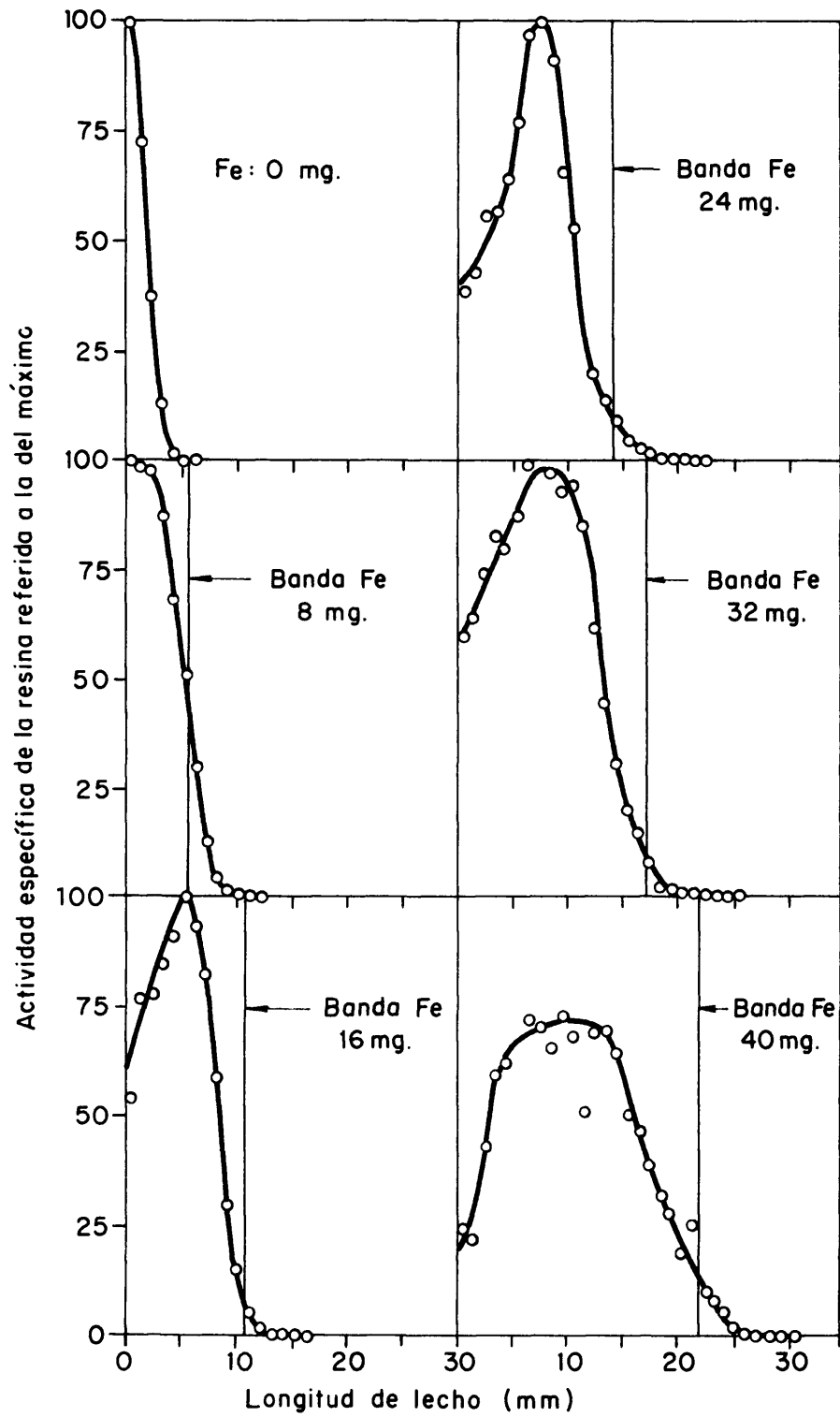


FIG. 3-8.- DISTRIBUCION DEL PROTACTINIO EN LECHOS DE RESINA EN PRESENCIA DE HIERRO.

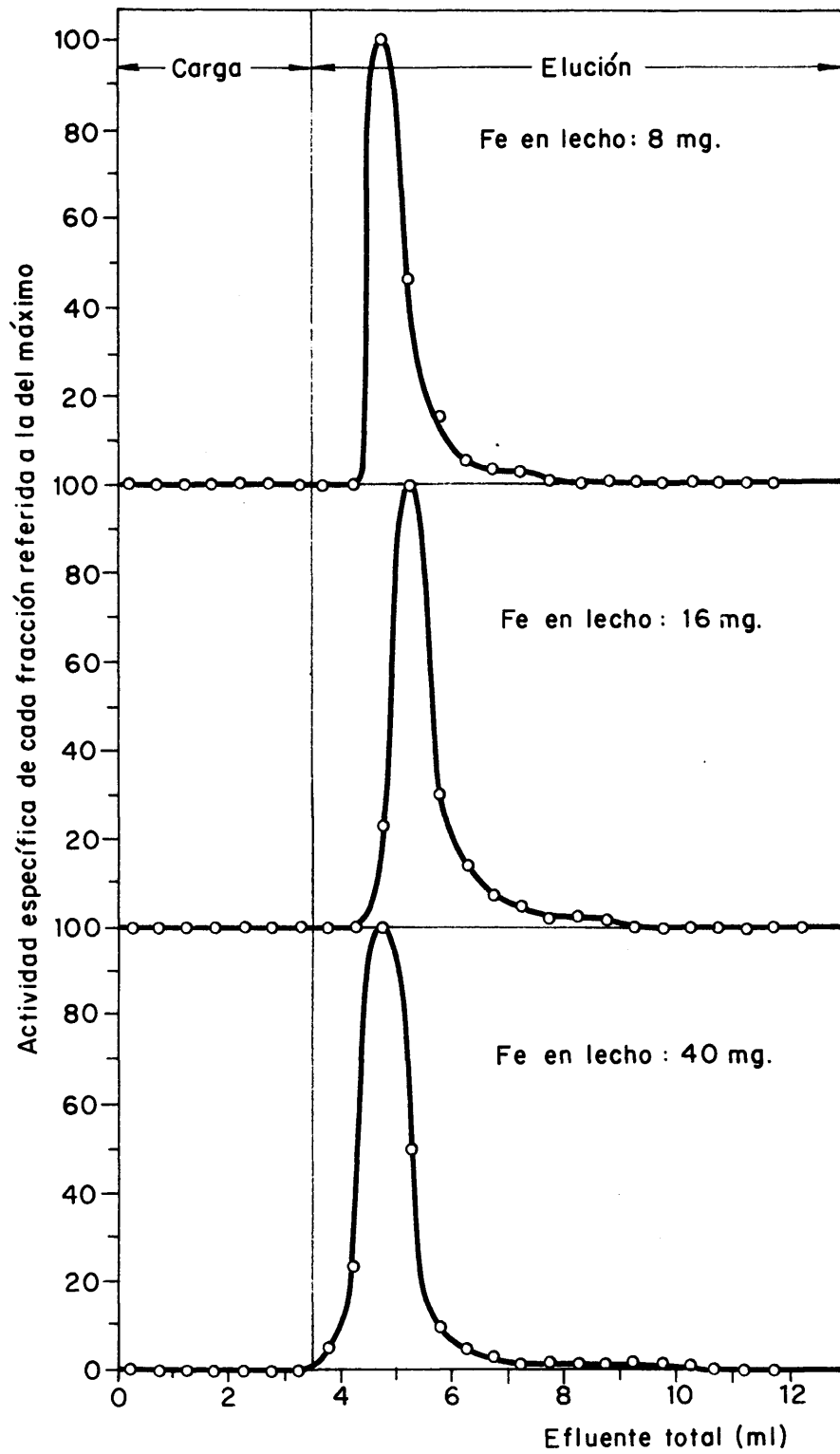


FIG.3-9.— ELUCION DEL PROACTINIO EN PRESENCIA DE Fe^{3+} .

mente, con 6 de ClH 11,8N-FH 0,3N, recogiendo continuamente fracciones de 0,5 ml a lo largo de todo el proceso, salvo al iniciar el lavado con ClH 7N, siendo entonces las fracciones de 0,25 ml. Tanto en un caso como en otro el volumen de las fracciones se estableció contando las gotas vertidas por la columna, ya que se había hecho previamente una calibración en este sentido. Una vez completado el proceso, se midió la actividad de las fracciones recogidas, obteniéndose los datos de la Fig. 3-10, representándose en su parte inferior la curva isoplana y en la superior la evolución del rendimiento de la recuperación de circonio-95. Por otro lado, se descargó de la columna el lecho utilizado, midiéndose la actividad de la resina que resultó ser prácticamente igual a la de fondo. El balance de la operación se recoge en la Tabla 3-7.

Comportamiento del rutenio en las condiciones de fijación y de elución del protactinio.

Toda vez que el trazador de rutenio-106 disponible se encontraba en NO₃H 8N, se eliminó este ácido mediante cinco evaporaciones a sequedad en presencia de ClNa y adicionando cada vez ClH conc. Finalmente se redisolvió el residuo en ClH 12N, obteniéndose un volumen de 5 ml cuya actividad total se determinó a partir de la de una alícuota pesada, resultando ser de 927.400 cpm/g. Se tomó entonces 1 ml aproximadamente de esta solución, determinándose por pesada su valor exacto, estableciéndose así que la actividad correspondiente era de 1.223.550 cpm.

Esta solución se pasó por una columna pequeña de resina, añadiéndose luego 1 ml de ClH 12N al vial que la contenía para medir la actividad no transferida en las mismas condiciones, resultando ser ésta de 150.600 cpm. La columna se lavó a continuación con 5 ml de ClH 12N, 6 ml de ClH 7N y 8 ml de ClH 11,8N-FH 0,3, recogiendo continuamente fracciones de 0,5 ml.

Terminado el proceso, se descargó la columna y se midió la actividad residual en la resina. Los datos correspondientes a las eluciones sucesivas se recogen en la Fig. 3-11, estableciéndose en la Tabla 3-8 el balance de la

TABLA 3-7

COMPORTAMIENTO DEL CIRCONIO-95
Actividad total cargada en la columna: 60.435 cpm*

| Etapa | Actividad total recuperada-cpm* | Fracción de la Activ. total % |
|------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Carga y lavado con ClH 12N | 242 | 0,4 |
| Lavado con ClH 7N | 51.941 | 85,9 |
| Lavado con ClH 11,8N-FH 0,3N | 6.093 | 10,1 |
| | 58.276 | 96,4 |
| | Pérdidas fortuitas | 3,6 |
| | | 100,0 % |

* Cuentas.min⁻¹.

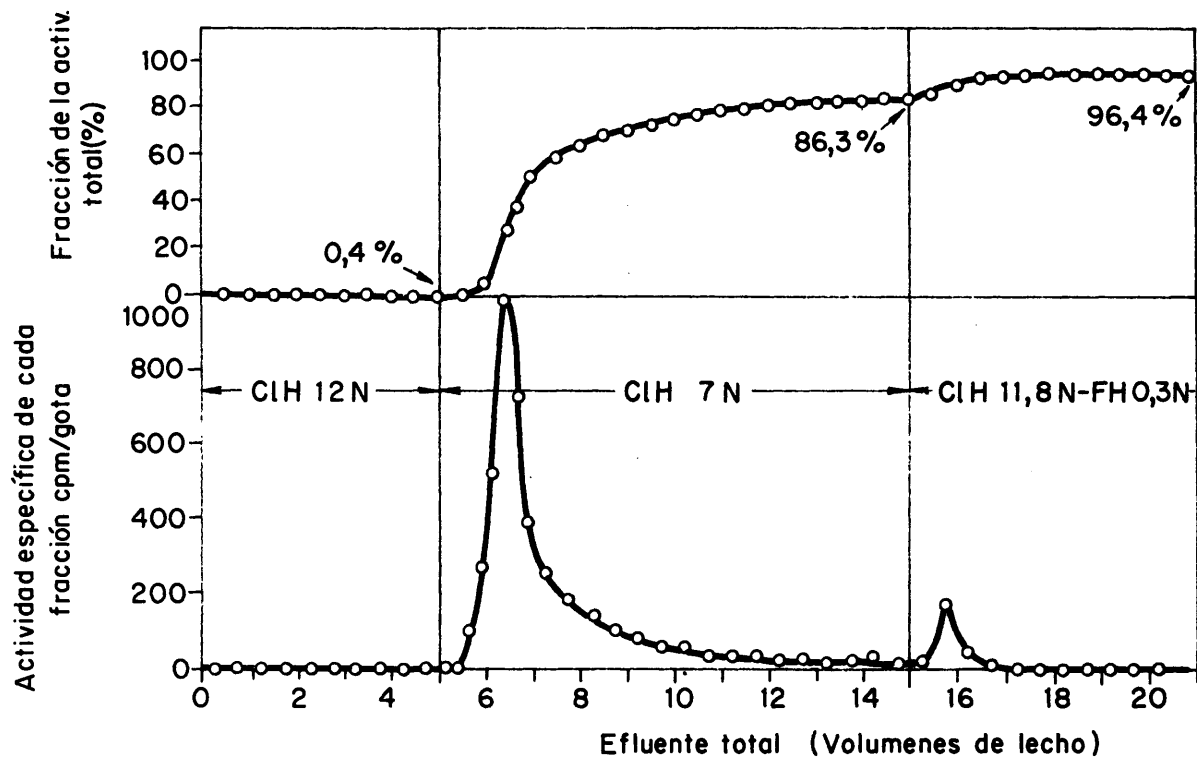


FIG. 3-10.- CURVAS ISOPLANAS DEL CIRCONIO CON DIFERENTES ELUYENTES.

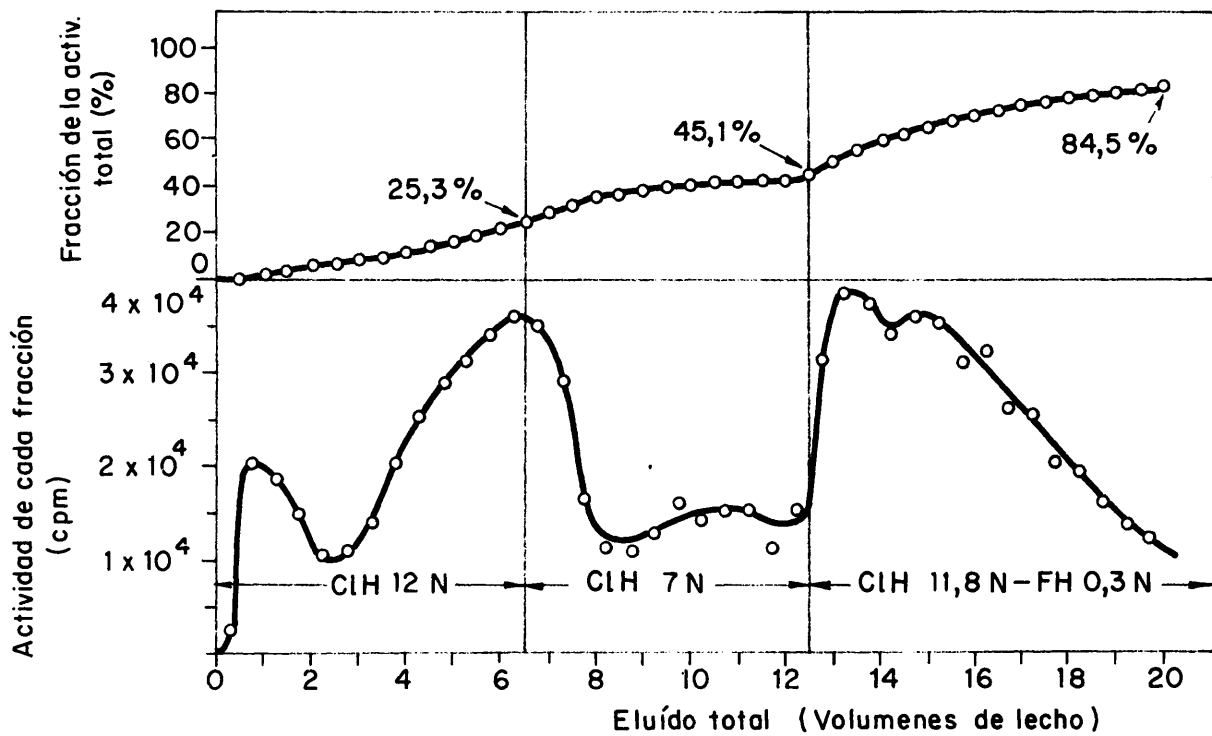


FIG. 3-11.- CURVAS ISOPLANAS DEL RUTENIO CON DIFERENTES ELUYENTES.

TABLA 3-8

COMPORTAMIENTO DEL RUTENIO-106
Actividad total cargada en la columna 1.072.950 cpm.

| Etapa | Actividad total recuperada-cpm* | Fracción de la Activ. total % |
|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Carga y lavado con ClH 12N | 271.030 | 25,3 |
| Lavado con ClH 7N | 190.560 | 17,8 |
| Lavado con ClH 12N-FH 0,3N | 423.060 | 39,4 |
| Remanente en resina | 79.090 | 7,4 |
| | 963.740 | 89,9 |
| | Pérdidas fortuitas | 10,1 |
| | | 100,0 % |

* Cuentas.min⁻¹.

distribución de la actividad.

Comportamiento del niobio en las condiciones de fijación y de elución del protactinio.

Partiendo de una solución de niobio-95 libre de portador en ClH 11,9N-FH 0,3N, se preparó otra solución en ClH 12N-FH 0,03 evaporando a sequedad una pequeña porción de la anterior sobre una plancheta de teflón y disolviendo el residuo en este último medio, que se utilizó también para diluir la solución obtenida de modo que su actividad específica fuera conveniente.

Se tomaron a continuación volúmenes bien conocidos de esta última solución y se cargaron en diferentes columnas de plástico pequeñas, donde se sometieron a los tratamientos siguientes, cortándose luego en rodajas para obtener la isócrona respectiva:

- a) Lavado con 10 ml de ClH 12N
- b) Lavado con 10 ml de ClH 12N y luego con otros 10 de ClH 7N.
- c) Lavados sucesivos con 10 ml de ClH 12N, 10 de ClH 7N, 5 de ClH 12N y 10 de ClH 11,8N-FH 0,3N.
- d) Lavados sucesivos como en c) suprimiendo la etapa intermedia con 5 ml de ClH 12N.
- e) Lavados sucesivos con 10 ml de ClH 12N y 10 de ClH 11,8N-FH 0,3N.

Los resultados obtenidos se recogen en la Fig. 3-12. Por otro lado se determinó la proporción de niobio-95 eluido en cada caso, recogándose los resultados en la Tabla 3-9.

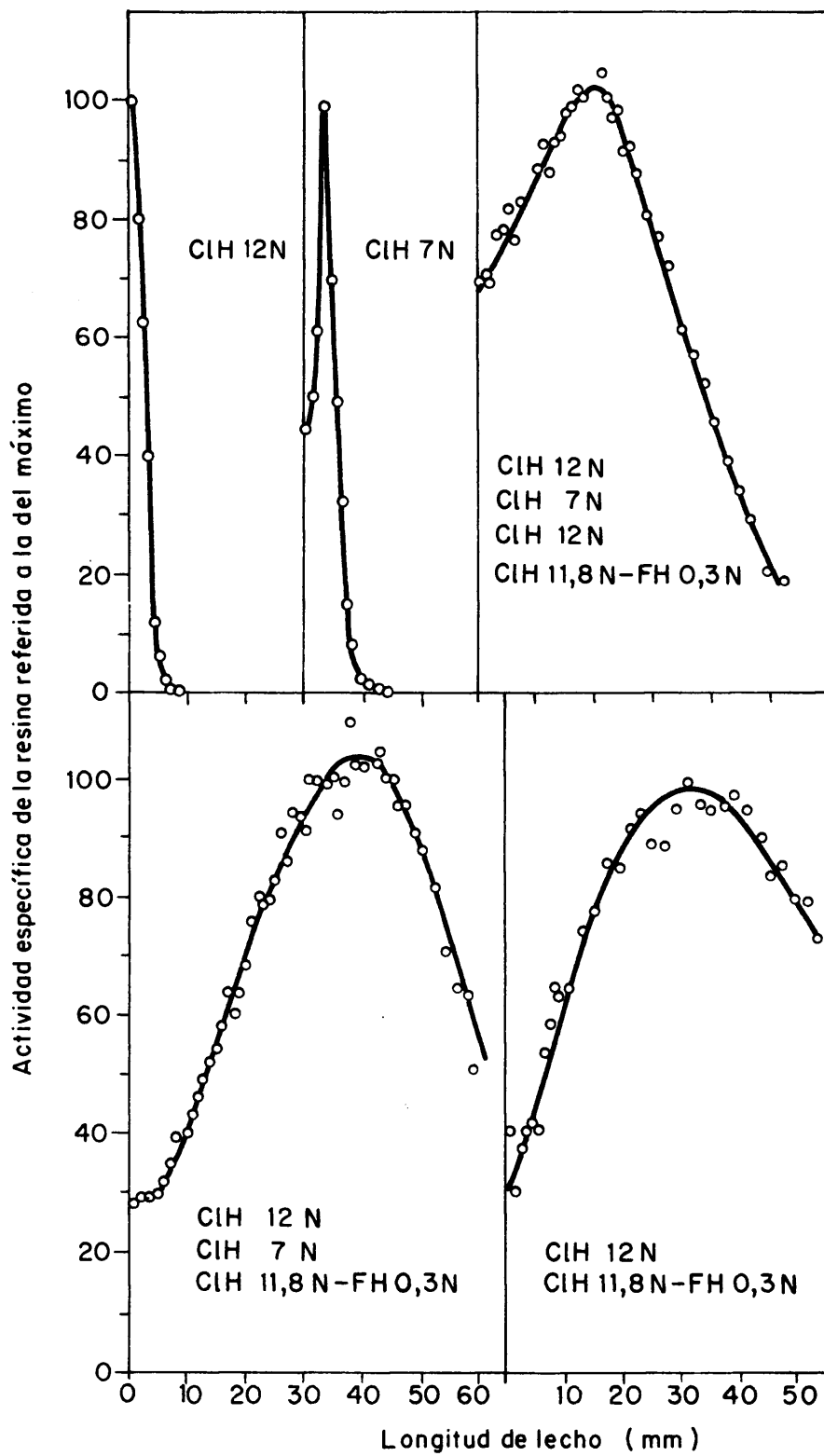


FIG. 3-12.- DISTRIBUCION DEL NIOBIO EN EL LECHO DE RESINA DESPUES DE DIVERSOS TRATAMIENTOS.

TABLA 3-9

COMPORTAMIENTO DEL NIOBIO-95

Tratamiento: carga de la columna con 1 ml de ClH 12N-FH 0,03N; lavados consecutivos con 10 ml de ClH 12N, 10 ml de ClH 7N y 10 ml de ClH 11,9N - FH 0,3.

Actividad total incorporada: 206.700 cpm.

| Etapa | Actividad recuperada; cpm | Fracción de la Activ. total % |
|---------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| Carga y lavado con ClH 12N | 270 | 0,13 |
| Lavado con ClH 7N | - | - |
| " " ClH 11,9N-FH 0,3N | 3.690 | 1,78 |
| Actividad retenida en la columna 98,1 | | |

Tratamiento: como el anterior, pero intercalando un lavado con 5 ml de ClH 12N después del lavado con ClH 7N

Actividad total incorporada: 324.900 cpm

| Etapa | Actividad recuperada cpm | Fracción de la Activ. total % |
|---------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| Carga y lavados con ClH 12N y ClH 7N | 820 | 0,25 |
| Lavado con ClH 12N | 600 | 0,18 |
| " " ClH 11,9N-FH 0,3 | 2.170 | 0,67 |
| Actividad retenida en la columna 98,9 | | |

Tratamiento: carga como el anterior; lavados con 10 ml de ClH 12N y 10 ml de ClH 11,9N-FH 0,3

Actividad total incorporada 510.900 cpm

| Etapa | Actividad recuperada cpm | Fracción de la Activ. total % |
|---------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| Carga y lavado con ClH 12N | 7.900 | 1,5 |
| Lavado con ClH 11,9N-FH 0,3 | 38.422 | 7,4 |
| Actividad retenida en la columna 91,1 | | |

Determinación de los coeficientes de reparto del neptunio en mezclas ClH-FH.

Procediendo del modo indicado en relación con el protactinio, se han determinado los coeficientes de reparto del neptunio en mezclas de ClH y FH de las características indicadas en la Tabla 3-10 con las modificaciones siguientes:

a) Como isótopo del neptunio se empleó el de masa 237, emisor alfa de largo período de semidesintegración ($2,2 \times 10^6$ años), con objeto de evitar introducir las correcciones por desaparición de material activo durante el contacto entre la fase acuosa y la resina, que hubieran sido necesarias de haberse empleado neptunio-239 de 2,35 días de período.

b) La actividad específica de las fases acuosas se determinó inicialmente después de añadir la misma cantidad de solución de neptunio-237 a volúmenes iguales de cada una de ellas; después de homogeneizar se tomó una muestra de cada una cuya actividad alfa se determinó después de haberla evaporado a sequedad sobre una plancheta de teflón; en las determinaciones de P se empleó el valor medio de las actividades específicas así obtenidas.

La solución de neptunio-237 se preparó a partir de 100 mg de Np_2O_5 adquirido del Radiochemical Centre, del Reino Unido; el material se disolvió en ClH 12N-FH 0,03 en caliente sin llegar a ebullición; se fijó a continuación el neptunio en una columna grande de plástico cargada con resina aniónica y después de lavar con 10 volúmenes de lecho de ClH 12N, se eluyó el neptunio con otros 10 volúmenes de lecho de ClH 6N-FH 0,004N; el eluido se concentró hasta casi sequedad y finalmente se redisolvió en ClH 12N-FH 0,03N.

Comportamiento del neptunio en las condiciones de fijación y de elución del protactinio.

El método de trabajo descrito en el caso del niobio, se aplicó igualmente al neptunio-239 partiendo de una solución de éste en ClH 12N-FH 0,03N. Los resultados obtenidos se recogen en la Fig. 3-13. También en este caso la fijación y retención del neptunio resultó ser cuantitativa tanto después de lavar la columna con 10 ml de ClH 12N como después de lavarla con ClH 7N; ahora, bien, si se pasa a continuación ClH 12N-FH 0,3N, se recoge en el efluente hasta un 13% de la actividad añadida de neptunio, pero sigue totalmente retenido si después del lavado con ClH 7N se la vuelve a poner en ClH 12N mediante 5 ml de ácido de esta última concentración.

Comportamiento de algunos productos de fisión del uranio en las condiciones de fijación y elución del protactinio.

Este mismo método de trabajo se ha aplicado también a mezclas de productos de fisión obtenidas disolviendo en ClH 12N-FH 0,03N muestras de U_3O_8 diluido en arena cuarcítica molida o de U_3O_8 puro irradiadas en el reactor una semana y utilizadas al cabo de plazos comprendidos entre 1 y 3 meses después del término de la irradiación; cuando se han empleado soluciones procedentes de la mezcla U_3O_8 -arena, contenían protactinio-233, hierro-59 y escandio-46, además de los productos de fisión, lo cual ha permitido comparar el com-

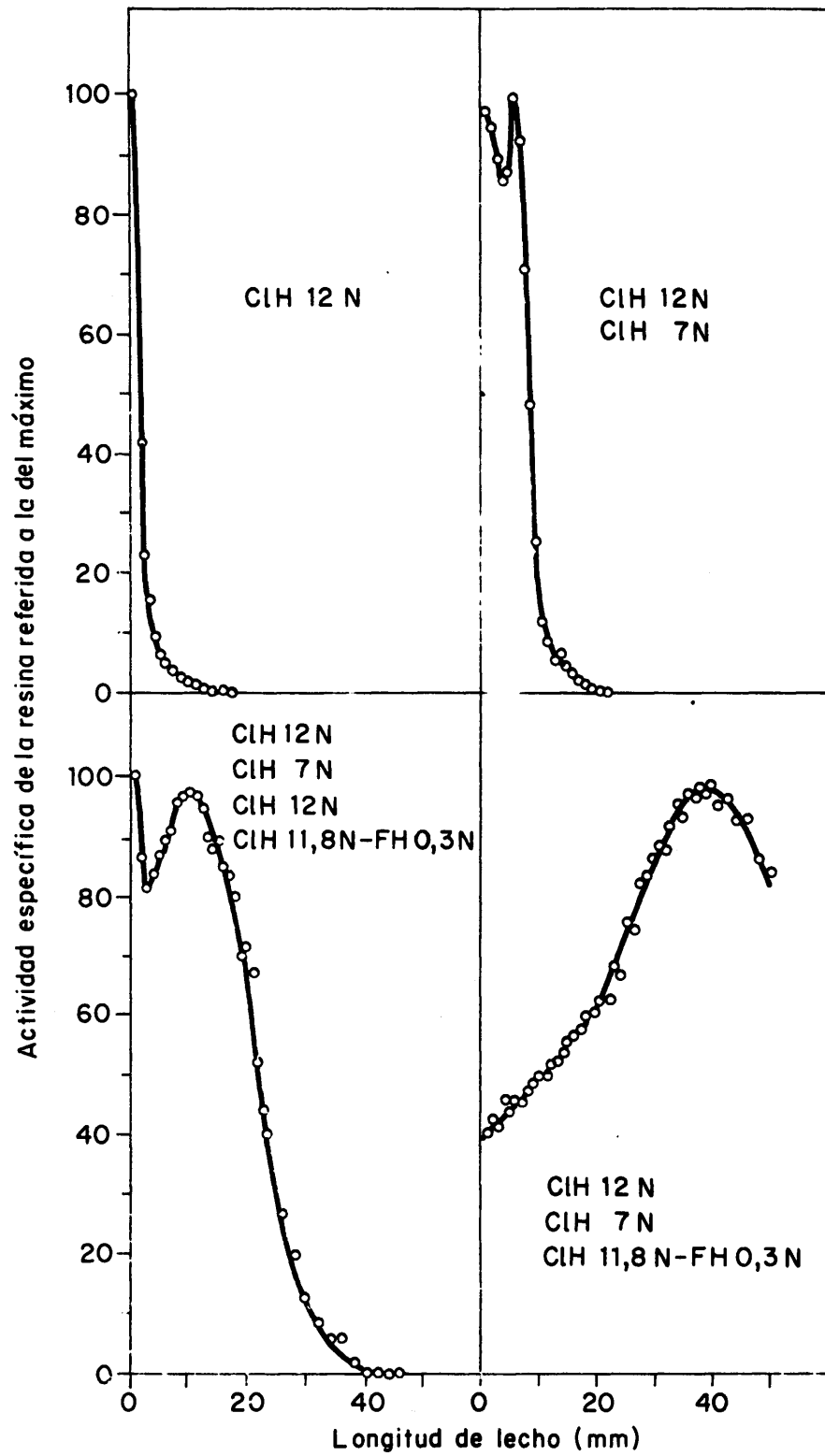


FIG. 3-13.-- DISTRIBUCION DEL NEPTUNIO EN EL LECHO DE RESINA DESPUES DE DIFERENTES TRATAMIENTOS.

TABLA 3-10

DETERMINACION DE COEFICIENTES DE REPARTO DEL NEPTUNIO

Actividad específica inicial: 1861 cuentas $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

| Medio | Fase ac. g | Resina g | Act. esp. final cuentas $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ | P |
|-----------|---------------|-------------|--|------|
| ClH 12N | 5,0324 | 0,1006 | 40 | 2150 |
| FH ON | 5,1131 | 0,1006 | 35 | 2503 |
| | 5,0759 | 0,1020 | 37 | 2316 |
| | | | Media: | 2323 |
| ClH 12N | 5,2148 | 0,1062 | 58 | 1441 |
| FH 0,04N | 5,1634 | 0,0983 | 61 | 1463 |
| | 4,9823 | 0,0979 | 63 | 1372 |
| | | | Media: | 425 |
| ClH 12N | 5,0016 | 0,0990 | 89 | 949 |
| FH 0,07N | 5,3127 | 0,1040 | 92 | 927 |
| | 5,3004 | 0,1041 | 83 | 1030 |
| | | | Media: | 969 |
| ClH 12N | 5,1391 | 0,1022 | 183 | 435 |
| FH 0,14N | 5,3021 | 0,0996 | 165 | 516 |
| | 5,2179 | 0,1014 | 177 | 463 |
| | | | Media: | 471 |
| ClH 11,8N | 5,2937 | 0,0980 | 735 | 79 |
| FH 0,4N | 5,4111 | 0,1008 | 701 | 84 |
| | 5,1229 | 0,1091 | 711 | 72 |
| | | | Media: | 78 |

portamiento de éstos con el de los otros tres elementos simultáneamente por medio de una aplicación extensiva de la espectrometría gamma. En estos ensayos se han tomado fracciones de los efluentes durante las distintas eluciones hechas, obteniéndose así las correspondientes isoplanas; en cada caso se han obtenido las isócronas cortando la columna empleada en rodajas. Los resultados se han representado en las Figs. 3-14 y 3-15; los espectros gamma en que se apoyan son como los de las Figs. 3-16 a 3-20. En cada una de las figuras citadas en primer lugar se indican los núclidos caracterizados y, mediante una paralela al eje de abscisas, el rango de éstas donde se encuentra, representándose mediante trazos las zonas donde la caracterización no es totalmente segura.

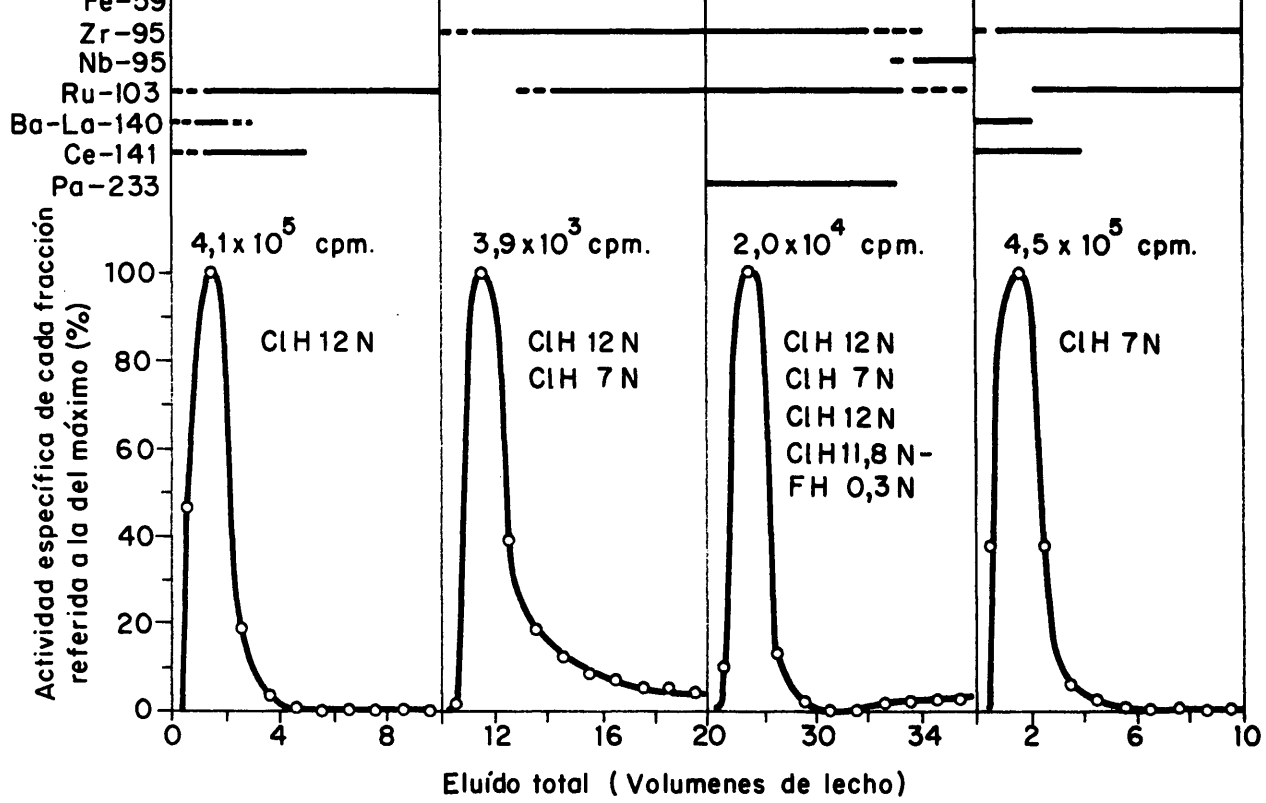


FIG. 3-14.- CURVAS ISOPLANAS DE MEZCLAS DE PRODUCTOS DE FISION.

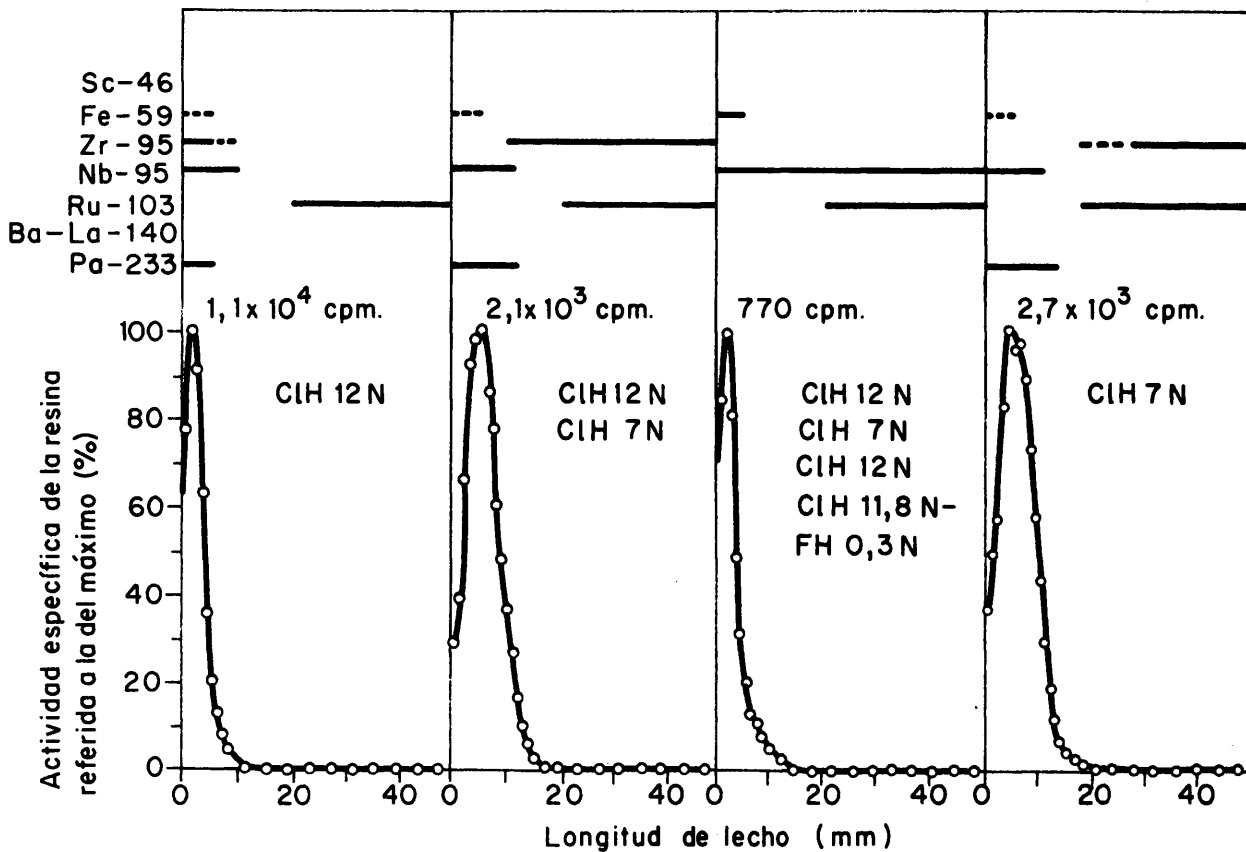


FIG. 3-15.- DISTRIBUCION DE MEZCLAS DE PRODUCTOS DE FISION EN EL LECHO DE RESINA DESPUES DE DIFERENTES TRATAMIENTOS.

Utilizando una muestra de productos de fisión de dos meses de edad, obtenida a partir de U_3O_8 puro, se hizo una determinación de la descontaminación del protactinio que cabe esperar por intercambio iónico mediante el procedimiento siguiente:

- a) después de cargada la columna, lavarla con ClH 12N en cantidad igual a 10 volúmenes de lecho.
- b) lavarla a continuación con 5 volúmenes de ClH 7N.
- c) a continuación con 5 volúmenes de ClH 12N
- d) finalmente, etapa de elución del protactinio con 5 volúmenes de ClH 11,8N-FH 0,3N.

El resultado fue que casi un 70% de la actividad aparece en los efluentes de carga y lavado con ClH 12N (rutenio-103, cerio-141, bario-lantano-141), un 2% en el lavado con ClH 7N (rutenio-103, circonio-95), un 21,5% en el eluido con ClH 12N-FH 0,3N (rutenio-103, circonio-niobio-95), quedando retenido en la resina un 7% de actividad (hierro-59, niobio-95 y rutenio-103).

3. 4. Aplicaciones.

Hemos aplicado el proceso de intercambio iónico que acabamos de citar, a la solución resultante del ataque de un mineral típico de uranio, el patrón OIEA-1 de torbernita (cf. 2.42) y a la preparación de trazador de protactinio-233 a partir de ThO_2 irradiado con neutrones.

Purificación del protactinio-233 producido en un mineral de uranio irradiado con neutrones.

En un primer ensayo se aplicó dicho proceso de intercambio iónico a muestras no irradiadas del mineral citado y sometidas a ambos métodos de ataque mencionados en 2.42, adicionando inicialmente una cierta cantidad de trazador de protactinio-233; los resultados obtenidos en experiencias por duplicado, se recogen en las Tablas 3-11 y 3-12.

En otro ensayo se partió de muestras irradiadas, recogiéndose en las Figs. 3-16 a 3-20 los espectros de la radiación gamma de las distintas fases obtenidas en el proceso; en ellos se pone de manifiesto que, si bien se logra una descontaminación muy elevada respecto a muchos de los productos de fisión presentes inicialmente, el protactinio-233 va aún acompañado de circonio-95 y rutenio-103, no pudiéndose excluir por ahora la posible presencia, además, del niobio-95. Los resultados recogidos hasta aquí sobre el comportamiento de los productos de fisión del uranio y de algunos posibles contaminantes de mayor importancia, se resumen en la Tabla 3-13, donde se tienen asimismo en cuenta los de las 3-1 y 3-2.

Preparación del trazador de protactinio-233.

En el tubo vertical del reactor JEN-1 se irradiaron cantidades del orden de 0,5 g de ThO_2 a un flujo de 5×10^{11} n.cm⁻².seg⁻¹, durante una semana, equivalente a 55-60 horas efectivas de funcionamiento del reactor.

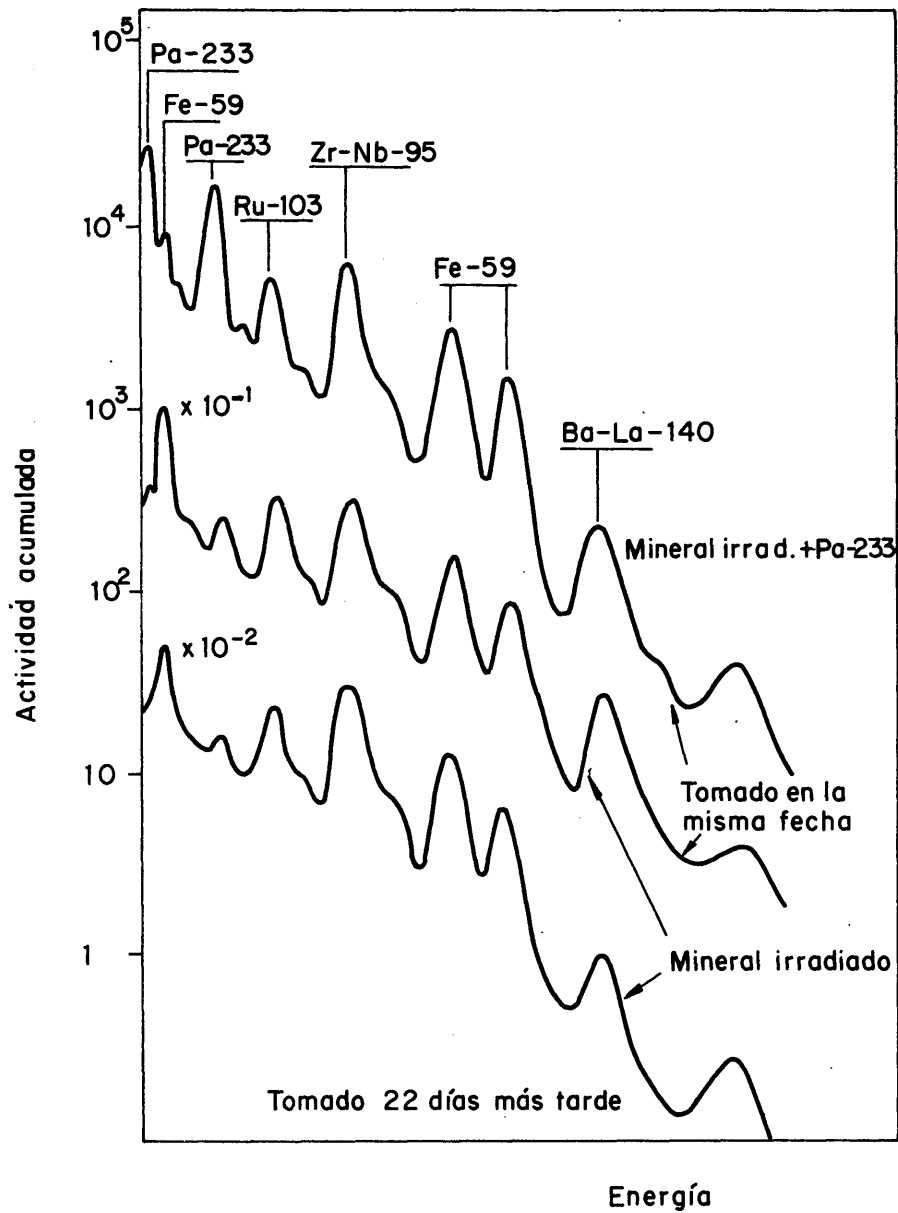


FIG.3-16.— ACTIVIDAD DE LA SOLUCION RESULTANTE DEL ATAQUE DEL MINERAL OIEA-1 (CIH 12 N-FH 0,03).

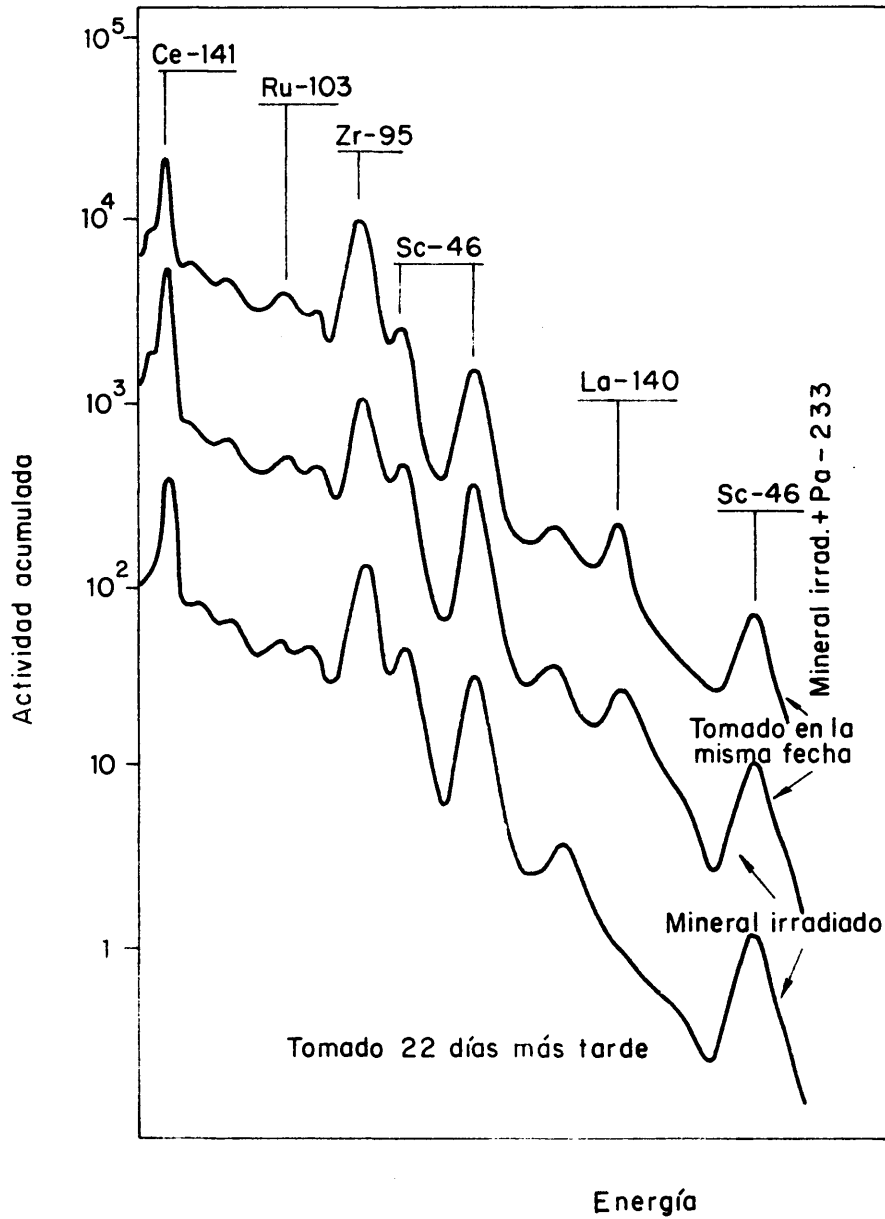


FIG. 3-17.- ACTIVIDAD DEL EFLUENTE DE CARGA (CIH 12N).

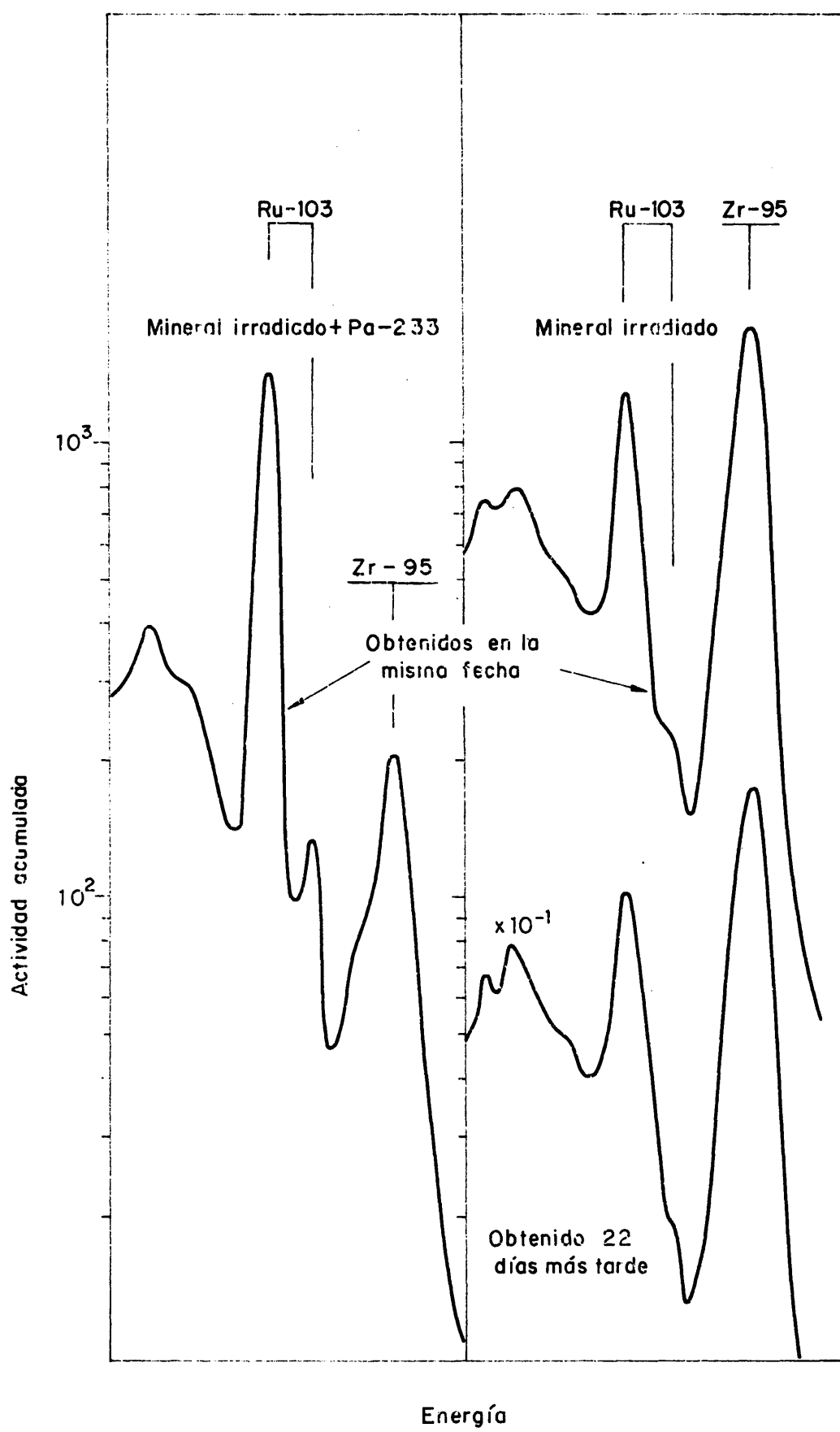


FIG. 3-18.- ACTIVIDAD ELUIDA CON CIH 7N.

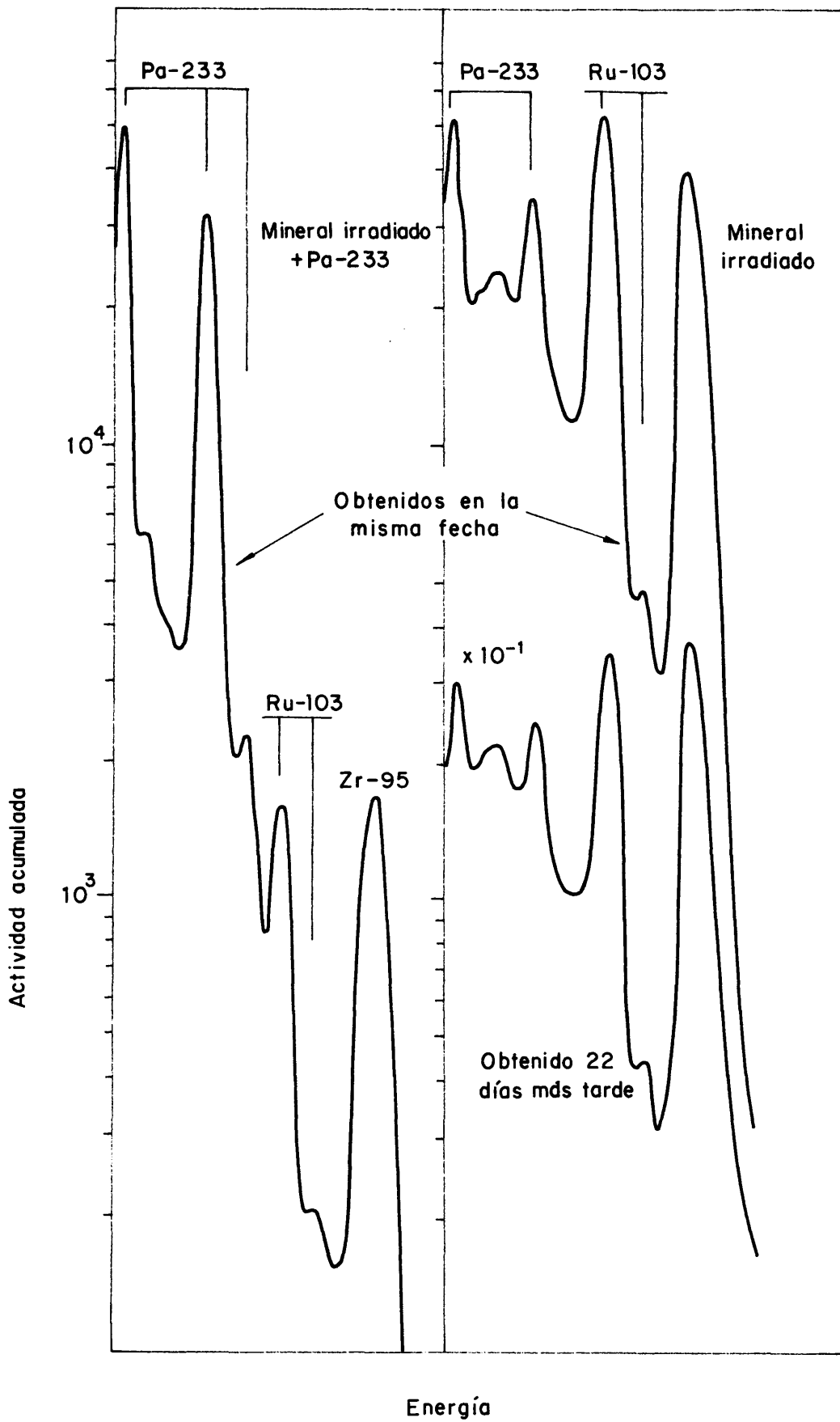


FIG. 3-19.-ACTIVIDAD ELUIDA CON CIH 11,8N-FH 0,3N.

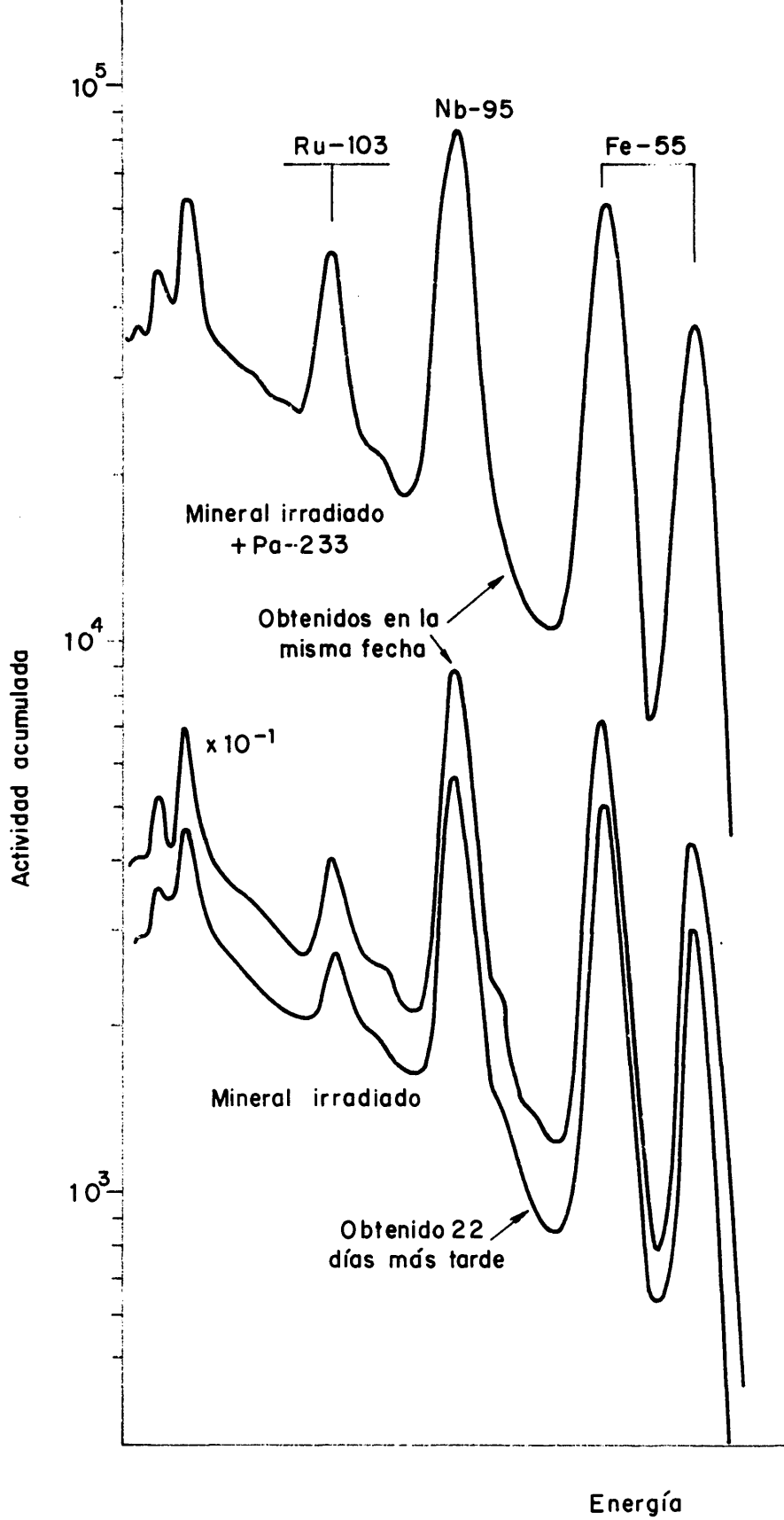


FIG. 3-20.- ACTIVIDAD RESIDUAL EN LA RESINA.

TABLA 3-11

BALANCE DE PROTACTINIO-233 EN UN PROCESO DE ATAQUE CON SO_4H_2 Y FH
Y DE PURIFICACION POR INTERCAMBIO IONICO

MUESTRA 3-1

| ETAPA | Actividad Total cpm | Rendto. recuperacion respecto activ.inicial % |
|--------------------------------------|---------------------------|---|
| Inicial | 468.787 | 100,0 |
| Sol. ataque en ClH 12.5N-FH 0.03N | 435.859 | 93,0 |
| Efluente de carga | -- | - |
| Efluente de lavado | -- | - |
| Id. con ClH 7N | -- | - |
| Eluido con ClH 12.5N-FH 0.3N | 420.100 | 89,6 |
| Resina | -- | - |

MUESTRA 3-2

| ETAPA | Actividad total cpm | Rendto. recuperacion respecto activ. inicial % |
|--------------------------------------|---------------------------|--|
| Inicial | 402.311 | 100,0 |
| Sol. ataque en ClH 12.5N-FH 0.03N | 372.627 | 92,6 |
| Efluente de carga | -- | - |
| Efluente de lavado | -- | - |
| Id. con ClH 7N | -- | - |
| Eluido con ClH 12.5N-FH 0.3N | 365.804 | 90,9 |
| Resina | -- | - |

TABLA 3-12

BALANCE DE PROTACTINIO-233 EN UN PROCESO DE ATAQUE CON NO_3H Y FH
Y DE PURIFICACION POR INTERCAMBIO IONICO.

MUESTRA 4-1

| ETAPA | Actividad Total cpm | Rendto. recuperacion respecto activ.inicial % |
|-----------------------------------|---------------------------|---|
| Inicial | 370.849 | 100,0 |
| Sol. ataque en ClH 12.5N-FH 0.03N | 337.516 | 95,4 |
| Efluente de carga | - | - |
| Efluente de lavado | - | - |
| Id. con ClH 7N | - | - |
| Eluido con ClH 12.5N-FH 0.3N | 326.549 | 92,3 |
| Resina | - | - |

MUESTRA 4-2

| ETAPA | Actividad total cpm | Rendto. recuperación respecto Activ.inicial % |
|-----------------------------------|---------------------------|---|
| Inicial | 383.262 | 100,0 |
| Sol. ataque en ClH 12.5N-FH 0.03N | 361.033 | 94,2 |
| Efluente de carga | - | - |
| Efluente de lavado | - | - |
| Id. con ClH 7N | - | - |
| Eluido con ClH 12.5N-FH 0.3N | 359.217 | 93,7 |
| Resina | - | - |

TABLA 3-13

DESCONTAMINACION DEL PROTACTINIO POR INTERCAMBIO IONICO

| Núclido | Actividad inicial dps | Descontam. relativa % | Actividad residual dps |
|--------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| Hierro-59 | 15 x 10 ⁴ | 100 | - |
| Circonio-95 | 5 x 10 ⁴ | 75 | 1,25 x 10 ⁴ |
| Niobio-95 | 0,4 x 10 ⁴ | 98 | 0,01 x 10 ⁴ |
| Molibdeno-99 | 8,9 x 10 ⁴ | 100 | - |
| Tecnecio-99m | 0,8 x 10 ⁴ | 100 | - |
| Rutenio-103 | 5,8 x 10 ⁴ | 87 | 0,80 x 10 ⁴ |
| Teluro-129m | 0,7 x 10 ⁴ | 100 | - |
| Teluro-132 | 10 x 10 ⁴ | 100 | - |
| Yodo-131 | 11 x 10 ⁴ | 100 | - |
| Yodo-132 | 12 x 10 ⁴ | 100 | - |
| Yodo-133 | 1,4 x 10 ⁴ | 100 | - |
| Bario-140 | 27 x 10 ⁴ | 100 | - |
| Lantano-140 | 180 x 10 ⁴ | 100 | - |
| Cerio-141 | 14 x 10 ⁴ | 100 | - |
| Cerio-143 | 14 x 10 ⁴ | 100 | - |
| Cerio-144 | 2 x 10 ⁴ | 100 | - |
| Neodimio-147 | 11 x 10 ⁴ | 100 | - |
| Prometio-149 | 19 x 10 ⁴ | 100 | - |
| Total | 338 x 10 ⁴ | | 2,06 x 10 ⁴ |

Después de un tiempo de reposo de dos a tres días, se puso en solución el material irradiado con 35 ml de ClH 12N-FH 0,03N en un matraz de 100 ml con refrigerante de reflujo, calentando con un baño de aceite de silicona que se mantuvo a 110° para impedir que hirviera la mezcla ácida del matraz; el tiempo necesario para la disolución total no ha sido nunca superior a 30 min. Después de dejar enfriar la disolución, apareció en todos los casos una pequeña cantidad de un sedimento blanco. La solución así obtenida se pasó por un lecho de resina montado en una columna grande de plástico, estando el lecho equilibrado con ClH 12N. A continuación se pasaron por la columna del orden de 70 ml de ClH 12N-FH 0,03N que se emplearon previamente para enjuagar el matraz de disolución y el residuo sólido contenido en él. Se lavó después la columna con 50 ml de ClH 7N y, de nuevo, con 30 ml de ClH 12N, eluyéndose finalmente el protactinio-233 con otros 50 ml de ClH 11,8N-FH 0,3N, que se diluyeron después hasta 100 ml con esta misma mezcla.

Se obtuvo así en cada ocasión en que se repitieron estas condiciones de irradiación, una actividad de protactinio-233 del orden de 10-15 mCi.

La pureza del producto se comprobó por espectrometría gamma, lo cual puso de manifiesto la ausencia de contaminantes emisores gamma; se determinó también su período de semidesintegración a partir de lecturas de la actividad efectuadas a lo largo de dos meses, corrigiendo cada vez las fluctuacio-

nes de la sensibilidad del equipo de medida mediante la medida paralela de un patrón de cobalto-60; el ajuste por cuadrados mínimos de los resultados experimentales (Tabla 3-14) dió para el periodo de semidesintegración del protactinio-233 un valor de 27,30 días, que se corresponde satisfactoriamente con el recomendado en la bibliografía de 27,4 días (89).

Por otro lado, se hicieron determinaciones del rendimiento de la recuperación del producto en el proceso descrito, utilizando ThO_2 sin irradiar y actividades conocidas de protactinio-233 que se incorporaron en la mezcla empleada para el ataque del óxido; se pudo así comprobar que el rendimiento oscila entre el 97,9 y el 99,2 por ciento.

En la Fig. 3-21 se representan los espectros gamma del efluente de carga de la columna y del de lavado de ésta con ClH 7N en un ensayo hecho a los tres días de una irradiación de once horas.

TABLA 3-14

PERIODO EXPERIMENTAL DE SEMIDESINTEGRACION DEL TRAZADOR DE PROTACTINIO-233

Número de observaciones: $n = 10$

| Δt (días) x | $(x - \bar{x})^2$ | log (actividad) y | xy |
|------------------------|-------------------|----------------------|---------|
| 0,00 | 570,732 | 5,432 | 0,000 |
| 3,35 | 421,892 | 5,406 | 18,109 |
| 7,02 | 284,597 | 5,369 | 37,691 |
| 10,06 | 191,269 | 5,324 | 53,555 |
| 17,02 | 47,197 | 5,246 | 89,288 |
| 28,00 | 16,892 | 5,134 | 143,764 |
| 32,08 | 67,076 | 5,093 | 163,370 |
| 37,15 | 175,828 | 5,035 | 187,053 |
| 43,27 | 375,584 | 4,957 | 214,509 |
| 61,02 | 1378,637 | 4,758 | 290,355 |

$$\sum x = 238,94; \quad \sum (x - \bar{x})^2 = 3529,704; \quad \sum y = 51,754; \quad \sum xy = 1197,694$$

$$\bar{x} = 23,89$$

$$\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n} = -38,924 = r; \quad \frac{r}{\sum (x - \bar{x})^2} = -0,011 = b$$

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{\log 2}{b} = 27,30 \text{ días.}$$

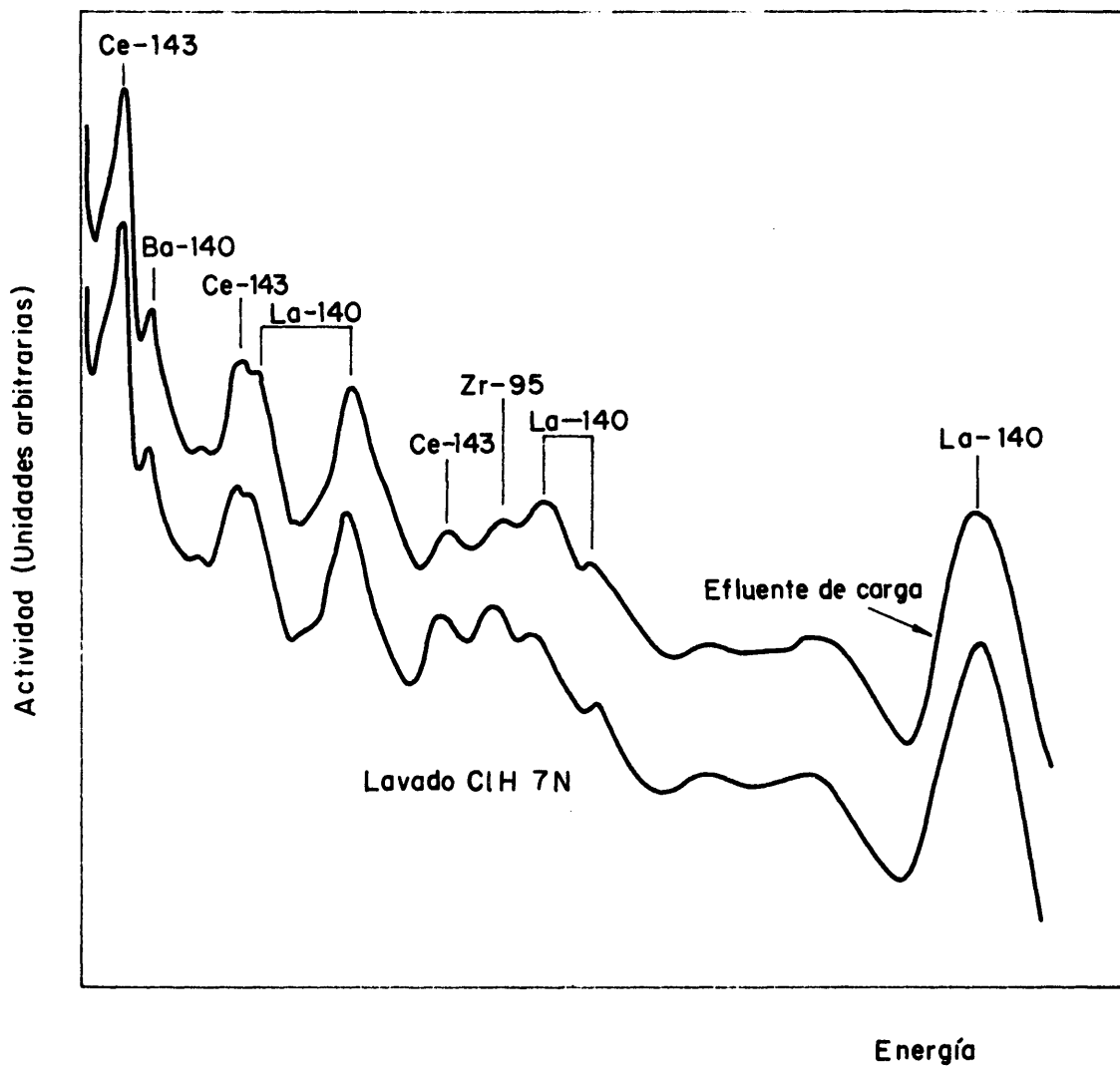


FIG. 3-21.- ESPECTROS DE LA RADIACION GAMMA DE LOS EFLUENTES DE LA ETAPA DE INTERCAMBIO IONICO DE LA PREPARACION DEL PROTACTINIO - 233.

3. 5. DISCUSION

Aunque cabe emplear resinas con tamaño distinto de grano del usado aquí, se ha preferido un tamaño pequeño, si bien, compatible con el mantenimiento de un caudal normal sin el empleo de medios auxiliares, para alcanzar en la medida de lo posible una velocidad máxima de establecimiento de los equilibrios de intercambio; ésto, unido al bajo caudal inherente al empleo de partículas de resina de tamaño pequeño, debía conducir, como así ha sido, a bandas estrechas de fijación en la columna y de elución en el efluente lo cual redundaba, desde el punto de vista práctico, en la posibilidad de utilizar columnas comparativamente cortas y en que los volúmenes de fase acuosa necesarios para las etapas de descontaminación y de elución del protactinio sean relativamente pequeños.

Cabía igualmente emplear con el mismo fin resina con un grado bajo de entrecruzamiento ya que, en principio, la disminución aneja de selectividad no debía influir de modo importante en el resultado final, que no es otro que eliminar un grupo de productos de fisión que contribuyen mucho a la actividad total de los minerales de uranio irradiados con neutrones y simplificar así las manipulaciones posteriores; el hecho de ser isótopos de elementos halógenos, gases nobles, alcalino-térreos y de las tierras raras, principalmente, es decir, de elementos no fijables en una resina aniónica por no formar con los aniones del medio complejos neutros ni cargados negativamente, hace que las variaciones de selectividad de la resina carezcan de importancia. Ahora bien, la posibilidad de aprovechar las diferencias entre los coeficientes de reparto del protactinio y de otros componentes radiactivos del medio (hierro-59, circonio-niobio-95 y neptunio-239, principalmente) para tratar de llegar a una descontaminación respecto a los mismos en esta etapa, aconsejaba emplear resina con la máxima selectividad posible. De ahí que se la eligiera con el

8% de divinilbenceno como compromiso entre ambas exigencias contradictorias; gran eficacia de la columna y alta selectividad. En esta elección se tuvo también en cuenta la necesidad de que la capacidad de la columna fuera lo mayor posible, ya que había que contar con que algunos macrocomponentes del sistema, en particular el hierro y el uranio, se fijarían en ella interfiriendo, por tanto, en la retención del protactinio; desde este punto de vista se tuvo muy en cuenta que mientras la capacidad nominal de la resina usada por nosotros es de 1,4 meq/ml en estado húmedo, la de la resina con un 2% de divinilbenceno es sólo de 0,8 meq/ml en las mismas condiciones.

Fijado por los materiales disponibles el diámetro de las columnas que cabía utilizar, se ha definido la altura de los lechos de modo que la relación entre ésta y aquél fuera del orden de 10, con lo que la capacidad práctica es suficiente a la vista de la cantidad total de macrocomponente que cabe esperar en muestras de interés analítico. Así por ejemplo, en el caso típico del patrón OIEA-1 de mineral, el ataque de 1 g de éste conduce a la puesta en solución de 70 mg de hierro, 1,9 mg de cobre y 2,6 mg de uranio (cf. 2.42), con lo que la columna de 11 mm de diámetro con un lecho de 100 mm. de altura opera a un 10% como máximo de su capacidad teórica total.

La determinación de los coeficientes de reparto tanto en el caso del protactinio como en el del neptunio, se ha hecho con vistas exclusivamente al establecimiento de condiciones óptimas de fijación y de elución dentro de un solo valor de la concentración de ClH, sin tener en cuenta, sin embargo, las precauciones que se recomiendan cuando se trata de determinar esta magnitud para establecer la estructura de complejos y la naturaleza de equilibrios en solución (143); los productos empleados han sido de origen comercial, sin someterlos a ninguna purificación adicional; las mezclas de ClH y FH se han preparado a partir de productos comerciales, si bien valorados para conocer su concentración exacta inicial; no se ha determinado la concentración de am-

bos ácidos al final del equilibrado en las determinaciones hechas por lotes y tampoco se ha tenido en cuenta el hinchamiento que debe sufrir la resina durante este lapso de tiempo a partir del estado de deshidratación parcial producido por la desecación al aire y en desecador sobre Cl_2Ca . Respecto a este último parámetro, cabe en lo posible que el factor correspondiente de hinchamiento en nuestro caso sea menor que la unidad debido a diferencias de presión osmótica del agua en el interior de la resina, mantenida previamente en agua desionizada, y en la solución de ClH concentrado; de ser así, los valores del coeficiente de reparto obtenidos por nosotros serían proporcionalmente mayores que los reales. Por otro lado, aunque en el caso del protactinio la representación de los valores de \underline{P} de la Fig. 3-5 da una pendiente a partir del máximo del orden de -3 , no cabe aplicar este resultado a sacar conclusiones acerca de la estructura del complejo formado PaF_x^{5-x} ya que ésta no se halla relacionada con la concentración de FH , sino con la actividad de éste en el medio ClH utilizado, que se desconoce; sin embargo, el aumento inicial del coeficiente de reparto a concentraciones muy bajas de FH , respecto al valor que tiene en ClH concentrado, y su rápida disminución ulterior (Tabla 3-5) pueden ser atribuidos (144) a la formación sucesiva de complejos más estables y de carga negativa superior a los existentes en medio exclusivamente ClH ; lo mismo cabe decir del neptunio (Tabla 3-10), aunque en este caso no se haya apreciado la aparición de un máximo. Sin embargo, es posible en ambos casos calcular la proporción de protactinio y de neptunio, respectivamente, que se encuentra en forma de complejo fluoruado, mediante la expresión (113):

$$F' = 1 - \frac{P_F}{0,2 P_{Cl}}$$

donde $\underline{F'}$ es la fracción de elemento que se encuentra como fluorocomplejo, \underline{P}_F y \underline{P}_{Cl} son, respectivamente, los coeficientes de reparto en mezclas ClH-FH

de concentración constante de ClH y en ClH puro de esta concentración. La introducción del factor 0,2 tiene en cuenta la variación de los coeficientes de actividad y de la penetración de iones F^- en la resina como consecuencia de la presencia de FH. Introduciendo en esta expresión los valores de \underline{P}_F y de \underline{P}_{Cl} obtenidos por nosotros, resulta que \underline{F} en el caso del protactinio toma valores negativos hasta que la concentración de FH llega a estar comprendida entre 0,05N y 0,1N, denotando que la formación de fluorocomplejos es muy limitada; en cambio, en FH 0,6N es ya 0,948 y en FH 0,5N es 0,993, es decir que a partir de ClH 12N-FH 0,1N todo el protactinio se encuentra ya como fluorocomplejos eluibles. En cambio, en el caso del neptunio hay que llegar hasta ClH 11,8N-FH 0,4N para que un 83% de dicho elemento se encuentre como fluorocomplejo cuya retención por la resina es aun importante. Desde un punto de vista práctico, sin embargo, los valores de \underline{P} del protactinio en medio aproximadamente ClH 12N-FH 0,03N, que puede ser el resultante respecto a estos ácidos del método propuesto para el ataque de minerales de uranio (cf. 2.5), es lo suficientemente alto para asegurar una fijación correcta del protactinio en una columna de resina aniónica, difiriendo poco en este sentido del comportamiento en ClH 12N. A su vez, el valor de \underline{P} en ClH aproximadamente 12N-FH 0,3N es tan bajo que la elución del protactinio debe ser muy rápida, resultado confirmado por las propias curvas de elución obtenidas para determinar estos valores con mayor exactitud que en las experiencias hechas por lotes (Tabla 3-6 y Fig. 3-4); desde este punto de vista, no hay una diferencia apreciable con la elución mediante ClH 9N-FH 1N utilizada por otros autores (120, 125).

La eficacia de la elución con ClH 11,8N-FH 0,3N se pone de manifiesto, además, en la altura del plato teórico calculada a partir de las curvas de elución (Tabla 3-6) y de la velocidad de recuperación del protactinio en el eluido (Fig. 3-6). Aunque para la determinación del primer parámetro

podían haberse aplicado métodos más rigurosos (145, 146), nos ha parecido suficiente emplear otro camino más simple (142), ya que en nuestro caso tratábamos sólo de evaluar el comportamiento de la columna frente al protactinio, sin intentar llegar a una separación de éste por eluciones sucesivas o por análisis frontal, puesto que su purificación final puede hacerse ulteriormente por métodos más rápidos y específicos.

Demostrada así la posibilidad de retener y eluir muy satisfactoriamente el protactinio a base del ciclo ClH 12N-FH 0,03N para la fijación y ClH 11,8N-FH 0,3N para la elución, era necesario establecer si la presencia de macroconstituyentes en el sistema puede influir en el rendimiento de dicho ciclo, estimándose como más interesantes el SO_4H_2 adicionado durante el ataque de minerales y el ión Fe^{3+} presente en cantidades importantes en éstos, decidiéndose operar a la escala 1/10 respecto a la situación real en el ataque (cf. 2.5.) ya que es ésta relación la que existe entre los tamaños de las columnas utilizadas por nosotros, el grande para fines preparativos y de trabajo práctico y el pequeño para el establecimiento de parámetros y estudio de procesos. Por otro lado, aunque la solución resultante del ataque puede ser todo lo más 2N en SO_4H_2 , el estudio del efecto de este ácido se llevó hasta soluciones 6N en el mismo, con objeto de acentuar el efecto que pudiera producir sobre la fijación del protactinio. Los resultados obtenidos (Fig. 3-7) ponen de manifiesto que el coeficiente de reparto tiende a disminuir al aumentar la concentración de ácido, como lo indica el corrimiento del máximo de la curva isócrona a lo largo del lecho, aunque no de un modo tan rápido como ocurriría en SO_4H_2 puro (97) lo cual puede atribuirse a que en estas condiciones predominan los clorocomplejos existentes en medio ClH; sin embargo, las curvas isócronas se ensanchan al aumentar la concentración de SO_4H_2 , indicando que la altura del plato teórico también aumenta y que la eficacia de la columna disminuye, así como la capacidad aparente de la resina, lo cual puede estar relacionado con una sustitución

progresiva de los iones Cl^- en la resina por iones SO_4H^- , dada la mayor afinidad de aquella por estos iones; esto daría lugar a una probabilidad menor de penetración de los clorocomplejos del protactinio en la resina al disminuir el número de iones Cl^- disponibles para el intercambio. Desde un punto de vista práctico, aunque la aparición del punto de ruptura se adelanta al aumentar la concentración de SO_4H_2 , la longitud prevista de columna es suficiente para la retención total del protactinio, especialmente en los alrededores de la concentración de SO_4H_2 resultante del ataque del mineral; por otro lado, el lavado siguiente de la columna con ClH conc. o con ClH 7N elimina de ella el SO_4H_2 , restableciéndose las condiciones para una fijación óptima del protactinio, como lo confirma el hecho de que en las experiencias hechas en circunstancias reales sea nula la actividad del protactinio en el efluente durante la carga de la columna y su lavado (Tablas 3-11 y 3-12.)

En el caso del Fe^{3+} hay una disminución notoria del coeficiente de reparto del protactinio (Fig. 3-8), como cabe esperar cuando compiten por el cambiador dos iones con afinidad por él, presentes uno en concentración de trazador y el otro en cantidades ponderables (147); sin embargo, no llega a haber un desplazamiento de la banda de protactinio por la del hierro, superponiéndose ambas, a pesar de que la concentración del primero en la solución es del orden de 10^{-12}M y la del segundo llega a ser casi 1M en la secuencia estudiada, debido probablemente a que el coeficiente de reparto del protactinio en estas condiciones corresponde a una concentración de FH mucho menor que la adicionada, teniendo en cuenta la tendencia del ión férrico a formar fluorocomplejos muy estables. Por otro lado, aunque la presencia de hierro en la solución de carga de la columna puede adelantar la aparición del punto de ruptura para el protactinio, basta dimensionar la columna, teniendo en cuenta la cantidad total de hierro, para que la retención del protactinio sea cuantitativa, como se ha demostrado en los ensayos hechos con muestras de mineral de uranio (Ta-

blas 3-11 y 3-12); además, el coeficiente de reparto del protactinio en el medio utilizado para la elución es tan pequeño que la anchura inicial de su banda de fijación no influye prácticamente en la de elución, como ponen de manifiesto las curvas de la Fig. 3-9, si bien se aprecia que, con la columna cargada con 40 mg de hierro, cantidad del orden de cinco veces mayor de la que cabría esperar en un caso real, el máximo de la curva es menos abrupto que con cantidades mucho menores de hierro, siendo mayor la anchura de la curva; el aumento anejo de la altura del plato teórico se corresponde con la distribución previa del protactinio en una banda muy ancha dentro de una columna, que no es suficientemente larga para que se manifieste el efecto de compresión de la banda de elución.

La información disponible sobre la posibilidad de separar protactinio y circonio eluyendo éste último de un lecho de resina aniónica mediante ClH 7N (112, 136), aconsejó comprobar el grado de descontaminación posible por este camino mediante un volumen de eluyente tal que no prolongara excesivamente la operación, habida cuenta de los caudales comparativamente bajos que cabe alcanzar con los lechos utilizados por nosotros, y, además, no provocar la elución prematura del protactinio; desde este último punto de vista, dado que el coeficiente ponderal de reparto del protactinio es del orden de 200 en ClH 7N (123), que la cantidad de resina seca contenida en una columna pequeña es de aproximadamente 0,5 g (Tabla 3-4) y el volumen intersticial del lecho correspondiente es de 0,5 ml, según se ha visto, resulta que la cantidad de ClH 7N que debe pasarse por una columna así para que aparezca el pico de elución del protactinio no es menor de 100 ml, o sea 90 volúmenes de lecho. Hecha la experiencia con 10 volúmenes de lecho, como se indica en la Fig. 3-10, se pudo comprobar que, aunque el pico de elución del circonio aparecía abruptamente, presentaba una cola muy larga, quedando retenida todavía en la columna una fracción importante (14%) del núclido que debería acompañar al protactinio al

eluir éste con ClH 11,8N-FH 0,3N; por otro lado, limitando el lavado con ClH 7N a sólo 5 volúmenes de lecho, como se ha hecho en la aplicación del proceso a minerales, permitía eliminar hasta un 75% del circonio presente, no obteniéndose, por tanto, una ventaja notoria de la prolongación del lavado con un volumen de ClH 7N superior a dichos 5 volúmenes, a menos que se prolongara hasta por lo menos 20 volúmenes, lo cual alargaría excesivamente la duración de la etapa de purificación del protactinio por intercambio iónico.

Los datos existentes en la literatura sobre los valores del coeficiente de reparto del rutenio en ClH frente a resina aniónica (111) indican que aumentan al disminuir la concentración de ClH desde 12 a 7N, pasando de 20 a 200, sin que parezca haber información, por otro lado, acerca de la influencia del FH en su comportamiento en este medio. Los datos de la Fig. 3-11 ponen, ciertamente, de manifiesto que la afinidad de este elemento por la resina es mayor en ClH 7N que en ClH 12N, pero su retención en el lecho en el medio ácido diluído no es total, como cabría esperar del coeficiente de reparto en estas condiciones; por otro lado, la aparición de una banda de elución inmediatamente después de iniciado el lavado de la columna con ClH 12N, seguida de otra banda más ancha con el mismo medio, indica la presencia de varias formas complejas del rutenio con velocidades lentas de transformación mutua, alguna de las cuales tiene por la resina una afinidad tan grande que sigue retenida en ella al final de la secuencia de tratamientos; aunque cabe pensar que el tratamiento recomendado en la bibliografía (148) y seguido por nosotros para convertir en clorocomplejos los existentes en la solución nítrica inicial del trazador, no es suficiente para la eliminación total de estos últimos, los resultados recogidos en las Figs. 3-16 a 3-20 y obtenidos a partir de mezclas de productos de fisión en solución ClH rigurosamente exenta de NO_3H , indican que en estas condiciones el comportamiento del rutenio tampoco se corresponde con lo que podría esperarse de los valores publicados de su coeficiente de

reparto, confirmando la imposibilidad de lograr su eliminación total del lecho o su retención por éste en las condiciones previstas para la purificación del protactinio; sin embargo, los datos de la Fig. 3-11 permiten prever que la cantidad de rutenio retenida irreversiblemente en la columna, sumada a las eluídas con ClH 12 y 7N, supone la eliminación de la mitad de la inicial de éste elemento.

Siendo el niobio el elemento que parece presentar mayores dificultades respecto a la purificación del protactinio (149) y con objeto de comprobar cual podía ser su comportamiento en las condiciones previstas de fijación y de elución de este último, se obtuvieron del modo indicado anteriormente los datos de la Fig. 3-12 y de la Tabla 3-9, que ponen de manifiesto, como cabía esperar (111), que la fijación del niobio es total en medio ClH 12 y 7N dada la tendencia de este elemento a formar clorocomplejos estables (150). Sin embargo, la adición de ClH 11,8N-FH 0,3N da lugar a un ensanchamiento considerable de la banda adsorbida en el lecho y a la elución de una pequeña proporción de la actividad total fijada; la forma de dichas bandas parece indicar que la adición de la mezcla eluyente sobre un lecho en ClH 7N favorece más la desorción del niobio que si dicha adición se hace sobre un lecho en ClH 12N; sin embargo, los datos numéricos de la Tabla 3-9 ponen de manifiesto que el lavado de la columna con ClH 7N favorece ligeramente la retención del niobio, no existiendo una diferencia apreciable entre los resultados obtenidos en los dos tratamientos en que se incluye el lavado con este medio; de todos modos, el valor comparativamente bajo del coeficiente de reparto del niobio en mezclas ClH-FH, cuando es pequeña la concentración de FH (150), permite explicar estos resultados y asegurar que la cantidad de dicho elemento eluída simultáneamente con el protactinio con ClH 11,8N-FH 0,3N será siempre muy limitada y no superior a un 10% de la inicial o a un 2% si se intercala el lavado con ClH 7N, siendo debido probablemente el efecto de este tratamiento a la tendencia del

niobio a hidrolizarse en cuanto la concentración del ácido no es muy alta, lo cual puede dar lugar a que su retención en la columna venga reforzada por procesos de adsorción de los oxo o hidroxocomplejos de hidrólisis, cuya reconversión en clorocomplejos eluibles se produce a una velocidad comparativamente lenta en relación con la de paso de ClH 12N y ClH 11,8N-FH 0,3N por el lecho.

En el caso del neptunio la situación es comparable, si bien los resultados son más acusados (Fig. 3-13); la cantidad eluída de neptunio cuando se adiciona la mezcla ClH 12N-FH 0,3N a una columna en ClH 7N es mucho mayor que en el caso del niobio; sin embargo, la retención del neptunio es total si previamente la columna se ha puesto de nuevo en ClH 12N; este último resultado es previsible a la vista de los coeficientes de reparto de este elemento en mezclas de ClH 12N con FH (Tabla 3-10) que, en el caso de ClH 11,8N-FH 0,3N, conducen por interpolación a un valor del orden de 120, suficiente para que el factor de separación respecto al protactinio sea mayor que 100. Esta diferencia de comportamiento ha sido demostrada y aprovechada por nosotros para obtener el espectro gamma del neptunio-237 eliminando de modo continuo el protactinio-233 formado en su desintegración (151); para ello se fijaron ambos elementos a partir de ClH 12N en una columna adosada a un detector de Ge(Li), iniciándose inmediatamente la elución del protactinio mediante ClH 11,8N-FH 0,3N; una vez eliminado el protactinio-233 de la columna, se inició el registro del espectro del neptunio que se continuó durante más de 30 horas para lograr una buena estadística en el recuento de los impulsos, pasando durante este tiempo más de 1 l de eluyente, lo cual correspondió a más de 100 veces el volumen del lecho; aunque mientras tanto se desplazó la posición de la banda de neptunio en la columna, como lo puso de manifiesto la disminución de la eficacia de su detección, no llegó a salir de ella, ya que la actividad alfa del efluente resultó ser nula al final del proceso.

Los resultados reseñados a partir de los estudios hechos sobre el comportamiento de ciertos núclidos por separado (circonio, rutenio, niobio y neptunio), así como los obtenidos a partir de mezclas complejas de productos de fisión y de algunos otros núclidos que cabe encontrar acompañando al protactinio-233 después de la irradiación de minerales de uranio con neutrones (Figs. 3-14 a 3-20), permiten establecer las siguientes condiciones para el método operativo de purificación del protactinio-233 por intercambio iónico:

a) Basta lavar la columna con un volumen de ClH 12N igual a 6 veces el volumen del lecho para eliminar totalmente los elementos alcalino-térreos y de las tierras raras, así como los homólogos de estas últimas, como el escandio. Aunque a lo largo de nuestro estudio no se ha detectado su presencia, cabe esperar que se eliminen también los halógenos, los gases nobles de fisión y los alcalinos (111), como contaminantes principales. Se elimina igualmente una cuarta parte de la actividad presente de rutenio.

b) El lavado de la columna con un volumen de ClH 7N del orden de 5 veces el del lecho permite eliminar hasta un 75% de la actividad inicialmente presente de circonio y lleva la eliminación de rutenio hasta un 40%; por otro lado, parece beneficiar la retención del niobio en el lecho durante el tratamiento posterior y es tan eficaz como el lavado con ClH 12N para la eliminación de los elementos citados en el apartado anterior, a excepción del rutenio.

c) La elución del protactinio con ClH 11,9N-FH 0,3 debe ir precedida de un nuevo acondicionamiento de la columna con ClH 12N para que la retención del neptunio en ella sea total; esta etapa debe permitir eliminar una cierta cantidad de rutenio que, según los datos de la Fig. 3-11 y admitiendo que los efectos del ClH 12N a este respecto son independientes de que contenga o no FH, puede ascender hasta este momento a un 80% del total inicial.

d) La retención del hierro por la columna es total, así como la de ciertos productos de fisión muy importantes como el molibdeno-99, el tecnecio-99 m y los isótopos del telurio, como se ha demostrado en la puesta a punto de un método de determinación del número absoluto de fisiones en el uranio-235 realizada en nuestro laboratorio (152) y como cabe esperar, por otro lado, de los datos contenidos en la bibliografía (111). Por otro lado, queda también retenido en la columna un 7% del rutenio inicialmente presente.

Teniendo en cuenta estos resultados y la actividad inducida en la irradiación de una muestra de 1 g de un mineral típico de uranio con neutrones, se ha preparado la Tabla 3-13 que pone de manifiesto que, con el tratamiento indicado por intercambio iónico, la actividad residual que acompaña al protactinio al final del mismo es sólo un 0,6% de la inicial, estando constituida solamente por circonio-niobio-95 y rutenio-103, lo cual simplifica considerablemente la purificación final por un procedimiento de extracción. La aplicación de estas condiciones de trabajo a muestras irradiadas de dicho mineral confirman la validez de estas previsiones.

Por otro lado, el hecho de que no aparezcan otros contaminantes, especialmente aquellos que emiten radiación gamma de energía igual o inferior a 0,3 MeV permite aplicar la espectrometría gamma para determinar la actividad correspondiente al protactinio-233 y compararla con la de muestras con un contenido conocido de torio, lo cual abre paso a la aplicación de este método de separación a la determinación de torio por activación mediante el núclido protactinio-233, sin necesidad de una etapa ulterior de purificación que permita obtenerlo totalmente aislado de cualquier otro contaminante, a menos que pretenda mejorarse la precisión global del método sacrificando a ella la rapidez.

Finalmente, aunque los métodos de preparación de este núclido descritos en la bibliografía (17, 19), parecen preferir procesos mixtos, con eta-

pas de precipitación, intercambio iónico y extracción en fase líquida, los resultados experimentales obtenidos por nosotros (espectros gamma y período de semidesintegración; cf. Tabla 3-14) demuestran que una simple etapa de intercambio iónico basta para obtener un producto muy puro, eliminándose tanto los radionúclidos de fisión como los de activación de las impurezas del torio (escandio) durante la fijación del protactinio y los lavados sucesivos de la columna. Este método ofrece la ventaja de que la manipulación es mínima, lo cual se traduce en que la irradiación del operador es prácticamente despreciable, a pesar de ponerse en juego cantidades comparativamente elevadas de protactinio-233; la disolución en ClH conc. del ThO₂ irradiado, auxiliada por el efecto catalítico de una traza de FH, es inmediata, como cabía esperar (153), y no requiere atención alguna, salvo evitar que disminuya la concentración de ClH por ebullición. Por otro lado, la disminución de la concentración de ClH libre a consecuencia de la disolución del óxido es despreciable con las proporciones empleadas, por lo que el coeficiente de reparto del protactinio sigue siendo muy elevado frente a la resina aniónica, aun en el caso de que al final del proceso de disolución la concentración de FH siguiera siendo 0,03N, cosa poco probable ya que la aparición de un tenue residuo, cuando la solución se deja en reposo, indica que todo o parte del FH se combina para formar F₄Th insoluble.

C A P I T U L O I V

PURIFICACION FINAL DEL PROTACTINIO POR EXTRACCION EN MEDIO ClH-FH
CON DIISOBUTIL- Y METILISOBUTILCETONA

La labor resumida en el Capítulo anterior ha permitido llegar a un método eficaz y de ejecución fácil para separar el protactinio de la gran variedad de núclidos radiactivos que lo acompañan en la solución resultante del ataque de minerales de uranio irradiados con neutrones. La composición macroscópica de la solución obtenida con la aplicación de dicho método es constante e igual a ClH 11,8N-FH 0,3N y los únicos componentes radiactivos de la misma son circonio-95 y rutenio-103, siendo posible una ligera contaminación por niobio-95, además, desde luego, de protactinio, cuya recuperación por este camino es prácticamente cuantitativa.

Entre las técnicas que cabe aplicar para llegar a una purificación total del protactinio, nos ha parecido más idónea en nuestro caso la extracción en medio líquido, ya que su ejecución material es muy simple en estas circunstancias, toda vez que la mayor parte de los componentes radiactivos presentes inicialmente se ha eliminado en la etapa anterior. Debíamos, sin embargo, establecer las condiciones óptimas de trabajo que permitieran conseguir el fin indicado, junto con un elevado rendimiento. Además, los medios utilizados debían ser poco costosos y la ejecución rápida y simple para que el método analítico global mereciera un interés práctico. Como punto de partida para esta tarea realizamos una prospección de la bibliografía existente sobre el tema que resumiremos a continuación, antes de exponer y comentar nuestros propios resultados.

4. 1. MECANISMOS DE EXTRACCION DEL PROTACTINIO.

Las dos características indicadas del protactinio, su gran tenden

cia a hidrolizarse o a polimerizarse o a sufrir ambos procesos si su concentración y la basicidad del medio lo permiten, hacen que la aplicación de técnicas de extracción para su purificación exija ciertas precauciones, si se desea obtener resultados reproducibles y cuantitativos. Por un lado, en ausencia de agentes complejantes, la única especie neutra que cabe concebir, $\text{Pa}(\text{OH})_5$, está tan hidratada que resulta totalmente insoluble en cualquier medio orgánico. Por otro lado, cuando la hidrólisis es prácticamente imposible, como ocurre en medio sulfúrico bastante concentrado o, mejor aún, en medio fluorhídrico, los complejos que se forman tienen cargas negativas elevadas y el índice de coordinación del protactinio es ya el máximo posible, lo cual impide la transferencia a la fase orgánica por los procesos de asociación iónica o de formación de quelatos, cabiendo, finalmente, citar como causa de inhibición de dicha transferencia la polimerización que tiene lugar en medio sulfúrico cuando la concentración de protactinio rebasa un valor comparativamente bajo (65). Por tanto, las posibilidades de aplicación de la extracción a la separación y purificación del protactinio quedan en general limitadas, en lo que concierne a la fase acuosa, a medios complejantes donde las especies que se formen sean neutras o aniónicas monovalentes, poco o nada hidratadas, y en las que el índice de coordinación del protactinio sea inferior al máximo posible; el medio orgánico, por otro lado, debe facilitar ligandos que sean capaces de desplazar al agua todavía coordinada al protactinio o de acomodarse en la esfera de coordinación de éste si aun no está saturada, lo cual obliga a tener en cuenta factores de tipo estérico.

Estas razones de carácter general hacen que el medio ClH sea el principalmente utilizado en la práctica como fase acuosa de sistemas de extracción para la purificación de protactinio, quedando muy en segundo lugar el sulfúrico diluído y el fluorhídrico, como se señala con detalle a continuación.

4. 11. Extracción en medio acuoso no complejante.

La extracción en medio ClO_4H empleando principalmente TTA, se ha empleado en estudios básicos de la química del protactinio en solución (14, 20). En estas condiciones el protactinio pasa a la fase orgánica formando una especie cuya composición más probable es $\text{Pa}(\text{OH})\text{T}_4$, donde T es el anión de la forma enólica del TTA; sin embargo, los cuatro ligandos no son equivalentes, como cabe esperar del hecho de que el protactinio exista en solución acuosa no complejante bajo las formas $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$ y $\text{PaO}(\text{OH})_2^{2+}$; la transición de una a otra al aumentar la acidez del medio se traduce en el aumento del coeficiente aparente de distribución (64). Ahora bien, aunque la extracción es del 90 por ciento (105), la estabilidad de las soluciones acuosas es escasa, lo cual excluye su interés práctico.

4. 12. Extracción en medio nítrico.

Cuando en 1.942, en el marco del Proyecto Manhattan, se descubrió que el uranio-233 podía fisionarse con neutrones térmicos (155), lo cual le confería un interés militar paralelo al del isótopo de masa 235 y del plutonio-239, se llevó a cabo un estudio exhaustivo de la factibilidad de producirlo a partir de torio irradiado con neutrones, incluyendo la separación del protactinio-233. El conocimiento que se poseía entonces de la química del uranio y del torio en medio nítrico, así como razones de tipo técnico, llevaron a prestar a la extracción en este medio un interés exclusivo. Se ensayaron con este fin gran número de líquidos orgánicos (156, 157), llegándose a conclusiones empíricas que pueden ser interpretadas hoy día a la vista del conocimiento más profundo que se posee sobre el mecanismo de los procesos de extracción y de la química del protactinio.

Por un lado, el carácter complejante, aunque limitado, del ión nitrato frente a este elemento permite que la estabilidad de sus soluciones en

NO_3H sea mayor que en ClO_4H , con tal de que la concentración de ácido sea moderada o alta y que la de protactinio no pase de 10^{-4}M ; cabe así obtener resultados reproducibles en la extracción con un gran número de líquidos orgánicos, si bien en cualquier caso queda siempre una fracción de elemento en la fase acuosa, que puede llegar hasta un 20 por ciento (91, 153).

Por otro lado, los éteres, los compuestos halogenados y los nitroderivados no son adecuados para la extracción del protactinio porque el complejo neutro que éste forma en medio nítrico (cf. 2.2.) está fuertemente hidratado, condición que no pueden modificar los agentes orgánicos indicados dado su escaso carácter básico. Resultan, en cambio, algo más eficaces los alcoholes y los ésteres de radical ácido de bajo peso molecular (159) y resto alcohólico largo; sin embargo, los resultados mejores se consiguen con la metil-n-amilcetona, la diisopropilcetona y la diisobutilcetona. En todos estos casos la solubilidad del protactinio en la fase orgánica es consecuencia de la formación de asociaciones iónicas a través de la introducción de moléculas de disolvente en la esfera de coordinación del protactinio formando complejos tipo oxonio (158). Aunque la basicidad de estos líquidos orgánicos decrece en general en el orden siguiente: alcoholes, éteres, cetonas y ésteres, existen razones de tipo estérico que llevan a la inversión de este orden en el caso de los alcoholes y de algunas cetonas donde la favorable posición del oxígeno lo hace más accesible al átomo de protactinio. En estas condiciones entran en juego los complejos $\text{Pa}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2^+$ y $\text{Pa}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4^-$; a su vez, las moléculas de alcohol o de cetona, preferiblemente con cadenas orgánicas ramificadas, desplazan los oxhidrilos de la esfera de coordinación o se integran a ella, aumentando el índice de coordinación del elemento. La formación de la asociación iónica neutra necesaria para la extracción, resulta favorecida por la disminución de la constante dieléctrica del agua aneja a la elevada concentración de ácido de la fase acuosa, cosa que produce, además otros efectos igualmente

favorables: inhibe la hidrólisis del protactinio, facilita la eliminación de oxhidrilos de la esfera de coordinación y su substitución por iones nitrato y disminuye la cantidad de moléculas de agua no ligadas al aportar iones H^+ con gran capacidad de solvatación.

El fosfato de tributilo y el ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico (103) son también agentes convenientes de extracción en medio nítrico. El primero resulta especialmente favorable con NO_3H de concentración superior a 12N ya que la proporción de complejos no extraíbles es sólo de un 2 por ciento; en cambio, llega a ser del 20 por ciento en ácido 6M (160). El derivado del ácido fosfórico citado en segundo lugar extrae casi cuantitativamente al protactinio a partir de NO_3H de cualquier concentración superior a 2N, si bien también en este caso existen formas no extraíbles; evidentemente, el mecanismo del proceso cambia con la concentración de ácido.

Finalmente, la presencia del protactinio en forma de complejos aniónicos en NO_3H de concentración mayor que 2N, hace que pueda ser extraído por aminas de peso molecular elevado, como la tri-n-octilamina (103) o la trilaurilamina (161), según un proceso de intercambio iónico, pero no se alcanzan coeficientes aparentes de distribución superiores a la unidad.

4. 13. Extracción en medio clorhídrico.

En medio nítrico no es posible disponer de concentraciones de protactinio del orden de los miligramos por litro o superiores ya que se forman precipitados que no son solubles ni en NO_3H concentrado (70), cosa que no ocurre en medio ClH ; esta es la razón de que se haya prestado una atención preferente a la extracción en este último ácido, habiéndose efectuado estudios comparativos de la eficacia de agentes orgánicos muy diversos (66, 159, 162-165): aminas (metil-di-n-octilamina y tributilamina), éteres como el 2,2-

-diclorodietílico, nitroderivados (benzonitrilo y nitrobenceno), cloroderivados como el clorobenceno, y diferentes cetonas y alcoholes. Igualmente se han estudiado series de compuestos orgánicos homólogos, como los alcoholes alifáticos (167), y productos aislados como el TBP (164, 165, 168, 169), pirofosfato e hipofosfato de tetrabutilo (170), aminas de cadena larga (171) y la oxina (172).

Una de las conclusiones firmemente establecidas así es que, si bien la estabilidad del protactinio es limitada en medio ClH, el comportamiento de las soluciones frente a la extracción es reproducible durante por lo menos dos semanas, especialmente cuando la concentración de elemento es baja; sin embargo, una vez iniciada la polimerización, progresa rápidamente hacia formas que no pueden reconvertirse en monómeros extraíbles ni siquiera con un prolongado tratamiento con ClH. Por otro lado, el tanto por ciento de extracción con todos los líquidos orgánicos ensayados, varía en función de la concentración de ácido siguiendo una curva de forma sigmoide, si bien el valor de dicha concentración a que se alcanza el máximo de extracción depende de la naturaleza del agente orgánico. Los resultados óptimos se obtienen con las cetonas y carbinoles de los restos diisopropilo y diisobutilo que, como ya se ha comentado en el caso del medio nítrico, intervienen mediante procesos de constitución de asociaciones iónicas en cuya composición entran moléculas del disolvente orgánico; la afinidad de éstas hacia la esfera de coordinación del protactinio es tanto mayor cuanto lo es su basicidad, puesta de manifiesto en la menor acidez de la fase acuosa en que se inicia la extracción, influyendo también su constante dieléctrica, ya que cuando ésta es pequeña, se favorece la formación de la asociación iónica capaz de pasar a la fase orgánica mediante la solvatación paralela del catión (H^+) con el disolvente orgánico.

Un efecto importante es el aumento del coeficiente aparente de distribución al disminuir la concentración de elemento, efecto tanto más no-

table cuanto mayor es la constante dieléctrica del disolvente, ya que depende de ella el grado de disociación en la fase orgánica del complejo extraído, que tiene carácter de ácido fuerte (165); si dicha constante tiene un valor suficientemente elevado, como ocurre con el nitrobenzono, la disociación puede ser total, exaltándose la extracción a bajas concentraciones del elemento, ya que la única fuente de cationes comunes es el ClH que, en estas condiciones, se comporta como un ácido débil; por el contrario, cuando la concentración de elemento es grande, la de cationes en la fase orgánica viene controlada por la de los complejos que forma. El carácter de ácido fuerte del complejo extraíble resulta confirmado por la inhibición de la extracción al añadir ClO_4H al medio ClH.

Los datos experimentales sobre la extracción del protactinio en medio ClH con alcoholes, cetonas y aminas demuestran que el complejo que pasa a la fase orgánica es un anión monovalente; por otro lado, el término electrostático de la energía libre de la transferencia de una fase a otra resulta muy desfavorable para cargas mayores que la unidad.

Aunque quedan así sentadas las bases formales para explicar la extracción del protactinio mediante la formación de asociaciones iónicas, no se han elaborado todavía modelos donde se defina exactamente la estructura de los complejos que intervienen, con la sola excepción de la extracción con diisobutilcarbinol (166); en este caso se ha demostrado que el protactinio no se compleja directamente con moléculas libres del disolvente orgánico, sino con las de ClH solvatadas a su vez con dos de dicho disolvente, extrayéndose en forma de un ácido complejo de fórmula HPaO_2Cl_2 , HPaOCl_4 y HPaCl_6 , donde la disminución del número de átomos de oxígeno es paralela al aumento de la acidez de la fase acuosa desde 2 hasta 6N; el complejo no está disociado en la fase orgánica debido a la pequeña constante dieléctrica del diisobutilcarbinol.

4. 14. Extracción en medio sulfúrico.

Aunque el tanto por ciento de protactinio extraído por el diisobutilcarbinol y la diisobutilcetona (163, 164) a partir de soluciones acuosas de SO_4H_2 aumenta con la concentración de éste, la extracción está muy lejos de ser cuantitativa; por otro lado, la adición de SO_4H_2 a una fase acuosa ClH inhibe la extracción mientras la concentración del primero no rebasa un cierto valor. Estos datos, obtenidos en estudios muy fragmentarios, no bastan para explicar el mecanismo del proceso, no habiéndose hecho todavía estudios rigurosos con agentes orgánicos capaces de inducir la formación de asociaciones iónicas. Existe, en cambio, información más amplia, aunque no totalmente concluyente, sobre la extracción con aminas de peso molecular elevado (65, 100, 173) con las que el mecanismo es comparable al intercambio aniónico, disminuyendo rápidamente el coeficiente aparente de distribución en cuanto la concentración de ácido en la fase acuosa es mayor que 1M ; por otro lado, existe una correlación entre el valor de dicho parámetro y la basicidad de la amina, siendo igual la forma de la curva de extracción para todas las aminas estudiadas; los datos experimentales ponen de manifiesto, además, que hay que contar con dos mecanismos diferentes, ocurriendo la transición de uno a otro a una concentración de ácido del orden de 8M , de tal modo que, cuando la acidez es baja, el paso del complejo metálico a la fase orgánica se hace por intercambio con iones sulfato, mientras que a acideces elevadas intervienen los iones bisulfato, dificultándose la transferencia del protactinio. Finalmente, el coeficiente de distribución aumenta con la concentración de protactinio, siendo también mayor el tiempo necesario para el equilibrio, como consecuencia de la existencia en la fase acuosa de especies poliméricas en equilibrio con velocidades diferentes de interconversión (65).

4.15. Extracción en medio fluorhídrico.

El hecho de que el protactinio forme muy fácilmente complejos aniónicos

nicos con el ión fluoruro de valencia superior a 1 (cf. 2.2.), imposibilita su extracción por los mecanismos de formación de asociaciones iónicas o de solvatos, bastando incluso la adición de pequeñas cantidades de FH a soluciones de ClH o de NO₃H para que sea cuantitativa la reextracción del protactinio de casi todos los medios orgánicos (103, 165, 168); en condiciones muy limitadas es posible, sin embargo, extraerlo con trilaurilamina a partir de FH cuya concentración no pase de 0,5N (161), mediante el intercambio de los fluorocomplejos del elemento con los iones HF₂⁻ asociados a la amina.

4.2. EJEMPLOS DE APLICACION DE LA EXTRACCION A LA SEPARACION Y PURIFICACION DEL PROTACTINIO.

La aplicación de técnicas de extracción a la separación y purificación del protactinio con fines preparativos o analíticos, ha seguido un ritmo creciente, paralelo a los progresos hechos en el conocimiento de su química.

4.21. Información general.

Existen algunas recopilaciones generales de datos sobre la extracción de muchos elementos en las que se incluye el protactinio (174, 177); sin embargo, su utilidad es meramente indicativa ya que dichos datos han sido obtenidos, en general, en condiciones poco reales empleando medios de composición muy simple.

4. 22. Extracción del protactinio a partir de sistemas sencillos.

La purificación del protactinio-231 o -233 utilizado para el estudio de sus propiedades químicas o físicas, se suele hacer por intercambio iónico o por extracción, empleándose preferentemente en este último caso la diisobutil- o la diisopropilcetona o sus correspondientes carbinoles, dada su selectividad; generalmente bastan uno o dos ciclos de extracción para conseguir un producto suficientemente puro, con la ventaja frente al intercambio iónico de que su ejecución es muy rápida. Mientras las cetonas citadas pueden emplear

se puras, los carbinoles deben ser diluidos en benceno, tolueno o xileno para evitar los inconvenientes del aumento de su viscosidad frente a fases acuosas muy ácidas. Como el coeficiente de reparto con estos productos es muy elevado, puede aprovecharse la etapa de extracción para concentrar el protactinio en un volumen menor de fase líquida, siendo posible aumentar esta ventaja durante la etapa de reextracción, si ésta se lleva a cabo con una fase acuosa que contenga una cantidad suficiente de FH. En muchos de los trabajos citados en las secciones anteriores puede encontrarse información sobre este método.

Separación de circonio, niobio y tántalo.

La frecuencia con que estos elementos, particularmente los dos primeros, aparecen como contaminantes principales del protactinio, ha hecho que se prestara particular atención a su separación.

La eliminación del circonio como contaminante se funda, en general, en que su extracción con fosfato de tributilo (169), carbinoles y cetonas a partir de ClH es menor que la del protactinio y suele requerir acideces mayores, difiriendo los dos últimos agentes orgánicos entre sí en que, a igualdad del resto orgánico, la cetona requiere una concentración de ClH más elevada que el carbinol; por otro lado, así como la diisopropil- y la diisobutilcetona se comportan del mismo modo frente al protactinio, la primera extrae al circonio con más facilidad que la segunda, aunque siempre limitadamente (178). Cabe utilizar también sales de amonio cuaternario (180) ya que el coeficiente aparente de distribución del protactinio es mayor que 10 y el del circonio es menor que 2×10^{-2} en ClH 4N.

La separación de protactinio y niobio en medio ClH puro sólo es posible, según parece, con los derivados de amonio que se acaban de citar, ya que son muy parecidos sus coeficientes de distribución entre el medio indicado y carbinoles, cetonas, fosfato de tributilo, pirofosfato de tetrabutilo y óxido

de tri-n-octilfosfina (165, 169, 170). Sin embargo, pueden ser separados entre sí, e incluso de tántalo, aprovechando las distintas características de los complejos que forman en solución acuosa, cuando ésta contiene FH, además de ClH o SO_4H_2 ; mientras que la extracción del protactinio resulta totalmente inhibida en estas condiciones, la de niobio y tántalo se exalta con la presencia de FH (163, 165, 179).

Separación de torio y uranio.

La separación del protactinio y del torio en medio ClH es inmediata ya que éste último no es extraído por los agentes idóneos para el primero; en cambio, para separar el uranio es necesario acudir a fases acuosas que contengan FH ya que, de lo contrario, acompaña al protactinio en la extracción, a menos que se empleen carbinoles y cetonas, puesto que éstos sólo extraen el uranio cuando la fase acuosa tiene una elevada concentración de sales; de este modo se consigue separar también al protactinio de las tierras raras y del rutenio (66, 156, 181, 182).

4.23. Separación y purificación de protactinio-231

El beneficio de minerales de uranio muy ricos en Estados Unidos y en el Reino Unido para alimentar los primeros reactores nucleares, dio lugar a la acumulación de residuos con una concentración de protactinio-231 suficiente para pensar en su recuperación; en el primero de los países citados se hizo un esfuerzo muy limitado en este sentido empleándose, entre otras, la técnica de la extracción mediante fosfato de tributilo y diisobutilcarbinol (182).

Paralelamente, el problema se abordó en el Reino Unido de modo más sistemático y poniendo progresivamente en juego los conocimientos que se iban adquiriendo sobre la química del elemento, llegándose así a establecer un método satisfactorio donde juega un papel importante la extracción con diisobutilcetona (72). De este modo se han llegado a recuperar 108 g de protac-

tinio de los 172 g inicialmente presentes en 59 Tm de residuos. Como este producto estaba aun contaminado por hierro, circonio y niobio (178), se le sometió a una purificación final con diisobutilcarbinol (179). Actualmente se emplea la diisobutilcetona para purificar rutinariamente el protactinio recuperado de residuos de laboratorio (183), utilizándose fases acuosas constituidas por mezclas de SO_4H_2 y ClH para la extracción y SO_4H_2 y H_2O_2 o FH para la reextracción.

La resistencia del protactinio a ser extraído a partir de soluciones que contengan FH ha sido aprovechada para separarlo del uranio-232 en uno de los escasos trabajos que conocemos sobre la preparación de este núclido (135), empleando tri-isooctilamina, aunque queda acompañado del actinio-227 y sus descendientes.

También se ha usado la extracción con diisobutilcarbinol o cetona en la purificación del protactinio-231 para la cronología geológica de formaciones cuaternarias (75, 77-79, 184) o para su determinación analítica en materiales muy diversos: residuos del beneficio del uranio, areniscas uraníferas, niobitas, tántaloniobitas, itrotantalitas (84) y orina (185).

4. 24. Separación y purificación de protactinio-233

La fuente principal de este núclido es la irradiación del torio con neutrones, aunque cabe también prepararlo aprovechando su filiación directa con el neptunio-237 a través de la desintegración alfa de éste último; la separación de ambos puede hacerse aprovechando que el neptunio no se extrae con las cetonas y los carbinoles en medio ClH , habiéndose comprobado que la adición de SO_4H_2 o de sulfatos alcalinos a la fase acuosa no sólo no impide la extracción del protactinio, sino que mejora la estabilidad de éste (186).

La extracción con diisopropilcarbinol a partir de NO_3H se ha utilizado para la determinación analítica de protactinio-233 en la evaluación del

quemado a corto plazo de combustibles de torio, completando el proceso con una etapa de intercambio aniónico (187). En el análisis del mismo núclido en soluciones de uranio-233 se ha hecho uso del diisobutilcarbinol frente a fases acuosas constituidas por mezclas de ClH y ácido oxálico (181); se ha empleado el mismo agente orgánico con igual finalidad frente a mezclas de productos de fisión del uranio y de corrosión del acero inoxidable en medio NO_3H , SO_4H_2 o ClH, si bien antes de la extracción la fase acuosa se acondiciona para que sea mayoritariamente clorhídrica (188). A su vez, se recomiendan el diisopropilcarbinol o la cetona correspondiente en métodos analíticos para muestras muy complejas normalizados en Los Alamos Laboratory y en el Lawrence Radiation Laboratory de los Estados Unidos (189, 190). También se ha utilizado este último reactivo para la purificación de los isótopos del protactinio obtenidos por bombardeo del torio con deuterones (136). El diisobutilcarbinol se ha usado en el análisis por activación de rocas (43) y de lodos fluviales (39), en tanto que se han empleado la diisopropilcetona en el análisis por activación de meteoritos pétreos (41), el diisopropilcarbinol en el de meteoritos férreos (40), la diisobutilcetona en el de rocas (44) junto con la metil-isobutilcetona, que se ha usado también en el análisis por activación de materiales biológicos (48). Igualmente se ha hecho uso con fines analíticos de otros agentes orgánicos, como el TTA (41, 45) y la tridodecilamina (45), habiéndose empleado el fosfato de tributilo con fines preparativos (124).

4.3. PARTE EXPERIMENTAL

Como se acaba de ver, la bibliografía existente sobre la extracción del protactinio ofrece abundancia de datos que garantizan la seguridad de alcanzar el fin propuesto, obtener una solución radioquímicamente pura de este

elemento, con una recuperación prácticamente cuantitativa del mismo; además, las concentraciones de protactinio que cabe utilizar en nuestro caso son suficientemente bajas para que se alcance inmediatamente el equilibrio entre las fases del sistema de extracción, lo cual supone una economía de tiempo muy importante en comparación con la aplicación continuada del intercambio iónico; finalmente, la magnitud de los coeficientes aparentes de distribución del protactinio deben permitir operar, tanto en la extracción como en la reextracción, con relaciones tales de los volúmenes de las fases que se consiga concentrarlo en un volumen comparativamente pequeño, al mismo tiempo que se progresa en su purificación. No es menor importante la razón de que así conseguíamos adquirir un conocimiento de primera mano sobre el comportamiento del protactinio en un proceso de separación y purificación de muy amplia aplicación en la química nuclear preparativa.

De los múltiples líquidos orgánicos en que cabe apoyar un proceso de extracción del protactinio, los más utilizados y mejor estudiados son los carbinoles y las cetonas de los radicales diisopropilo y diisobutilo; sin embargo, no parecen existir muchos precedentes de su aplicación a un caso como el nuestro, es decir, al análisis de torio por activación en minerales de uranio, donde es de esperar que la contaminación por productos de fisión de éste sea del mismo orden de magnitud que la actividad del protactinio-233 utilizado en la determinación analítica. Por otro lado, dentro del grupo de líquidos orgánicos mencionados, hemos considerado conveniente prestar atención a la metil isobutilcetona, toda vez que es un producto barato y empleado en muy contadas ocasiones en problemas prácticos de separación del protactinio (43, 48, 188), a pesar de conocerse desde hace tiempo su eficacia para la extracción de este elemento (66) y de haberse publicado recientemente datos bastante completos acerca de su comportamiento (191); hemos tenido también en cuenta su eficacia para la extracción del niobio a partir de mezclas ClH-FH (150). De este modo, podíamos llegar a una comparación de su eficacia con la de la diisobutilcetona, disolvente recomendado por su especificidad para el protactinio.

La labor aquí descrita incluye dos partes; por un lado, el establecimiento de las condiciones óptimas de trabajo para el protactinio con la metil-isobutilcetona y la diisobutilcetona, y por otro, la determinación del comportamiento de los contaminantes de interés para nosotros.

4. 31. Metodología.

Reactivos y equipos

Además de algunos productos, materiales y equipos ya mencionados anteriormente, se han empleado los que se indican a continuación:

- Diisobutilcetona (DIBC) pract. FLUKA, cuya pureza resultó ser mayor que el 99 por ciento, determinada por cromatografía gas-líquido.

- Metilisobutilcetona (MIBC), pract. BDH, de pureza también superior al 99 por ciento, determinada de la misma manera**

** Determinaciones efectuadas por la Dra. Milagros Pérez, de la Sección de Análisis Iónicos de la JEN.

- Xileno, Merck.

Método operatorio.

Los disolventes orgánicos se equilibraron antes de cada experiencia con un volumen igual de ClH 12N, en el caso de la diisobutilcetona, o de ClH 8N en el caso de la metilisobutilcetona, mediante una agitación de 15 a 20 minutos; los lotes de disolventes así tratados no se conservaron más de dos días.

Las cantidades de trazador utilizadas en cada experiencia se acondicionaron en el medio exigido para ella del modo siguiente. Cuando dicho medio era ClH exento de FH, la porción necesaria de solución de trazador se trató con una cantidad de BO_3H tres o cuatro veces mayor que la estequiométrica, diluyéndose luego con agua hasta alcanzar la concentración conveniente de ClH, si era necesario; estas soluciones se utilizaron inmediatamente después de preparadas. Cuando el medio era una mezcla ClH-FH distinta de ClH 12N-FH 0,3N, el alícuota tomado de trazador se diluyó con FH de la concentración requerida para llegar a la composición necesaria; la solución así obtenida se dejó en reposo varias horas para que se estabilizaran los complejos de protactinio o niobio existentes en el medio en cuestión.

En todas las ocasiones en que no se empleó FH, las separaciones se hicieron en embudos de decantación de vidrio con tapón de polietileno y llave con macho de teflón para evitar las anomalías que pudiera introducir la disolución en el líquido orgánico de la grasa necesaria en las llaves de vidrio. Cuando la fase acuosa contenía FH, el contacto con la orgánica se hizo en frascos de polietileno de 35 ml de capacidad; las muestras de ambas fases se tomaron mediante pipetas o cuentagotas del mismo material, procurando que su punta estuviera suficientemente alejada de la interfase durante la toma de muestra de la fase orgánica; cuando la muestra de interés era de la fase acuosa, se impulsó aire por la pipeta o el cuentagotas durante su recorrido por la fase orgánica con objeto de evitar que ésta penetrara y contaminara la pared interior del instrumento; para la separación casi cuantitativa de ambas fases, se ha diseñado un aspirador de muy bajo coste que se construye a partir de frascos pulverizadores de polietileno.

La determinación de la fracción extraída de trazador se hizo tomando un volumen bien determinado de la fase orgánica y comparando su actividad con la de un volumen igual de la fase acuosa inicial, o comparando la actividad de ambas fases después del contacto. Toda vez que las dos cetonas utilizadas atacan el poliestireno constitutivo de los viales empleados comunmente para las medidas de actividad de líquidos, se ha preferido en este trabajo substituirlos por otros de polietileno, tanto para las muestras orgánicas como para las acuosas, con objeto de conservar las condiciones geométricas.

4. 32. Establecimiento de las condiciones óptimas de trabajo.

Se indican a continuación los parámetros que se han tenido en cuenta:

a) Tiempo mínimo necesario de contacto y de la influencia de la concentración de ClH en la extracción del protactinio: Se calcularon los valores del tanto por ciento de protactinio extraído empleando 5 ml de cada fase, tiempos de contacto crecientes desde 1 a 10 minutos y concentraciones de

ClH en la fase acuosa de 6, 8 y 12N; los valores obtenidos en experiencias con ambos disolventes se resumen en la Tabla 4-1.

No se incluyen experiencias de extracción con MIBC a partir de ClH 12N porque se comprobó que en estas condiciones el sistema consta de una sola fase cuando se parte de dos con el mismo volumen; en cambio, cuando la fase orgánica es DIBC saturada con ClH, la separación de la acuosa es casi inmediata y el volumen de la primera no sufre variación. Si la fase acuosa es MIBC exenta de ClH, su volumen se reduce en un 30 por ciento después de un contacto de 10 minutos con ClH 8N; ahora bien, una vez saturada con ClH de esa normalidad, no experimenta ya contracción de volumen por disolución en la fase acuosa en contactos sucesivos.

b) Tiempo mínimo de contacto y de la influencia de la composición de la fase acuosa en la reextracción del protactinio: Se calculó el tanto por ciento de protactinio reextraído empleando 10 ml de cada fase, tiempos de contacto crecientes desde 1 a 10 minutos y fases acuosas con una concentración constante de FH (1N) y variable de ClH (6, 8 y 11N); los valores obtenidos se recogen en la Tabla 4-2; las fases orgánicas cargadas con protactinio se prepararon extrayendo el trazador a partir de fases acuosas con la misma concentración de ClH que las utilizadas en la reextracción.

c) Inhibición de la extracción del protactinio con DIBC por el FH: empleando tiempos de contacto de 4 min. y 10 ml de cada fase, se determinó el tanto por ciento de protactinio extraído por la DIBC a partir de mezclas ClH-FH de distinta composición; los resultados se recogen en la Tabla 4-3.

d) Inhibición de la extracción del protactinio con MIBC por el FH: en la Tabla 4-4 se recogen los resultados medios de una experiencia hecha por triplicado en las mismas condiciones que la anterior, si bien utilizando MIBC como líquido orgánico y limitando la concentración de ClH a 8N; se ha observado que cuando la concentración de FH en la fase acuosa es mayor que 2N, no se separan totalmente las fases a menos que se utilice la MIBC diluída 1:1 con xileno.

TABLA 4-1

INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CONTACTO Y DE LA ACIDEZ DE LA FASE ACUOSA EN EL RENDIMIENTO (TANTO POR CIENTO) DE LA EXTRACCION DEL PROTACTINIO.

DIBC: Diisobutilcetona; MIBC: metil-isobutilcetona

| Tiempo Min. | ClH 12N | ClH 8N | | ClH 6N | |
|----------------|---------|--------|------|--------|------|
| | DIBC | DIBC | MIBC | DIBC | MIBC |
| 1 | 99,6 | 98,5 | 98,6 | 98,2 | 97,8 |
| 4 | 100,0 | 98,3 | 98,5 | 97,6 | 97,9 |
| 6 | 99,9 | 98,8 | 98,7 | 98,3 | 98,4 |
| 8 | 100,0 | 98,7 | 98,6 | 97,7 | 97,9 |
| 10 | 100,0 | 98,7 | 98,6 | 97,8 | 98,1 |

TABLA 4-2

INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CONTACTO Y DE LA COMPOSICION DE LA FASE ACUOSA EN EL RENDIMIENTO (TANTO POR CIENTO) DE LA REEXTRACCION DEL PROTACTINIO

| Tiempo Min. | ClH 11N-FH 1N | ClH 8N- FH 1N | | ClH 6N-FH 1N | |
|----------------|---------------|---------------|------|--------------|------|
| | DIBC | DIBC | MIBC | DIBC | MIBC |
| 1 | 97,3 | 98,0 | 97,9 | 98,0 | 97,7 |
| 4 | 96,7 | 99,7 | 98,1 | 100,0 | 98,0 |
| 6 | 97,4 | 99,9 | 98,0 | 99,9 | 97,9 |
| 8 | 97,2 | 99,3 | 98,3 | 99,2 | 98,1 |
| 10 | 97,3 | 99,2 | 98,2 | 99,1 | 98,2 |

TABLA 4-3

TANTO POR CIENTO DE PROTACTINIO EXTRAIDO CON DIBC A PARTIR DE MEZCLAS ClH-FH.

| Conc. FH (N) | Conc. ClH | | |
|--------------------|-----------|-----|------|
| | 12N | 9N | 6N |
| 0,3 | ⊘ | 2,1 | 3,2 |
| 0,5 | 3,2 | 2,0 | 2,5 |
| 1,0 | 2,3 | 0,2 | 0,02 |

⊘ En ocasiones no se han separado las fases.

TABLA 4-4

TANTO POR CIENTO DE PROTACTINIO EXTRAIDO CON MIBC A PARTIR DE MEZCLAS ClH-FH

| Conc. FH (N) | Conc. ClH | |
|--------------------|-----------|-----|
| | 8N | 6N |
| 0,4 | 6,4 | 8,1 |
| 1,0 | 2,4 | 2,5 |
| 2,0 [⊘] | 5,9 | 2,3 |
| 3,0 [⊘] | 2,8 | 2,6 |

⊘ Fase orgánica: MIBC diluída 1:1 con xileno.

e) Reextracción del protactinio con ClH 8N-FH N a partir de MIBC: en la Tabla 4-5 se recogen los resultados obtenidos en la reextracción del protactinio, operando del mismo modo que en los casos anteriores, con mezclas de concentración constante de ClH (8N) y variable de FH.

f) Influencia del BO_3H_3 en la extracción del protactinio con MIBC a partir de mezclas ClH-FH: una vez acondicionado el protactinio en la mezcla ClH-FH correspondiente, se trataron 2 ml de ésta con 0,6 g de BO_3H_3 , agitándose la mezcla durante unos minutos; se filtró luego el BO_3H_3 , residual y se lavó el filtro con 3 ml de ClH de la misma concentración que en la solución ClH-FH inicial, juntándose el líquido de lavado con el filtro original; se midió la actividad total de la fase acuosa y se agitó durante 5 minutos con 5 ml de MIBC equilibrada con ClH 8N, determinándose luego la actividad total de la fase orgánica. Los resultados se recogen en la Tabla 4-6.

TABLA 4-5

TANTO POR CIENTO DE PROTACTINIO REEXTRAIDO CON MEZCLAS ClH-FH A PARTIR DE MIBC

| Fase acuosa | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Valor medio |
|-------------------------|----------|----------|----------|-------------|
| ClH 8N-FH 0,4N | 94,5 | 93,9 | 94,4 | 94,3 |
| " -FH 1,3N | 98,4 | 98,3 | 98,6 | 98,4 |
| " -FH 2,2N [⊗] | 96,8 | 97,6 | 97,2 | 97,3 |
| " -FH 3,0N [⊗] | 98,2 | 98,2 | 98,1 | 98,2 |

⊗ Fase orgánica: MIBC diluída 1:1 con xileno.

TABLA 4-6

TANTO POR CIENTO DE PROTACTINIO EXTRAIDO CON MIBC A PARTIR DE MEZCLAS ClH-FH TRATADAS CON BO_3H_3

| Fase acuosa inicial | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Media |
|-------------------------|----------|----------|----------|-------|
| ClH 8N-FH 0,4N | 97,5 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| " -FH 1,3N | 98,9 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| " -FH 2,2N | 79,3 | 80,5 | 78,8 | 79,5 |
| " -FH 3,0N | 83,0 | 79,2 | 76,7 | 79,6 |
| " -FH 3,0N [⊗] | 98,2 | 98,6 | 98,5 | 98,4 |

⊗ Con 1,2 de BO_3H_3

g) Pérdida de protactinio en el tratamiento con BO_3H_3 : se repitió el experimento anterior, si bien utilizando 1,5 g de BO_3H_3 y 5 ml de fase acuosa con concentración variable de ClH y constante (0,3N) de FH; además, el contacto sólido-líquido se mantuvo durante 2 h., lavándose después el BO_3H_3 residual con otros 5 ml de ClH de igual normalidad que la inicial; la extracción se hizo con 10 ml de MIBC equilibrada con ClH 8N. Los resultados se recogen en la Tabla 4-7.

h) Posibilidad de concentrar el protactinio mediante la extracción con diisobutilcetona: Utilizando un volumen constante de fase orgánica (10 ml) y volúmenes crecientes de fase acuosa (10, 20, 40 y 100 ml), se determinó el tanto por ciento de protactinio extraído con un tiempo de contacto de 5 minutos. Los resultados medios de experiencias hechas por triplicado se recogen en la Tabla 4-8.

TABLA 4-7

TANTO POR CIENTO DE PROTACTINIO RETENIDO EN UN TRATAMIENTO PROLONGADO CON BO_3H_3

| Fase acuosa Inicial | Actividad total (cpm) [≠] Inicial | Final | Pa retenido % |
|------------------------|---|-----------|------------------|
| ClH 8N-FH 0,3N | 1.832.340 | 1.770.640 | 3,4 |
| ClH 6N-FH 0,3N | 1.922.220 | 1.868.315 | 2,8 |

≠ cpm: cuentas.min⁻¹

TABLA 4-8

CONCENTRACION DEL PROTACTINIO MEDIANTE LA EXTRACCION CON DIBC
(Valores del tanto por ciento extraído)

| Conc. ClH (N) | Relación V_a/V_o | | | |
|---------------------|--------------------|------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 4 | 10 |
| 12 | 99,9 | 99,8 | 100,0 | 100,0 |
| 9 | 98,8 | 98,1 | 96,0 | 90,8 |
| 6 | 97,8 | 96,3 | 92,0 | 83,3 |

i) Posibilidad de concentrar el protactinio mediante la extracción con metil-isobutil-cetona: la experiencia anterior se repitió utilizando MIBC como líquido orgánico; los resultados se recogen en la Tabla 4-9.

j) Posibilidad de concentrar el protactinio en la etapa de reextracción con mezclas ClH-FH: partiendo de volúmenes variables de fase orgánica constituida por DIBC cargada con protactinio por extracción, se determinó el tanto por ciento de elemento reextraído por un volumen constante (10 ml) de fase acuosa constituida por mezclas de ClH 9N con una concentración variable de FH; la extracción del protactinio para la carga de la fase orgánica se hizo a partir de ClH 9N. Los resultados medios de ensayos hechos por triplicado se redogen en la Tabla 4-10, incluyéndose también los de un ensayo con ClH 6N-FH 1N.

TABLA 4-9

CONCENTRACION DEL PROTACTINIO MEDIANTE LA EXTRACCION CON MIBC
(Valores del tanto por ciento extraído)

| Conc. ClH (N) | Relación V_a/V_o | | | |
|---------------------|--------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 4 | 10 |
| 8 | 99,0 | 97,5 | 94,9 | 91,1 |
| 6 | 98,2 | 97,0 | 89,8 | 85,0 |

TABLA 4-10

CONCENTRACION DEL PROTACTINIO EN LA REEXTRACCION CON ClH-FH.
(Valores del tanto por ciento reextraído)

| Fase acuosa | Relación V_o/V_1 | | | |
|----------------|--------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 4 | 10 |
| ClH 9N-FH 0,3N | 98,3 | 94,6 | 85,4 | 46,7 |
| " -FH 0,6N | 99,5 | 98,9 | 98,1 | 93,6 |
| " -FH 1N | 100,0 | 99,6 | 97,7 | 83,8 |
| " 6N-FH 1N | 99,8 | 99,9 | 99,8 | 99,6 |

i) Posibilidad de concentrar el protactinio mediante la extracción con metil-isobutil-cetona: la experiencia anterior se repitió utilizando MIBC como líquido orgánico; los resultados se recogen en la Tabla 4-9.

j) Posibilidad de concentrar el protactinio en la etapa de reextracción con mezclas ClH-FH: partiendo de volúmenes variables de fase orgánica constituida por DIBC cargada con protactinio por extracción, se determinó el tanto por ciento de elemento reextraído por un volumen constante (10 ml) de fase acuosa constituida por mezclas de ClH 9N con una concentración variable de FH; la extracción del protactinio para la carga de la fase orgánica se hizo a partir de ClH 9N. Los resultados medios de ensayos hechos por triplicado se recogen en la Tabla 4-10, incluyéndose también los de un ensayo con ClH 6N-FH 1N.

TABLA 4-9

CONCENTRACION DEL PROTACTINIO MEDIANTE LA EXTRACCION CON MIBC
(Valores del tanto por ciento extraído)

| Conci ClH (N) | Relación V_a/V_o | | | |
|---------------------|--------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 4 | 10 |
| 8 | 99,0 | 97,5 | 94,9 | 91,1 |
| 6 | 98,2 | 97,0 | 89,8 | 85,0 |

TABLA 4-10

CONCENTRACION DEL PROTACTINIO EN LA REEXTRACCION CON ClH-FH.
(Valores del tanto por ciento reextraído)

| Fase acuosa | Relación V_o/V_1 | | | |
|----------------|--------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 4 | 10 |
| ClH 9N-FH 0,3N | 98,3 | 94,6 | 85,4 | 46,7 |
| " -FH 0,6N | 99,5 | 98,9 | 98,1 | 93,6 |
| " -FH 1N | 100,0 | 99,6 | 97,7 | 83,8 |
| " 6N-FH 1N | 99,8 | 99,9 | 99,8 | 99,6 |

4. 33. Optimación de la separación y purificación del protactinio a partir de mezclas con productos de fisión.

De los múltiples esquemas posibles para la separación del protactinio y su purificación respecto a productos de fisión del uranio, se han estudiado los siguientes:

- a) Extracción con DIBC a partir de ClH 12N y reextracción con ClH 8N-FH 1N.
- b) Extracción con DIBC a partir de ClH 12N y reextracción con ClH 6N-FH 1N.
- c) Extracción con MIBC-xileno a partir de ClH 8N-FH 3N, eliminación de iones F^- , extracción con MIBC a partir de ClH 8N y reextracción con ClH 8N-FH 3N.
- d) Repetición de este proceso con DIBC.
- e) Extracción con DIBC a partir de ClH 12N, reextracción con ClH 8N-FH 3N, extracción con MIBC-xileno, eliminación de iones F^- y acondicionamiento de la fase acuosa en ClH 7N; finalmente, reextracción con ClH 6N-FH 1N.

Esquema a): Una mezcla de productos de fisión de edad suficiente para que sus únicos componentes fueran circonio-niobio-95, rutenio-103 y cerio-141, se sometió al tratamiento siguiente:

- a) Extracción a partir de ClH 12N con un volumen igual de DIBC, con un tiempo de contacto de 5 minutos.
- b) Lavado de la fase orgánica cuatro veces consecutivas con un volumen igual de ClH 12N.
- c) Reextracción con un volumen igual de ClH 8N-FH 1N.
- d) Lavado de la fase acuosa de reextracción con un volumen igual de DIBC equilibrada con ClH 8N-FH 1N.

La composición cualitativa de las fases resultantes del proceso se determinó por espectrometría con detector de $Na(Tl)I$, si bien para la identificación de circonio y niobio-95 se empleó un detector de $Ge(Li)$; el balance respecto al pico de 0,76 MeV se calculó a partir de los espectros tomados con el primer detector citado, a partir de alicuotas bien definidas de cada fase y manteniendo rigurosamente las condiciones geométricas, de duración de la medida y de tiempo muerto del equipo analizador durante la acumulación de los espectros.

En la Fig. 4-1 se representan los espectros obtenidos con detector de $Na(Tl)I$ de la mezcla inicial de productos de fisión y de las fases acuosas de la extracción y del primer lavado con ClH 12N; los correspondientes a las demás etapas coinciden con el del circonio y niobio-95, si bien las medidas efectuadas con el detector de $Ge(Li)$ indican que el único componente de actividad apreciable de la fase acuosa lavada de reextracción es el circonio-95. Las medidas espectroscópicas (Tabla 4-11) demuestran, además, que el rutenio-103 y el cerio-144 se eliminan totalmente en la extracción y el primer lavado con ClH 12N

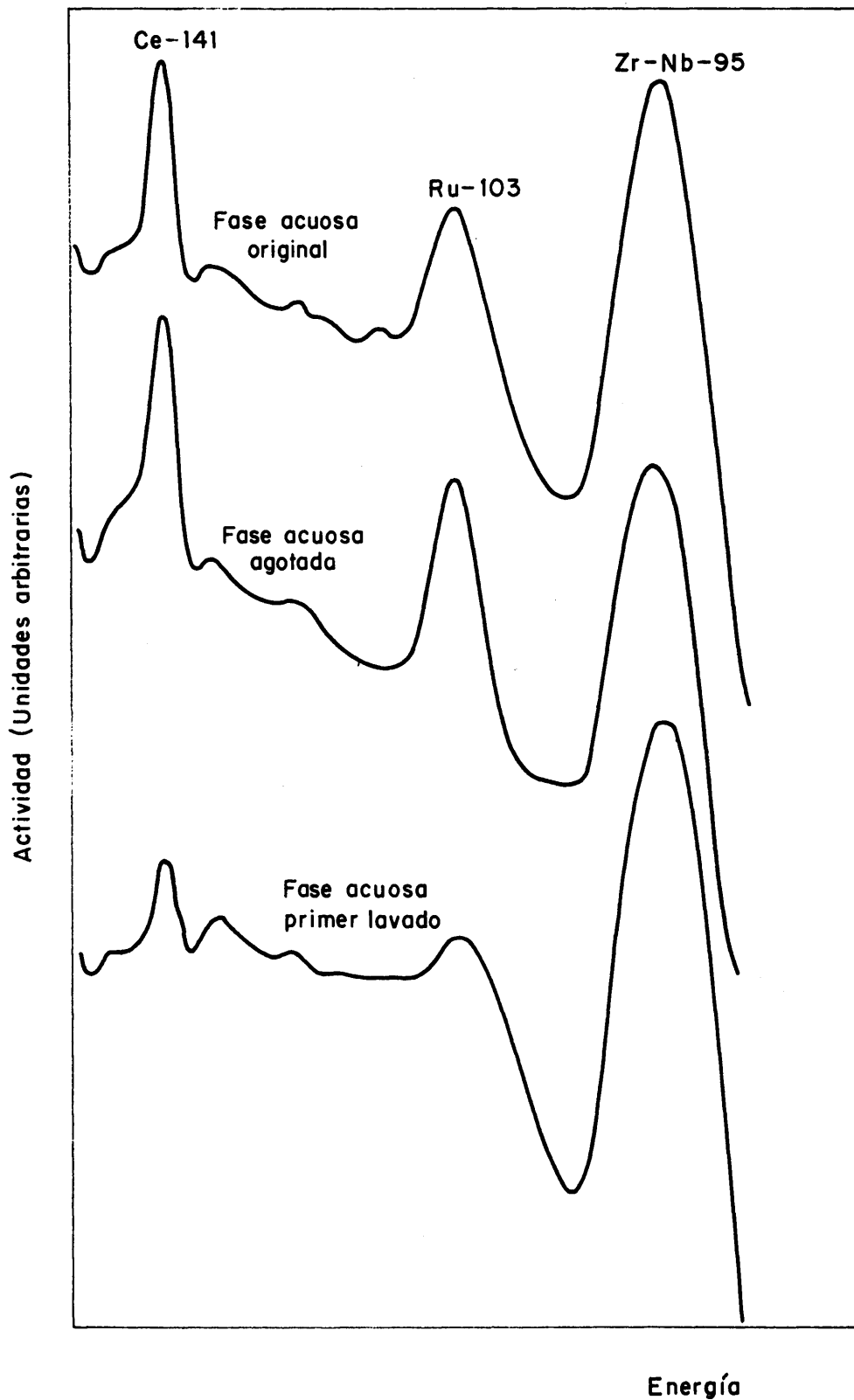


FIG. 4-1.- ESPECTRO DE LA RADIACION GAMMA DE ALGUNAS FASES DEL ESQUEMA a DE SEPARACION Y PURIFICACION DEL PROTACTINIO.

TABLA 4-11

COMPOSICION DE LAS FASES Y ELIMINACION DE CIRCONIO Y NIOBIO-95 EVALUADA SOBRE EL FOTOPICO DE 0,76 MeV
(Extracción con DIBC a partir de ClH 12N y reextracción con ClH 8N-FH 1N)

| Fase | Composición | Actividad total de Zr-Nb-95 | Zr-Nb-95 residual % |
|------------------------|--------------------------|--------------------------------|------------------------|
| Solución inicial | Zr-Nb-95; Ru-103; Ce-141 | 3.040.560 cpm* | 100,0 |
| Acuosa de extrn. | Id. | 1.386.700 | 46,5 |
| Orgánica de extrn. | " | 1.650.200 | 54,3 |
| Ac. 1er lavado ClH 12N | " | 710.150 | 23,4 |
| " 2º | Zr-95 | 361.400 | 11,9 |
| " 3º | " | 201.500 | 6,6 |
| " 4º | " | 106.620 | 3,5 |
| Orgánica lavada | Zr-95; Nb-95 | 280.950 | 9,2 |
| Ac. reextracción | Zr-95; Nb-95 (?) | 88.300 | 2,9 |
| Org. de lavado | Nb-95 | 14.600 | 0,5 |
| Ac. reextrn. lavada | Zr-95 | 69.400 | 2,3 |

* cpm: cuentas.min⁻¹.

quedándose en las fases acuosas respectivas, en tanto que la mitad del circonio-95 inicialmente presente y casi todo el niobio-95 pasan a la fase orgánica en la extracción; en los sucesivos lavados de ésta fase con ClH 12N vuelve a la fase acuosa gran parte del circonio-95, siendo muy poco eficaces para la eliminación del niobio-95; en la reextracción con ClH 8N-FH 1N pasa a la fase acuosa el resto de circonio-95 retenido aún en la fase orgánica, manteniéndose en ella en el lavado con DIBC; en cambio, la pequeña proporción de niobio que pasa a la fase acuosa en esta etapa, vuelve a la orgánica de lavado.

Esquema b): Difiera sólo del anterior en que la reextracción se hizo con ClH 6N-FH 1N, obteniéndose resultados comparables a los que se acaban de comentar (Tabla 4-12).

Esquema c): Partiendo de una mezcla de productos de fisión de edad algo menor que la utilizada con los dos esquemas anteriores, ya que contenía también bario-lantano-140, se le aplicó el esquema siguiente de separación, una vez acondicionada en ClH 8N-FH 3N:

- a) Dos extracciones consecutivas durante 5 minutos con un volumen igual de MIBC (10 ml), diluída en proporción 1:1 con xileno.
- b) Lavado de la fase acuosa con un volumen igual de xileno.
- c) Eliminación de iones fluoruro de la fase acuosa con BO_2H_3 (6 g), filtrado y lavado del residuo con 4 porciones de 2 ml cada una de ClH 8N.
- d) Extracción durante 5 min. con 10 ml de MIBC
- e) Lavado de la fase orgánica con 10 ml de ClH 8N.
- f) Reextracción con 5 ml de ClH 8N-FH 1N.
- g) Lavado de la fase acuosa con 5 ml de MIBC
- h) Lavado de dicha fase con un volumen igual de xileno.

Los resultados de tres experiencias equivalentes se recogen en la Tabla 4-13, mientras que en la Fig. 4-2 se recogen los espectros de las fases más características.

Esquema d): La marcha que se acaba de describir se aplicó a mezclas idénticas de productos de fisión, si bien utilizando diisobutilcetona como agente de extracción. Los resultados se recogen en la Tabla 4-14, en tanto que la composición radiactiva de las fases se correspondió con la reflejada en la Fig. 4-2.

Esquema e): A tres muestras de productos de fisión cuyos principales componentes radiactivos eran circonio-niobio-95, rutenio-103 y cerio-141 se les aplicó el esquema siguiente de separación:

- a) Un volumen de 50 ml de la solución de productos de fisión se puso en contacto con 25 ml de DIBC durante 5 minutos.
- b) La fase orgánica se lavó con 50 ml de ClH 12N mediante un contacto de 5 minutos.

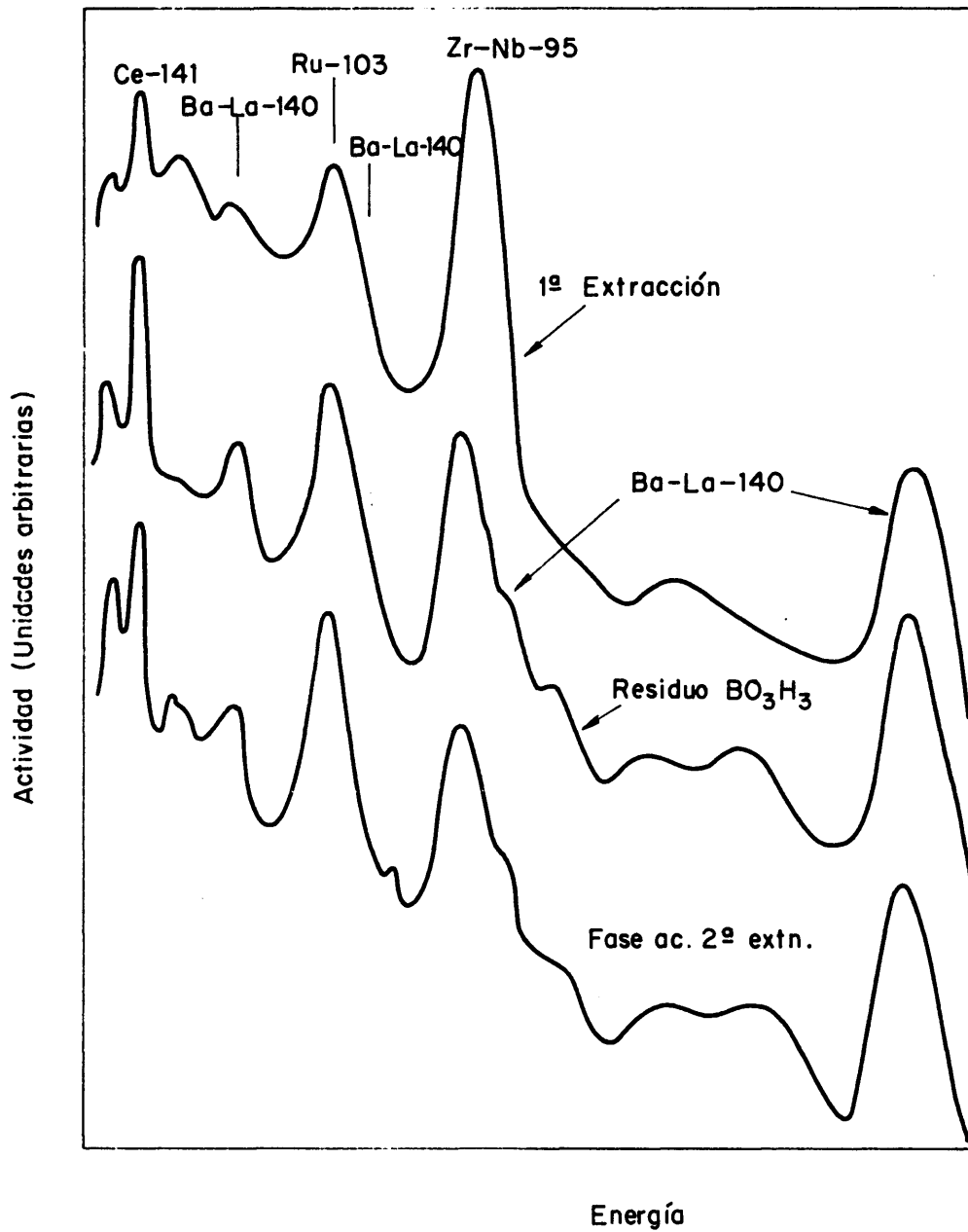


FIG. 4-2.- ESPECTRO DE LA RADIACION GAMMA DE ALGUNAS FASES DEL ESQUEMA c DE SEPARACION Y PURIFICACION DEL PROTACTINIO.

TABLA 4-12

COMPOSICION DE LAS FASES Y ELIMINACION DE CIRCONIO Y NIOBIO-95 EVALUADA SOBRE EL FOTOPICO DE 0,76 MeV
(Extracción con DIBC a partir de ClH 12N y reextracción con ClH 6N-FH 1N)

| Fase | Composición | Actividad total de Zr-Nb-95 | Tanto por ciento residual de Zr-Nb-95 |
|------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| Solución inicial | Zr-Nb-95; Ru-103; Zr-Nb-95 | 3.447.200 cpm [‡] | 100,0 |
| Acuosa de extn. | Id. | 1.578.810 | 45,8 |
| Orgánica de extn. | " | 1.899.400 | 55,1 |
| Ac. 1er lavado ClH 12N | " | 751.490 | 21,9 |
| Ac. 2º | Zr-95 | 413.660 | 12,1 |
| Ac. 3º | " | 203.380 | 5,9 |
| Ac. 4º | " | 137.890 | 4,0 |
| Orgánica lavada | Zr-95; Nb-95 | 348.170 | 10,1 |
| Ac. reextracción | Zr-95 | 93.070 | 2,7 |
| Org. de lavado | Nb-95 (?) | 3.200 | 0,01 |
| Ac. reextn. lavada | Zr-95 | 88.390 | 2,6 |

[‡] cpm: cuentas.min⁻¹.

TABLA 4-13

ELIMINACION DE PRODUCTOS DE FISION POR EXTRACCION CON MIBC A PARTIR DE CLH 8N-FH 3N.

| Fase | Composición | Actividad total de las fases (cpm* y tanto por ciento) | | |
|---------------------|---|--|----------------|----------------|
| | | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 |
| Acuosa inicial | CLH 8N-FH 3N Zr-Nb-95; Ru-103; Ba-La-140; Ce-141. | 269.620 (100%) | 344.860 (100%) | 312.530 (100%) |
| Org. 1ª extrn. | MIBC; Zr-Nb-95, etc. | 41.790 (15,5) | 51.730 (15,0) | 45.940 (14,7) |
| " 2ª " | " ; id. | 32.890 (12,2) | 45.180 (13,1) | 39.380 (12,6) |
| Org. lavado | xileno; id. | 1.345 (0,5) | 1.750 (0,5) | 1.560 (0,6) |
| Sólida | BO ₃ H ₃ ; id. | 6.470 (2,4) | 6.900 (2,0) | 9.690 (3,1) |
| Ac. lavado | CLH 8N; Zr-95 | 10.520 (3,9) | 7.240 (2,1) | 5.960 (2,8) |
| Ac. reextracción | CLH 8N-FH-3N; Nb-95 (?) | 270 (0,1) | 410 (0,1) | 370 (0,1) |
| Org. lavado | MIBK | - | - | - |
| " " | xileno | - | - | - |
| Ac. reextrn. lavada | CLH 8N-FH 3N | - | - | - |

* cpm: cuentas.min⁻¹.

TABLA 4-14

ELIMINACION DE PRODUCTOS DE FISION POR EXTRACCION CON DIBC A PARTIR DE ClH 8N-FH 3N.

| Actividad total de las fases (cpm y tanto por ciento) | | | | |
|---|---|----------------|----------------|----------------|
| Fase | Composición | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 |
| Acuosa inicial | ClH 8N-FH 3N Zr-Nb-95; Ru-103 Ba-La-140; Ce-141 | 337.480 (100%) | 303.090 (100%) | 289.570 (100%) |
| Org. 1ª extn. | DIBC; id. salvo Zr-95 | 52.980 (15,7) | 49.400 (16,3) | 40.830 (14,1) |
| " 2ª " | DIBC; id. | 16.540 (4,9) | 11.820 (3,9) | 1.790 (6,2) |
| Org. lavado | xileno; id. | 1.890 (0,6) | 2.200 (0,7) | 580 (0,2) |
| Sólida | BO ₃ H ₃ ; id. | 6.080 (1,8) | 6.670 (2,2) | 7.820 (2,7) |
| Acuosa 3ª extn. | ClH 8N; id. | 248.380 (73,6) | 230.640 (76,1) | 227.580 (78,6) |
| Acuosa lavado | ClH 8N; Zr-95 | 6.810 (2,0) | 2.960 (1,0) | 9.860 (3,4) |
| Ac. reextracción | ClH 8N-FH 3N; Nb-95 (?) | 890 (0,3) | 640 (0,2) | 920 (0,3) |
| Org. lavado | MIBK; id (?) | 410 (0,1) | 560 (0,2) | 730 (0,2) |
| Org. lavado | xileno | 20 (0,0) | - (0,0) | - (0,0) |
| Ac. reextn. lavada | ClH 8N-FH 3N; id (?) | 380 (0,1) | 110 (0,0) | 360 (0,1) |

- c) La fase orgánica se reextrajo con 10 ml de ClH 8N-FH 3N (5 minutos).
- d) La fase acuosa de reextracción se lavó con 20 ml de MIBC-xileno (1:1) durante 5 minutos.
- e) Se repitió el lavado de la fase acuosa empleando únicamente xileno.
- f) Se complejó el ión fluoruro de la fase acuosa añadiendo 6 g de BO_3H_3 , recuperándose el sobrenadante al que se unieron los filtrados de lavar el residuo sólido con 2 porciones de 5 ml cada una de ClH 6N.
- g) La fase acuosa se puso en contacto durante 5 minutos con 10 ml de DIBC.
- h) Se lavó la fase orgánica durante 5 minutos con ClH 7N (20 ml).
- i) La fase orgánica se reextrajo con 10 ml de ClH 6N-FH 1N en un contacto de 5 minutos.

Los resultados se recogen en la Tabla 4-15, mientras que en la Fig. 4-3 pueden verse los espectros de las fases más características.

4. 34. Comportamiento del niobio en la separación y purificación del protactinio.

Extracción con DIBC: Partiendo de soluciones de niobio-95 libre de portador de actividad conocida, en los medios siguientes:

- | | |
|-------------------|-------------------|
| a) ClH 9N-FH 0,3N | b) ClH 6N-FH 0,3N |
| " -FH 0,6N | " -FH 0,6N |
| " -FH 1N | " -FH 1N |
| " -FH 3N | " -FH 3N |

se aplicó el siguiente esquema de separación:

- a) Extracción con un volumen igual al de la fase acuosa de DIBC equilibrada con ClH 12N.
- b) Repetir la extracción.
- c) Lavar la fase acuosa con un volumen igual de xileno.
- d) Complejar los iones F^- de la fase acuosa con un peso de BO_3H_3 tres veces mayor que el estequiométricamente necesario; lavar el residuo con un volumen mínimo de ClH de la misma concentración que en la solución inicial.
- e) Extraer con un volumen de DIBC igual al de la fase acuosa resultante de juntar el filtrado y los lavados de la operación anterior.
- f) Lavar dos veces la fase orgánica con un volumen igual de ClH de la misma concentración.

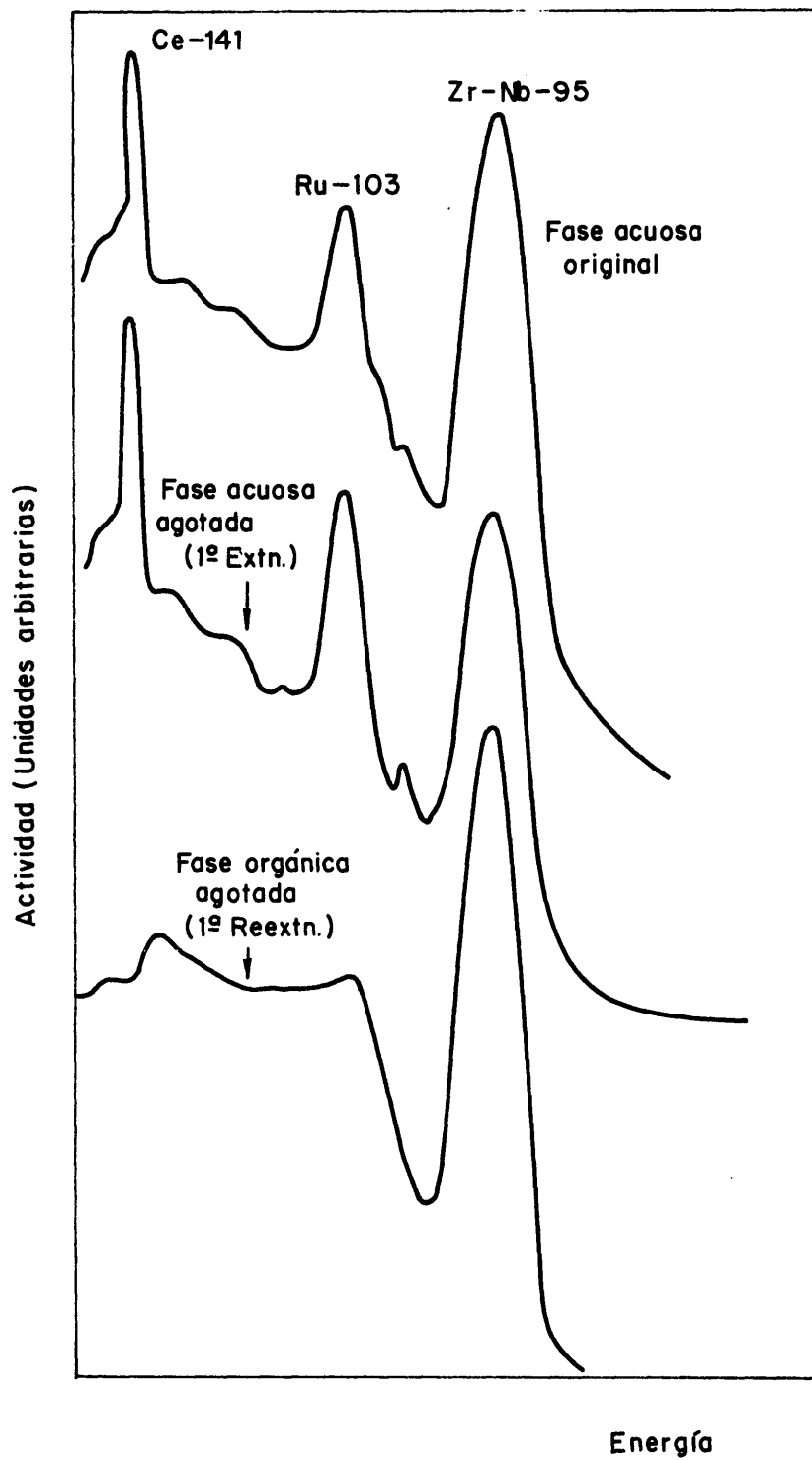


FIG. 4-3.- ESPECTRO DE LA RADIACION GAMMA DE ALGUNAS FASES DEL ESQUEMA e DE SEPARACION Y PURIFICACION DEL PROTACTINIO.

TABLA 4-15

ELIMINACION DE PRODUCTOS DE FISION POR EXTRACCION CON DIBC A PARTIR DE CIH 12N Y
CON MIBC A PARTIR DE CIH 8N-FH 3N

| Actividad total de las fases (cpm y tanto por ciento) | | | | |
|---|--------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Fase | Composición | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 |
| Acuosa inicial | CIH 12 ; Zr-Nb-95; Ru-103; Ce-141 | 481.100 (100%) | 523.200 (100%) | 508.150 (100%) |
| Acuosa 1ª extn. | Id. | 284.460 (59,1%) | 314.970 (60,2%) | 322.170 (63,4%) |
| " lav. 1ª extn. | CIH 12N; Zr-95 | 25.100 (5,2%) | 28.770 (5,5%) | 30.490 (6,0%) |
| Organ. 1ª reextn. | DIBC; Nb-95 | 119.321 (24,8%) | 121.900 (23,3) | 115.350 (22,7%) |
| " lav. 1ª reextn. | MIBC-xileno; Nb-95 (?) | 1.021 (0,2%) | 530 (0,1) | 1.010 (0,2%) |
| " " " | xileno | - - - | - - - | - - - |
| Sólida elim. F ⁻ | BO ₃ H ₃ | - - - | - - - | - - - |
| Acuosa 2ª extn. | CIH 7N; Zr-95 | 37.800 (7,9%) | 43.420 (8,3%) | 33.030 (6,5%) |
| " lav. 1ª extn. | " ; Zr-95 (?) | 3.370 (0,7%) | 5.750 (1,1%) | 3.050 (0,6%) |
| Orgánica 2ª reextn. | DIBC | - - - | - - - | - - - |
| Acuosa 2ª reextn. | CIH 6N-FH 1N | - - - | - - - | - - - |

g) Reextraer con igual volumen de una mezcla ClH-FH de la misma composición que la inicial.

h) Lavar la fase acuosa de la reextracción con un volumen igual de xileno.

Estos ensayos se hicieron por triplicado, recogiendo en la Tabla 4-16 los resultados, donde se supone que en las etapas a, b y c puede tener lugar la eliminación del niobio por extracción hacia la fase orgánica, mientras que en las siguientes es retenido en la fase acuosa de la extracción a partir de ClH exento de ión fluoruro y en la orgánica de la reextracción con ClH-FH. En la Tabla no se incluyen los valores de la actividad extraída en los lavados con xileno porque es nula.

Extracción con MIBC: La experiencia anterior se repitió, si bien empleando metil-isobutilcetona como agente de extracción y los siguientes medios iniciales:

ClH 8N - FH 3N y ClH 6N - FH 3N

Los resultados de experiencias hechas también por triplicado se recogen en la Tabla 4-17.

4. 35. Recuperación de protactinio en la extracción con MIBC y DIBC.

Los esquemas c y d (cf. 4.33) se aplicaron a muestras que contenían protactinio-233 puro en ClH 8N-FH 3N, recogiendo en la Tabla 4-18 los resultados medios de experiencias por triplicado, expresados en tanto por ciento respecto a la actividad inicial.

Se hizo igualmente una experiencia por triplicado de recuperación de protactinio-233 utilizando el esquema e) del capítulo 4-33, es decir, extracción a partir de ClH 12N, reextracción con ClH 8N-FH 3N, lavado de esta fase acuosa con MIBC, complejado de iones fluoruro, extracción con DIBC y reextracción con ClH 6N-FH 1N. Los resultados se recogen en la Tabla 4-19.

4. 4. DISCUSION

4. 41. Evaluación de parámetros.

Los resultados de la Tabla 4-1 ponen de manifiesto que la extracción del protactinio por las dos cetonas empleadas en este estudio es prácticamente cuantitativa cuando la concentración de ClH es mayor que 6N, como cabía esperar de los datos contenidos en la literatura (177, 178, 191), siendo su rendimiento independiente del tiempo de contacto para valores de éste superiores a 1 minuto; aunque parece ser que no se han hecho estudios cinéticos

TABLA 4-16

ELIMINACION DE NIOBIO-95 POR EXTRACCION CON DIBC

Tanto por ciento de Nb-95 en función del presente en la fase ac. inicial

| Fase o etapa | CIH 9N | | | | CIH 6N | | | |
|--|---------|---------|-------|-------|---------|---------|-------|-------|
| | FH 0,3N | FH 0,6N | FH 1N | FH 3N | FH 0,3N | FH 0,6N | FH 1N | FH 3N |
| Fase orgánica 1ª extracción | 77,9 | 65,7 | 26,7 | 30,1 | 3,9 | 16,3 | 31,6 | 74,8 |
| " " 2ª | 11,5 | 19,8 | 15,2 | 17,6 | 11,3 | 14,3 | 6,6 | 12,1 |
| Total eliminado extracción Nb | 89,4 | 85,5 | 41,9 | 47,7 | 16,2 | 30,6 | 38,2 | 86,9 |
| Fase ac. exenta F ⁻ de extn. Pa | 1,8 | 4,9 | 24,2 | 27,8 | 89,2 | 65,8 | 57,7 | 12,3 |
| " " 1er lavado CIH | 0,7 | 2,9 | 10,0 | 15,2 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,2 |
| " " 2º lavado CIH | 0,3 | 1,3 | 4,9 | 7,3 | 0,1 | - | 0,9 | 0,1 |
| " Org. reextn. CIH-FH | 0,1 | 1,4 | 7,6 | 10,2 | - | - | 0,1 | - |
| <u>Total eliminado reextn. Pa</u> | 2,9 | 10,5 | 46,7 | 60,5 | 89,7 | 66,2 | 59,1 | 12,6 |
| Fase ac. reextn. CIH-FH | 0,4 | 0,5 | 2,5 | 3,8 | - | - | - | - |

TABLA 4-17

ELIMINACION DE NIOBIO-95 POR EXTRACCION CON MIBC

| Fase o etapa | Tanto por ciento de niobio-95 en función de la fase acuosa inicial | |
|---|--|---------------|
| | C1H 8N- FH 3N | C1H 6N- FH 3N |
| Fase org. 1ª extracción | 99,1 | 84,3 |
| " " 2ª " | 0,8 | 12,7 |
| Total eliminado extn. Nb | 99,9 | 97,0 |
| Fase acuosa exenta F ^m de extn. Pa | 2,1 | 1,8 |
| " " 1 ^{er} lavado ClH | 0,8 | 0,3 |
| " " 2º " " | - | 0,1 |
| " org. reextn. ClH-FH | - | - |
| Total eliminado reextn. Pa | 2,9 | 2,2 |
| Fase acuosa reextn. ClH-FH | - | - |

TABLA 4-18

RECUPERACION DE PROTACTINIO (TANTO POR CIENTO)

| Fase | Extracción con MIBC | Extracción con DIBC |
|--|---------------------|---------------------|
| Acuosa inicial (ClH 8N-FH 3N) | 100 | 100 |
| Orgánica 1ª extracción (MIBC o DIBC) | 0,3 | 0,2 |
| " 2ª " " | 0,4 | 0,3 |
| " lavado (xileno) | 0,2 | 0,3 |
| Sólida (BO ₃ H ₃) | 2,3 | 2,8 |
| Acuosa 3ª extracción (ClH 8N) | 1,5 | 0,4 |
| " lavado (ClH 8N) | - | - |
| " reextracción (ClH 8N-FH 3N) | 94,1 | 96,7 |
| Orgánica lavado (MIBC o DIBC) | 0,3 | 0,4 |
| " " (xileno) | 0,2 | 0,2 |
| Acuosa reextracción lavada | 93,2 | 94,6 |

TABLA 4-19

RECUPERACION DE PROTACTINIO-233 EN EL ESQUEMA DE PURIFICACION POR EXTRACCION CON DIBC A PARTIR DE CLH 12N Y CON MIBC A PARTIR DE CLH 8N-FH 3N Y REEXTRACCION FINAL CON CLH 6N-FH 1N

| Actividad total de las fases (cpm [±] y tanto por ciento) | | | | |
|--|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Fase | Composicion | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 |
| Acuosa inicial | CLH 12N | 498.150 (100%) | 476.520 (100%) | 526.800 (100%) |
| Acuosa 1ª extn. | Id. | 9.830 (2,0%) | 8.580 (1,8%) | 10.010 (1,9%) |
| " lav. 1ª extn. | Id. | 470 (0,1%) | 630 (0,1%) | 1.630 (0,3%) |
| Orgánica 1ª reextn. | DIBC | 18.200 [±] (3,7%) | 4.890 [±] (1,0%) | 14.850 [±] (2,8%) |
| " lav. 1ª reextn. | MIBC-xileno | 6.050 [±] (1,2%) | 5.100 [±] (1,1%) | 3.190 [±] (0,6%) |
| " " " | Xileno | 4.970 [±] (1,0%) | 7.200 [±] (1,5%) | 10.320 [±] (2,0%) |
| Sólida elimin. F ⁻ | BO ₃ H ₃ | 3.260 [±] (0,7%) | 2.370 [±] (0,5%) | 4.200 (0,8%) |
| Acuosa 2ª extn. | CLH 7N | - - - | - - - | - - - |
| " lav. 2ª extn. | " | - - - | - - - | - - - |
| Orgánica 2ª reextn. | DIBC | 5.200 [±] (1,0%) | 7.330 [±] (1,5%) | 3.980 [±] (0,8%) |

± Queda algo de fase acuosa con la orgánica; la actividad de un alícuota de ésta exenta de acuosa es igual a la de fondo del instrumento de medida.

±±± cpm: cuentas.min⁻¹.

sobre la formación de los complejos que intervienen en este proceso de extracción, los resultados experimentales de la Tabla 4-1 indican que el equilibrio se alcanza muy rápidamente, siendo igualmente elevada la velocidad con que cruzan las interfases del sistema en agitación desde la fase acuosa a la orgánica. Aunque, por otro lado, no existen diferencias apreciables entre ambas cetonas desde el punto de vista de la cuantitatividad de la extracción, la diisobutilcetona ofrece la ventaja de poderse utilizar incluso con ClH concentrado sin que se forme una fase única en el sistema, cosa que hemos observado que ocurre con la metilisobutilcetona; la primera ventaja también a la segunda en que la separación de las fases después del contacto es más rápida, no valiendo la pena acudir a la centrifugación para acelerar este proceso.

Como puede verse en la Tabla 4-2, tampoco existen diferencias apreciables en la reextracción del protactinio a partir de ambas cetonas con mezclas ClH-FH de concentración constante de FH (1N) y variable de ClH (creciente desde 6N), no influyendo en el rendimiento del proceso ni la concentración de este último ni el tiempo de contacto, a consecuencia de la facilidad y rapidez con que se forman los complejos fluorados de protactinio en cualquier medio ácido; sin embargo, la comparación de los datos de las Tablas 4-3 y 4-4 parece demostrar que la metilisobutilcetona extrae más fácilmente que la diisobutilcetona al protactinio de fases acuosas ClH-FH, aunque conviene señalar que la cantidad de protactinio extraída no es significativa en ningún caso, pudiéndose, por tanto, elegir cualquier mezcla ClH-FH, con tal de que ClH 6N y FH 0,4N, para descontaminar la fase acuosa por extracción de aquellos elementos, como el niobio, cuya solubilidad en la fase orgánica aumenta con la concentración de FH en la acuosa (150).

La falta de información sobre la reextracción del protactinio mediante mezclas ClH-FH a partir de MIBC, nos indujo a obtener experimentalmente los datos de la Tabla 4-5, que corroboran la insolubilidad de los complejos

fluorados de este elemento en el medio orgánico citado; la congruencia entre estos resultados y los de la Tabla 4-4 confirman que la reextracción sería igualmente efectiva con ClH 6N siempre que la concentración de FH sea superior a 1N.

Por otro lado, cualquier esquema de separación por extracción del protactinio y los contaminantes que hemos tomado en consideración, principalmente circonio-niobio-95 y rutenio-103, puede requerir la eliminación de iones fluoruro libres en la fase acuosa, puesto que la ausencia de dichos iones es condición necesaria para extraer el protactinio; hemos elegido con este fin el BO_3H_3 sólido, utilizando un exceso de 3 moles de éste por cada mol de FH en la solución, que se debe eliminar por filtración, cabiendo el riesgo de que parte del protactinio se pierda por adsorción en la fase sólida, al carecer el medio de los iones F^- que impiden su hidrólisis y polimerización; por otro lado, parecía conveniente determinar, por lo menos aproximadamente, la cantidad necesaria de BO_3H_3 . Respecto a este último punto, los resultados de la Tabla 4-6 ponen de manifiesto que el rendimiento de la extracción es cuantitativo mientras la relación molar $\text{BO}_3\text{H}_3/\text{FH}$ es igual o mayor que 3, disminuyendo cuando es menor que el valor citado (casos en que la composición inicial de la fase acuosa es ClH 8N-FH 2,2N y ClH 8N-FH 3,0N con 0,6 g de BO_3H_3). A su vez, los datos de la Tabla 4-7, obtenidos en condiciones encaminadas expresamente a forzar la retención del protactinio en el BO_3H_3 residual, demuestran que es prácticamente despreciable, incluso cuando el medio final es 6N en ClH.

Los valores de los coeficientes aparentes de distribución del protactinio entre ClH de concentración mayor que 6N y DIBC o MIBC son comparativamente elevados (164, 177); esto ofrece la posibilidad de reducir progresivamente el volumen de la fase líquida que lo contiene a lo largo de las etapas de un proceso de extracción, como ocurre en el caso del di-isobutilcarbinol (84), reduciendo al mismo tiempo la co-extracción de elementos que, como el circonio

y el rutenio, presentan valores muchos menores de dichos coeficientes (177); igualmente, cabe esperar que los coeficientes para la extracción a partir de mezclas ClH-FH sean muy pequeños a concentraciones suficientemente elevadas de FH, por lo que este proceso de concentración puede continuarse durante la reextracción del protactinio, permitiendo, finalmente, disponer de él en un volumen de fase líquida tan pequeño como se quiera, con la consiguiente ventaja en cuanto a la medida de su actividad. Los resultados de las Tablas 4-8 y 4-9 demuestran que, en efecto, haciendo la extracción con DIBC a partir de ClH 12N, el volumen de la fase orgánica puede ser hasta 10 veces menor que el de la acuosa; con ClH 9N, la recuperación del protactinio sigue siendo prácticamente cuantitativa con un volumen de fase orgánica igual a la mitad del de la fase acuosa, pudiéndose llegar hasta un volumen 1/10 sin que las pérdidas sean importantes; en cambio, partiendo de ClH 6N, no conviene que el volumen de la fase orgánica sea menor que 1/4 del de la acuosa. El comportamiento de la MIBC es muy parecido, correspondiendo ambos a la disminución del coeficiente aparente de distribución a medida que es menor la concentración de ClH en la fase acuosa en equilibrio con la orgánica. Por otro lado, la información contenida en la Tabla 4-10 pone claramente de manifiesto que, manteniendo en la fase acuosa de reextracción una concentración de FH superior a 0,6N, se puede concentrar el protactinio 4 veces independientemente de la concentración de ClH, si ésta es mayor que 6N.

4. 42. Ensayo de esquemas de separación.

Es evidente que los datos anteriores permiten diseñar esquemas muy diversos de separación y purificación del protactinio, cuya eficacia depende, por otro lado, no sólo del comportamiento de éste, sino del de los contaminantes que le acompañan. Toda vez que no hemos encontrado en la bibliografía información completa acerca de la extractabilidad del niobio-95, circonio-95 y rutenio-

-103 y sólo muy fragmentaria respecto a estos dos últimos (177), nos pareció necesario ensayar algunos esquemas teniendo en cuenta los resultados ya comentados, el hecho de que cualquier proceso de extracción que se diseñe debe, en este caso, seguir a uno de intercambio iónico, y, finalmente, la conveniencia de que al término de dicho proceso pueda disponerse de protactinio radioquímicamente puro y concentrado en el volumen mínimo de fase acuosa, exento, además, de componentes no volátiles. Tiene gran importancia esta última condición ya que la utilización del protactinio-233 en el análisis de torio por activación neutrónica, obliga a emplear su isótopo de masa 231 como trazador para evaluar con qué rendimiento se ha recuperado el protactinio-233; toda vez que dicho trazador es un emisor alfa, la medida de su actividad debe hacerse evaporando a sequedad sobre una superficie plana la solución que lo contiene, por lo que la presencia en ésta de componentes no fácilmente volátiles conduce a que la actividad medida sea menor que la real y a que el rendimiento químico así determinado sea erróneo por defecto.

Los esquemas de separación denominados a, b y e, en el capítulo 4.33, tienen en cuenta la composición del sistema procedente de la etapa anterior del proceso que, según se ha indicado, es ClH 12N-FH 0,3N; en efecto, aunque el volumen del efluente de esta composición de la columna de resina aniónica sea comparativamente elevado (del orden de 50 ml), la normalidad de FH es suficientemente baja para que se le pueda complejar con una cantidad de BO_3H_3 no superior a los 3 g; esto permite lavar el residuo sólido con un volumen tal de ClH conc. que el final de la solución que llega al proceso de purificación por extracción no pasa de 60 ml, perfectamente manejable con nuestros medios sin necesidad de subdividirlo en el caso real del análisis de minerales. Por otro lado, los resultados experimentales indican que en estas condiciones cabe esperar que el protactinio pase cuantitativamente a la fase orgánica (Tabla 4-1) en tanto que el rutenio-103 y el cerio-141 permanecen en la acuosa o vuelven

finalmente a ella al lavar la orgánica con ClH 12N (Tablas 4-11, 4-12 y 4-15 y Figs. 4-1 y 4-3); es probable, por tanto, que el coeficiente aparente de reparto de ambos elementos en el sistema ClH 12N/DIBC sea del mismo orden que el encontrado en la literatura (177) para ClH 10N/diisopropilcetona ($K_D \approx 0,015$ para rutenio y 6×10^{-4} para cerio). No ocurre lo mismo, en cambio, con el circonio y el niobio, según se ha expuesto al comentar el esquema a) en el capítulo 4.33; aunque no disponemos de datos acerca de los valores de sus coeficientes de reparto entre ClH y diisobutilcetona, es probable que sean análogos a los que se encuentran con la diisopropilcetona (177), y que, por tanto, el del circonio sea del orden de la unidad y el del niobio igual o mayor que 2; esto explicaría los valores de las Tablas 4-11 y 4-12, es decir, la distribución inicial de ambos elementos entre las dos fases de la extracción, así como la retención prácticamente total del niobio en la fase orgánica en los sucesivos lavados de ésta con ClH 12N y el retorno progresivo, pero no completo, del circonio a la acuosa en dichos lavados, congruente con un valor unidad de su coeficiente de reparto. Por otro lado, el coeficiente de distribución del niobio con diisopropilcarbinol es del orden de 40 en ClH 6M-FH 0,2N (165) y, como parece aumentar con la concentración de ambos ácidos, en particular con la de FH (150), su extracción debe ser igualmente cuantitativa a partir de ClH 8N - FH 1N o de ClH 6N - FH 1N con DIBC, de tal modo que si alguna traza de este elemento acompaña al protactinio en su reextracción con alguna de las dos mezclas citadas de ácidos, volverá a la fase orgánica en el lavado siguiente, lográndose su eliminación total. La reextracción, sin embargo, no es eficaz para descontaminar al protactinio respecto al circonio residual en la fase orgánica lavada de extracción; si bien no disponemos de datos bibliográficos a este respecto, parece que, al igual que la del protactinio, su extracción resulta fuertemente inhibida por la presencia de FH en la fase acuosa, por lo que se reextrae cuantitativamente con cualquiera de las dos mezclas (ClH 8N - FH 1N, en el esquema a, y ClH 6N - FH 1N, en el b).

Estos resultados, así como la información bibliográfica disponible (150, 177, 178) respecto al comportamiento del circonio y del niobio, aconsejaron ensayar esquemas de separación apoyados en fases acuosas cuya concentración en ClH fuera menor que en los a y b, con objeto de aprovechar la fuerte disminución del coeficiente aparente de distribución del circonio a concentraciones decrecientes de ácido; en efecto, en el caso de la diisopropilcetona pasa de 0,7 en ClH 10N, a 0,01 en ClH 8N y a 4×10^{-4} en ClH 6N, en tanto que con la metilisobutilcetona pasa de 0,3 en ClH 8N a 0,01 en ClH 6N (177). Estas consideraciones nos llevaron a ensayar el esquema c, donde se tiene en cuenta, además, que la extracción del niobio con MIBC a partir de ClH 8N-FH 3N es cuantitativa (150); los resultados experimentales (Tabla 4-13 y Fig. 4-2) confirman que la eliminación de productos de fisión es prácticamente total, alcanzándose un factor de descontaminación del orden de 3×10^4 , si se supone que el protactinio se recupera con un rendimiento de 100. Ahora bien, admitiendo como en el caso anterior, que la solución procedente de la etapa de intercambio iónico tiene un volumen de 50 ml, la necesidad de acondicionarla de modo que sea 8N en ClH obliga a diluirla hasta 75 ml; como los envases de que disponemos para efectuar las extracciones en medio FH tienen una cabida útil para este fin no superior a 25 ml, que deben distribuirse entre las dos fases del sistema, es necesario fraccionar el volumen citado en seis porciones, lo cual puede dar lugar a una pérdida importante de la fase acuosa en la primera extracción, toda vez que no logramos una separación rigurosamente cuantitativa de ambas fases.

La utilización de la DIBC en este esquema, en lugar de la MIBC, como se ha hecho en el d, no supone ventaja alguna (Tabla 4-14) y, en cambio, queda una traza de niobio en la fase final que hace que el factor de descontaminación sea del orden de 8×10^2 , es decir, bastante peor que con el esquema anterior.

Con objeto de tener en cuenta las ventajas de los cuatro esquemas comentados hasta aquí y compensar debidamente sus inconvenientes, se elaboró y ensayó el e, donde:

a) Se parte de ClH 12N, pudiéndose hacer la primera extracción del protactinio en un embudo de decantación de vidrio, con separación rápida y total de las fases; esta concentración de ácido no constituye inconveniente alguno si se usa DIBC como líquido orgánico.

b) Aprovechando los resultados de la Tabla 4-8, se hace en esta primera extracción una concentración del protactinio pasándolo a un volumen de fase orgánica igual al de la mitad de la acuosa, lo cual inhibe en cierto modo la coextracción de circonio y niobio; la purificación del protactinio respecto al primero se continúa en el lavado de la fase orgánica con un volumen de acuosa igual al inicial.

c) Tanto el proceso de concentración del protactinio como el de su descontaminación respecto al niobio se continúan en la primera reextracción del mismo con un volumen de ClH 8N-FH 3N, que es igual a algo menos de la mitad del de la fase orgánica en contacto, aprovechando, en lo que concierne a la concentración, los resultados de la Tabla 4-10.

d) La descontaminación respecto a niobio se completa lavando esta fase acuosa con un volumen doble de metilisobutilcetona.

e) El volumen de la fase acuosa así lavada es suficientemente pequeño para que sea posible complejar el fluoruro que contiene con 6 g de BO_3H_3 , pudiéndose todavía lavar el residuo sólido con un volumen comparativamente grande de ClH 6N para eliminar de él el protactinio que pueda retener (Tabla 4-7), sin que el volumen total resultante sea importante.

f) Al hacer ahora la segunda extracción del protactinio con un volumen de DIBC igual a la mitad del de la fase acuosa, siendo ésta 7N en ClH, inhibe la extracción de circonio, cuya eliminación se completa con el lavado de la fase orgánica con un volumen doble de ClH 6N.

Los resultados obtenidos son totalmente satisfactorios, como se pone de manifiesto en la Tabla 4-15 y en la Fig. 4-3, alcanzándose un factor de descontaminación mayor que 5×10^4 . Por otro lado, la evaporación de alícuotas de la fase acuosa final del proceso (ClH 6N-FH 1N) en discos de teflón no deja residuo apreciable.

4. 43. Comportamiento del niobio.

Siendo el niobio uno de los elementos que más pueden interferir la purificación del protactinio y el que obliga al empleo de fuertes concentraciones de FH para eliminarlo por extracción, se ensayó su comportamiento en ciclos de extracción con diferentes niveles de ClH y FH en la fase acuosa (cf. 4-34); los datos de la Tabla 4-16, obtenidos utilizando DIBC como agente de extracción, demuestran que la eficacia de ésta para la extracción de niobio a partir de mezclas ClH 9N con concentraciones crecientes de FH, disminuye al aumentar dicha concentración, resultado que consideramos anómalo, aunque se ha observado (169) que en el sistema diisobutilcarbinol/ClH 6N-FH, el coeficiente aparente de reparto del niobio disminuye en un orden de magnitud al pasar de FH 0,003N a 0,5N, aumenta luego con la concentración de FH y vuelve a disminuir a partir de FH 3N. Por otro lado, nuestros resultados experimentales confirman que la eficacia de la extracción por la DIBC aumenta en ClH 6N con la concentración de FH, lográndose descontaminaciones muy completas en el esquema fundado en esa concentración de ClH, cosa que no ocurre si la concentración de ClH es 9N.

En la repetición de esta experiencia con MIBC se mantuvo la concentración de FH igual a 3N en tanto que la de ClH fue 8 y 6N, ya que la bibliografía

fía indica que en estas condiciones la extracción del niobio es cuantitativa (150). Los resultados de la Tabla 4-17 demuestran que ya en la extracción a partir de la mezcla ClH-FH inicial se consigue una descontaminación muy elevada, particularmente cuando la concentración de ClH es 8N, que se completa en la extracción a partir de ClH 8 ó 6N exento de fluoruro; conviene tener en cuenta, sin embargo, que la eliminación del niobio que escape a la extracción a partir de ClH-FH es más eficaz en la extracción a partir de ClH 6N, ya que el coeficiente de reparto en estas condiciones es de 0,03, mientras que en ClH 8N es del orden de 3 (177).

Se pone de manifiesto, por tanto, como la introducción de una etapa de extracción de niobio con MIBC a partir de ClH 8N FH 3N es muy ventajosa para la purificación del protactinio respecto a este elemento, debiéndose, sin embargo, completar extrayendo a su vez el protactinio a partir de una fase acuosa de menor concentración en ClH.

4. 44. Comportamiento del protactinio.

Una vez comprobado que los esquemas ensayados, principalmente los esquemas c, d y e, permitían una eliminación muy satisfactoria de los productos de fisión, era necesario establecer si permitían un rendimiento elevado en la recuperación de protactinio al final del proceso, como cabía esperar de la información experimental recopilada en el capítulo 4.3. Los resultados de las Tablas 4-18 y 4-19 demuestran fehacientemente que las pérdidas de protactinio a lo largo de los procesos indicados son muy poco importantes y atribuibles a la dificultad de separar cuantitativamente las fases en las extracciones a partir de mezclas ClH-FH, al no contar con embudos de decantación de material plástico.

C A P I T U L O V

PURIFICACION DEL PROTACTINIO-231

Definido, como se ha visto en los dos capítulos precedentes, un método que permite separar y purificar protactinio a partir de soluciones de composición muy compleja desde el punto de vista radiofísico, es necesario, sin embargo, estudiar otros dos aspectos adicionales antes de que dicho método sea aplicable al análisis por activación de torio mediante protactinio-233; uno de ellos tiene que ver con la determinación del rendimiento de la recuperación de éste último con un grado suficientemente elevado de pureza, tema que se expone en este capítulo; el otro, que será objeto del capítulo siguiente, es la selección de un patrón conveniente para nuestros fines.

5. 1. DETERMINACION DEL RENDIMIENTO EN EL ANALISIS DE TORIO POR ACTIVACION

Cuando en la aplicación de la técnica del análisis por activación resulta necesario separar y purificar el núcleo en cuya actividad se funda la determinación analítica, resulta conveniente introducir una cantidad conocida de portador del mismo al iniciar el proceso radioquímico de separación; de este modo, la cantidad recuperada de portador al final del proceso permite evaluar el rendimiento químico logrado en la separación e introducir la corrección oportuna en la actividad del núcleo de interés, como se indica en la Ec. [1.1.] del Capítulo I. El método utilizado más frecuentemente para determinarlo (35) consiste en pesar la forma final del elemento que se analiza, dispuesta como muestra para la medida de la actividad, preparándose generalmente dicha muestra recogiendo un precipitado en un disco de papel de filtro o formando un depósito por evaporación, electrolisis, etc. sobre un soporte inerte. Esta técnica, sin embargo, puede conducir a errores importantes, ya que, si el período de semide-

sintegración del núclido es corto, puede ocurrir que el precipitado o el depósi-
to estén mal lavados o insuficientemente desecados y tener una composición mal
definida; por otro lado, la cantidad de portador utilizada suele ser pequeña,
presentándose entonces la dificultad de determinar exactamente por pesada masas
de algunos miligramos, dificultad aún mayor si el soporte es papel de filtro.
Estas razones, así como la conveniencia de emplear cantidades mínimas de porta-
dor cuando la separación radioquímica se funda en técnicas de extracción e in-
tercambio iónico, han hecho que se registre la tendencia de substituir la pesa-
da por métodos instrumentales como la espectrofotometría, la polarografía, etc.
(152, 192).

Sin embargo, en el caso del análisis por activación de torio hacien-
do uso del protactinio-233, se suscita la dificultad de que no existe en la na-
turaleza ningún isótopo estable de este elemento que pueda hacer el papel de
portador. Cabría en este caso, hacer una determinación previa del rendimiento
empleando una solución del propio núclido de actividad bien conocida, como pro-
ponen algunos autores de marchas radioanalíticas de aplicación rutinaria (48,
51, 53), pero la ventaja operatoria que esto supone redunda en perjuicio de la
precisión del método; por otro lado, no cabe suponer que la recuperación es
cuantitativa porque ya hemos indicado en los capítulos anteriores que hay que
esperar que ocurran pérdidas de protactinio-233 que, si bien son pequeñas, no
son despreciables. Descartada, pues, en nuestro caso esta posible solución, no
nos cabe otra que aplicar el método de la adición de patrón o usar como substi-
tuto del portador un isótopo del protactinio de características convenientes.

5. 11. Método de la adición de patrón

Este método, que ha sido utilizado precisamente en la determinación
de torio por activación en aluminio mediante protactinio-233 (45), consiste
en lo siguiente (46):

a) Es un emisor alfa, por lo que es fácilmente diferenciable del protactinio-233 desde el punto de vista de la medida de su actividad.

b) Tiene un período de semidesintegración convenientemente largo (cf. Tabla 5-1), por lo que no es necesario introducir correcciones en este sentido si se mide su actividad a intervalos grandes de tiempo.

c) Es un producto comercial, disponible con una pureza química elevada (178, 179) a un coste que no encarece sensiblemente el de la determinación de torio por activación.

Sin embargo, hay que tener en cuenta igualmente ciertos inconvenientes:

a) El hecho de ser un emisor alfa obliga a que las fuentes que se preparen para la medida de su actividad, no tengan prácticamente materia alguna, con objeto de evitar la autoabsorción de las partículas.

b) Es también un emisor gamma (27), por lo que su contribución debe ser tomada en consideración, si la medida de la actividad del protactinio-233 se hace a través de sus radiaciones de este tipo (43).

c) La preparación comercial contiene sus descendientes, por lo que es necesario purificarlo respecto a ellos antes de su uso.

d) Es un miembro de la serie radiactiva natural encabezada por el uranio-235, por lo que se encuentra en los minerales de uranio.

Ahora bien, como esos inconvenientes son fácilmente superables, el protactinio-231 ha sido ampliamente utilizado como trazador del isótopo de masa 233 en el análisis de torio por activación (40, 41, 43, 44) y en la determinación de protactinio-233 en residuos del tratamiento de combustibles nucleares (188, 190). Parece, sin embargo, oportuno comentar con cierto detalle los problemas que se plantean al ser el protactinio descendiente del uranio-235, es decir, un núclido radiactivo natural y ser, a su vez, progenitor de una serie de núclidos de período sensiblemente corto (cf. Fig. 5-1 y Tabla 5-1).

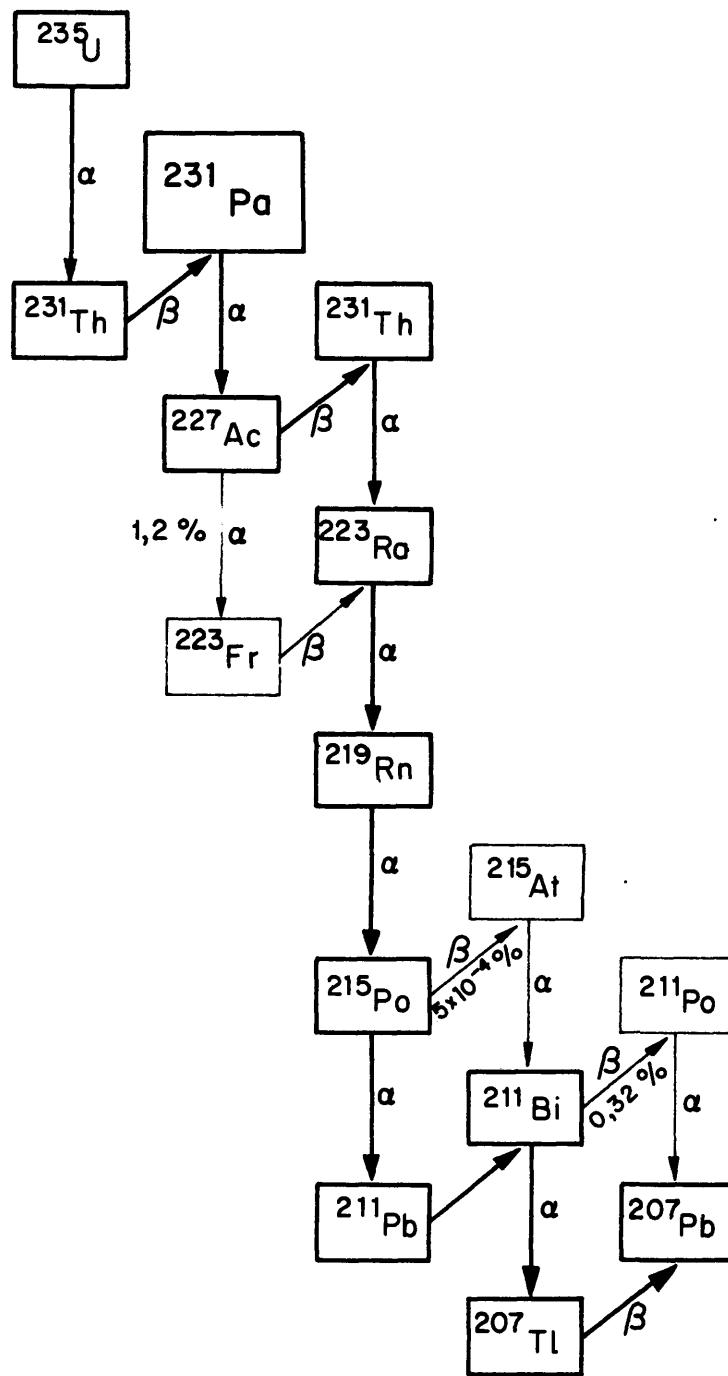


FIG. 5-1. — GENEALOGIA RADIATIVA DEL PROTACTINIO-231.

5. 13. Consecuencias de las relaciones genéticas radiactivas del protactinio-231.

Al ser el uranio-235 un componente ineludible de los minerales de este elemento, cabe esperar que vaya acompañado en ellos de todos los términos de su familia radiactiva recogidos en su totalidad en la Fig. 5-1 y resumidamente en la Tabla 5-1 (193); por tanto, al someter una muestra de estos minerales a un proceso encaminado a separar el protactinio-233 formado en los mismos como resultado de la reacción de captura neutrónica radiactiva sobre el torio-232 que puedan contener, se separará también el protactinio-231 añadido como trazador para determinar el rendimiento químico de la operación, así como el de origen natural que contenía el mineral; por consiguiente, si la cantidad de este último es significativa frente a la incorporada en calidad de trazador, la evaluación del rendimiento químico adolecerá de un error por excoso que se traducirá en otro por defecto en el resultado analítico.

Las leyes que rigen cuantitativamente la formación de cada uno de los términos de una serie de filiações radiactivas, permiten determinar el valor máximo de la concentración de protactinio-231 que cabe esperar en un mineral de uranio; en efecto, al ser el período de este último muchísimo mayor que el de aquel, y suficientemente alto para que la cantidad de uranio-235 pueda considerarse constante, se alcanza un estado estacionario en que la cantidad de protactinio-231 permanece también constante, verificándose que igualmente lo es la velocidad de desintegración de ambos núclidos (equilibrio secular):

$$\lambda_U N_U = \lambda_{Pa} N_{Pa}$$

donde λ_U y λ_{Pa} son, respectivamente, las constantes de desintegración del uranio-235 y del protactinio-231, mientras que N_{Pa} es el número de átomos de éste en equilibrio con N_U del primero. Toda vez que (193):

TABLA 5-1 (Según ref. 200)

ALGUNAS CARACTERISTICAS DEL PROTACTINIO-231 Y SUS DESCENDIENTES PRINCIPALES

| Núclido | Modo de desinteg. | Energ. partículas (Mev). | Período semides. | Constante desinteg. | |
|-----------------|------------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Protactinio-231 | α | 58 % | 5,0 | 34.300 a. | $2,02 \times 10^{-5} a^{-1}$ |
| | | 25 % | 4,9 | | |
| | | 3 % | 4,8 | | |
| | | 13 % | 4,7 | | |
| Actinio-227 | β^- α (1,2%) | 0,02 | 22 a. | $3,150 \times 10^{-2} a^{-1}$ | |
| | | 4,9 | | | |
| Torio-227 | α | 24 % | 6,1 | 18,6 d | $0,0373 d^{-1}$ $0,00155 h^{-1}$ |
| | | 22 % | 6,0 | | |
| | | 7 % | 5,9 | | |
| | | 25 % | 5,8 | | |
| | | 22 % | 5,7 | | |
| Francio-223 | β^- | | 1,2 | 21 min. | $1,9804 h^{-1}$ $0,0330 min^{-1}$ |
| Radio-223 | α | 41 % | 5,7 | 11,2 d | $0,0619 d^{-1}$ $0,00258 h^{-1}$ |
| | | 35 % | 5,6 | | |
| | | 17 % | 5,5 | | |
| | | 7 % | 5,4 | | |
| Radón-219 | α | 69 % | 6,8 | 3,92 s | $10,61 min^{-1}$ |
| | | 15 % | 6,6 | | |
| | | 12 % | 6,4 | | |
| | | 4 % | 6,2 | | |
| Polonio-215 | α | | 7,4 | $1,83 \times 10^{-3} s$ | $22.800 min^{-1}$ |
| Plomo-211 | β^- | 20 % | 0,5 | 36,1 min. | $1,1520 h^{-1}$ $0,0192 min^{-1}$ |
| | | 80 % | 1,4 | | |
| Bismuto-211 | α | 84 % | 6,6 | 2,16 min. | $19,25 h^{-1}$ $0,3209 min^{-1}$ |
| | β^- (0,32%) | 16 % | 6,3 | | |
| Talio-207 | β^- | | 1,5 | 4,76 min. | $8,736 h^{-1}$ $0,1456 min^{-1}$ |

$$\lambda_U = 7,9 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}, \text{ y } \lambda_{Pa} = 2,02 \times 10^{-5} \text{ años}^{-1}$$

se calcula inmediatamente que en un mineral de uranio no perturbado geológicamente hay del orden de 3×10^{-7} g. de protactinio-231 por gramo de uranio de composición isotópica natural (0,72 por ciento de uranio-235).

Otra fuente de error que debe tenerse en cuenta es la posible presencia de otros isótopos naturales de protactinio que puedan contribuir a la actividad del de masa 233 producido artificialmente; en efecto, entre los descendientes del uranio-238 se encuentra el protactinio-234, emisor beta-gamma como el citado; ahora bien, su período de semidesintegración es de sólo 1,14 min (193), por lo que la cantidad inicialmente presente en el mineral se ha extinguido totalmente 12 minutos después de separado de éste, y, en particular, del torio-234, su predecesor inmediato.

Toda vez que el protactinio-231 es un término intermedio de la familia del uranio-235, es de esperar que las preparaciones que lo contengan inicialmente puro, se contaminen progresivamente con sus descendientes, siendo la actividad de cada uno de ellos función de la inicial de protactinio y del tiempo transcurrido desde la purificación de éste, de acuerdo con las ecuaciones resumidas en la Tabla 5-2, que son la aplicación a este caso particular de la llamada ecuación de Bateman (193):

$$\frac{A_n}{A_1^0} = (-1)^{n-1} (\lambda_2 \dots \lambda_n) \left[\frac{\exp(-\lambda_1 t)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_3) \dots (\lambda_1 - \lambda_n)} + \frac{\exp(-\lambda_2 t)}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_3) \dots (\lambda_2 - \lambda_n)} + \dots + \frac{\exp(-\lambda_n t)}{(\lambda_n - \lambda_1)(\lambda_n - \lambda_2) \dots (\lambda_n - \lambda_{n-1})} \right]$$

donde A_n es la actividad del término n de la serie al cabo del tiempo t desde

ECUACIONES DE CRECIMIENTO DE LA ACTIVIDAD ALFA RELATIVA DE LOS DESCENDIENTES DEL PROTACTINIO-231

| Núcleo | Ecuación |
|---------------|---|
| $^{227}_{Ac}$ | $\frac{A_2}{A_1} = 1,036 \times 10^{-6} t$ |
| $^{227}_{Th}$ | $\frac{A_3}{A_1} = 8,63 \times 10^{-5} t + 2,31 \times 10^{-3} \exp(-0,0373\lambda t)$ |
| $^{223}_{Ra}$ | $\frac{A_4}{A_1} = 8,63 \times 10^{-5} t + 5,82 \times 10^{-3} \exp(-0,0373\lambda t) - 2,11 \times 10^{-3} \exp(-0,0619\lambda t)$ |
| $^{219}_{Rn}$ | $\frac{A_5}{A_1} = \frac{A_4}{A_1}$ |
| $^{215}_{Po}$ | $\frac{A_6}{A_1} = \frac{A_4}{A_1}$ |
| $^{211}_{Bi}$ | $\frac{A_8}{A_1} = \frac{A_4}{A_1}$ |

la purificación del primero de ella, A_1^0 es la inicial de éste y $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ son las constantes de desintegración de cada término. Utilizando los valores tabulados de estas constantes y de las exponenciales que intervienen en las ecuaciones de la Tabla 5-2, se han calculado los valores de la Tabla 5-3, donde se pone de manifiesto que, incluso tres meses después de la purificación del protactinio-231, la contribución de sus descendientes a la actividad total no llega al 4 por ciento.

5. 14. Problemas experimentales planteados.

La utilización del protactinio-231 como trazador en el análisis por activación de torio plantea los siguientes problemas de tipo práctico:

- a) Disponer de él suficientemente puro.
- b) Determinación de su actividad al final del proceso analítico.
- c) Evaluación de la magnitud de las interferencias a que pueden dar lugar sus características negativas comentadas anteriormente.

Con objeto de adquirir información sobre estos aspectos, se han diseñado y efectuado las experiencias que se describen a continuación.

5. 2. PARTE EXPERIMENTAL.

5. 21. Productos, reactivos y equipos.

Se han utilizado los siguientes, además de otros ya citados en capítulos precedentes:

Trazadores

Solución de protactinio-231: obtenida diluyendo hasta 100 ml con ClH 12N-FH 0,3N, 5 ml de una solución ClH 7,5N-FH 1,5N que contenía nominalmente 1 mg de dicho núcleo, adquirida del Radiochemical Centre, Amersham, Reino Unido.

Solución de actinio-227: obtenida diluyendo hasta 100 ml con NO₃H 8N, 5 ml de una solución nítrica de concentración desconocida que contenía 1 mCi de este isótopo, adquirida del mismo proveedor.

TABLA 5-3

ACTIVIDAD RELATIVA (TANTO POR CIENTO) DE LOS DESCENDIENTES DEL PROTACTINIO-231

| Tiempo desde la purific. del ^{231}Pa (días) | ^{227}Ac | ^{227}Th | ^{223}Ra | ^{219}Rn + ^{215}Po + ^{211}Bi | Total |
|---|------------------------|-------------------|-------------------|---|--------|
| 10 | $1,036 \times 10^{-3}$ | 0,2454 | 0,3736 | 1,1208 | 1,7408 |
| 20 | 2,071 | 0,2822 | 0,3876 | 1,1628 | 1,8347 |
| 30 | 3,107 | 0,3344 | 0,4162 | 1,2486 | 2,0023 |
| 40 | 4,142 | 0,3972 | 0,4585 | 1,3755 | 2,2353 |
| 50 | 5,178 | 0,4674 | 0,5123 | 1,5369 | 2,5248 |
| 60 | 6,214 | 0,5425 | 0,5748 | 1,7244 | 2,8479 |
| 70 | 7,249 | 0,6211 | 0,6442 | 1,9326 | 3,2052 |
| 80 | 8,285 | 0,7021 | 0,7184 | 2,1552 | 3,5840 |
| 90 | 9,320 | 0,7848 | 0,7962 | 2,3886 | 3,9789 |

Equipos

- Cubetas y planchetas de teflón de diferentes modelos para preparar muestras para la medida de su actividad alfa.
- Planchetas de cobre y vidrios de reloj para el mismo fin.
- Equipo para la obtención de espectros de partículas alfa formado por un detector ORTEC de silicio del tipo de barrera superficial, su correspondiente electrónica asociada (194), del mismo origen, y un analizador de 400 canales INTERTECHNIQUE.

5. 22. Purificación del trazador de protactinio-231

Se ha aplicado el procedimiento siguiente, establecido según se ha descrito en el capítulo anterior:

- a) 1 ml de la solución de protactinio-231 en ClH 12N-FH 0,3N se mezcló con 3 ml de ClH 7N, agitándose luego la solución durante 10 min. con 100 mg de BO_2H_3 ; una vez separado el residuo por filtración, se lavó con más ClH 7N, reuniéndose entre el filtrado y los lavados un volumen total de 25 ml.
- b) Esta fase acuosa se agitó durante 5 min con 12 ml de DIBC equilibrada con ClH 12N.
- c) Una vez separadas las fases, se lavó la orgánica dos veces con 12 ml. de ClH 7N durante 5 minutos.
- d) A continuación se reextrajo el protactinio con 6 ml de ClH 6N-FH 1N durante 5 min.
- e) La fase acuosa de reextracción se lavó primero con otros 6 ml de DIBC y luego dos veces con xileno.

La distribución de la actividad gamma de las distintas fases obtenidas a lo largo del proceso se recogen en la Tabla 5-4. La composición de la solución inicial y de la fase acuosa final se determinó por espectrometría alfa, utilizando fuentes preparadas del modo que se indica a continuación.

5. 23. Preparación de fuentes para espectrometría alfa.

Se tomaron 0,1 ml de la solución inicial y 0,5 ml de la solución purificada y se evaporaron hasta casi sequedad a calor suave de una lámpara de infrarrojo sobre sendas cubetas de teflón, procurando que en cada caso la gota quedara centrada, sin tocar sus paredes; cuando cada gota inicial tuvo un diámetro del orden de 1 mm., se le vertió encima otra de aproximadamente 0,5 ml de ClH 8N, evaporándose de nuevo hasta casi sequedad; este proceso se repitió cinco veces y, finalmente, se recogió el residuo, diluido de nuevo con 0,5 ml del mismo ácido, con un cuentagotas de polietileno y se transfirió a un vidrio de reloj que se llenó con nuevas porciones de ClH 8N pasadas previamente por la cubeta de teflón, evaporándose luego a sequedad el contenido del vidrio que, una vez seco, se calentó 10 minutos sobre la llama azul de un mechero de gas, interponiendo una rejilla de amianto. Pudo comprobarse que la actividad alfa de las cubetas de teflón al final del proceso era prácticamente nula. En la Fig. 5-2 pueden verse los espectros obtenidos, así como el de una fuente de ac-

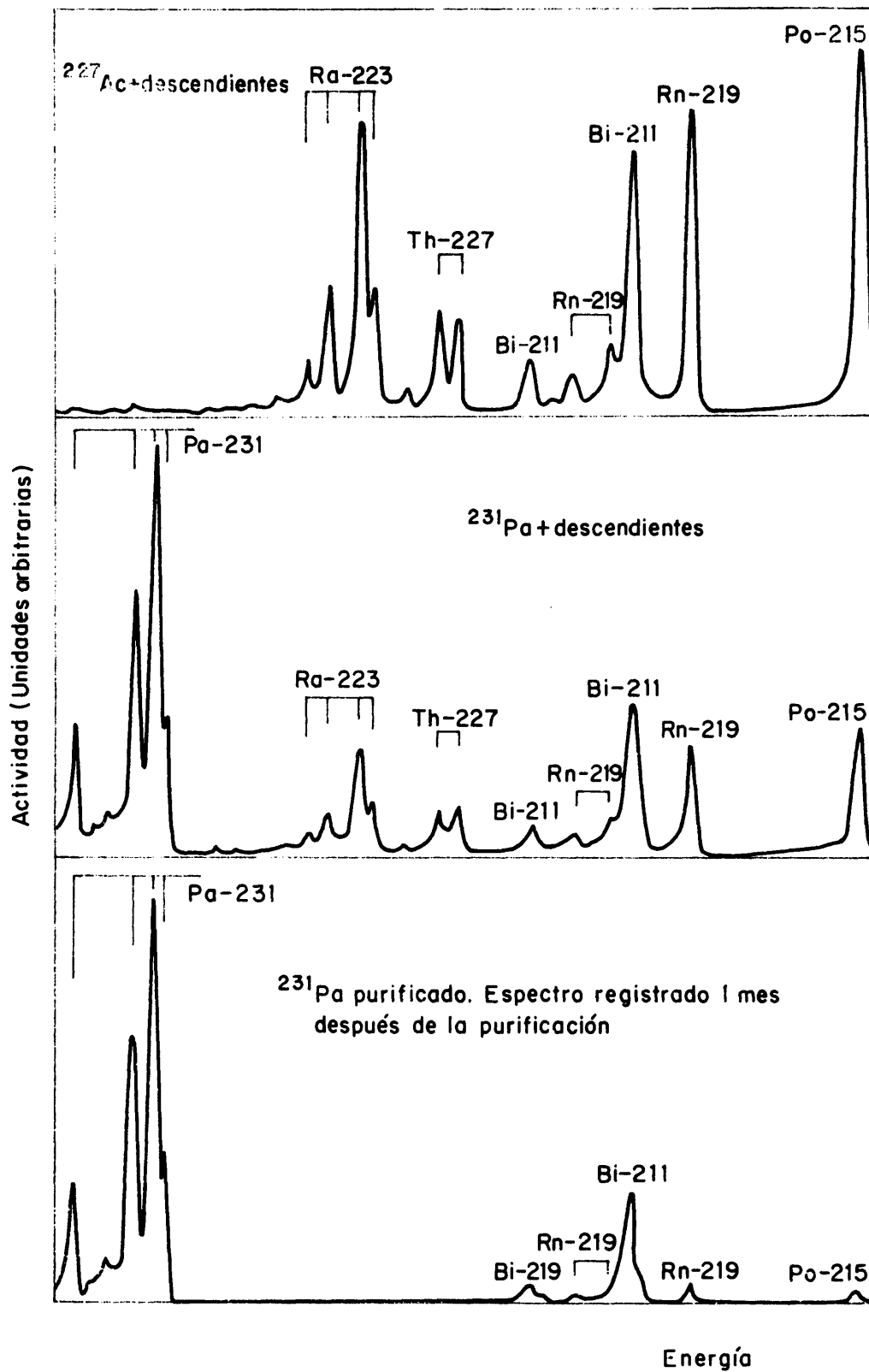


FIG. 5-2.- ESPECTROS DE LAS PARTICULAS ALFA DEL PROTACTINIO-231 Y DEL ACTINIO-227.

TABLA 5-4

DISTRIBUCION DE LA ACTIVIDAD GAMMA A LO LARGO DEL PROCESO DE PURIFICACION
DEL PROTACTINIO-231

Cuentas por minuto (Tanto por ciento)

| Etapa o fase | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 |
|--|----------------|----------------|----------------|
| Inicial | 49.200 (100,0) | 51.400 (100,0) | 51.950 (100,0) |
| Residuo BO_3H_3 | 460 (0,9) | 520 (1,0) | 340 (0,7) |
| Fase acuosa 1ª extrac. | 34.150 (69,4) | 35.830 (69,7) | 35.390 (68,1) |
| " " 1 ^{er} lav. extn. | 430 (0,9) | 410 (0,8) | 560 (1,1) |
| " " 2ª " " | - | - | - |
| " org. reextn. | - | - | - |
| " " (DIBC) 1 ^{er} lav. reext. | - | - | - |
| " " (xileno) 2ª " " | - | - | - |
| Fase acuosa final | 8.320 (16,9) | 8.590 (16,7) | 9.510 (18,3) |

tinio-227 en equilibrio con sus descendientes preparada del mismo modo. Debe tenerse en cuenta que el espectro de protactinio-231 purificado que se ha representado en dicha figura se obtuvo con una fuente preparada un mes después de la purificación; el espectro de una muestra más reciente no presenta los picos del radón-219 y sus descendientes polonio-215 y bismuto-211; por otro lado, la contribución de dichos núclidos supone un 2,2 por ciento de la actividad del protactinio-231, en buen acuerdo con los datos de la Tabla 5-3.

5. 24. Descontaminación respecto al actinio-227 y sus descendientes.

El procedimiento de purificación del protactinio-231 descrito en 5.23. se aplicó a muestras de actinio-227 en equilibrio con sus descendientes, preparadas a partir de alícuotas de la solución de este núclido descrita en 2.1., evaporándolas a sequedad y redisolviendo el residuo en ClH 7N. La distribución de la actividad gamma a lo largo del proceso, se recoge en la Tabla 5-5.

5. 25. Radiactividad gamma del protactinio-231.

Se tomaron cinco muestras de trazador purificado de aproximadamente 1 ml en viales de poliestireno, determinándose por pesada la masa exacta de cada una; a continuación se midió su actividad gamma durante el tiempo necesario para acumular 10.000 cuentas, haciéndose también una lectura del fondo en las mismas condiciones. Los resultados se recogen en la Tabla 5-6, mientras que en la 5-7 pueden verse los valores obtenidos en un análisis de su varianza (195) con dos fuentes independientes de error; se pone claramente de manifiesto que los errores identificables como de demuestre (σ_1^2) son despreciables frente a los inherentes a la medida de actividad (σ_0^2), principalmente los debidos al carácter estadístico de la desintegración radiactiva que vienen dados por (196):

TABLA 5-5

DISTRIBUCION DE LA ACTIVIDAD GAMMA DEL ACTINIO-227 Y SUS DESCENDIENTES A LO LARGO DEL PROCESO DE PURIFICACION DEL PROTACTINIO-231

| Etapa o fase | Cuentas por minuto (tante por ciento) | | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------|
| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 |
| Inicial | 484.050 (100,0) | 791.600 (100,0) | 530.320 (100,0) |
| Fase acuosa 1ª extrac. | 481.900 (99,6) | 790.230 (99,8) | 528.670 (99,7) |
| " " 1 ^{er} lav.extn. | 1.750 (0,3) | 3.520 (0,4) | 1.100 (0,2) |
| " " 2ª " " | - | - | - |
| " org. reextn. | - | - | - |
| " " (DIBC) 1 ^{er} lav.reex. | - | - | - |
| " " (xileno) 2ª " " | - | - | - |
| Fase acuosa final | - | - | - |

TABLA 5-6

ACTIVIDAD ESPECIFICA GAMMA DE UN LOTE DE PROTACTINIO-231 PURIFICADO

| Muestra | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Peso solución (g) | 1,1417 | 1,1541 | 1,0809 | 1,1222 | 1,1457 |
| Act. específica cpm [‡] /g. | 521 614 517 558 | 515 528 620 564 | 524 524 502 531 | 613 571 518 555 | 583 511 562 528 |
| Media | 552 | 555 | 520 | 564 | 546 |
| Media global | 547 | | | | |

[‡]cpm: cuentas.min⁻¹.

TABLA 5-7

ANALISIS DE LA VARIANZA DE LA ACTIVIDAD ESPECIFICA GAMMA DEL PROTACTINIO-231

| Causas de variacion | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Magnitud estimada |
|---------------------|-------------------|--------------------|----------------|----------------------------|
| Toma de muestra | 4.539 | 4 | 1.135 | $\sigma_0^2 + 4\sigma_1^2$ |
| Medida de Actividad | 20.896 | 15 | 1.399 | σ_0^2 |
| Global | 25.435 | 19 | 1.338 | |

$$\text{Para el fondo: } s_F = \pm \sqrt{\frac{10.000}{27}} = \pm 4 \text{ cpm.}$$

$$\text{Para la muestra: } s_M = \pm \sqrt{\frac{10.000}{11^2} + 16} = \pm 10 \text{ cpm.}$$

donde las cantidades que figuran en el denominador corresponden a los tiempos medios de recuento. Por su parte, $s_0 = \pm 38$ cpm, con un límite superior de ± 58 cpm, al nivel de confianza del 95 por ciento, lo que corresponde a un valor relativo máximo del 10,6 por ciento.

5. 26. Medida de la actividad alfa del trazador.

Se han hecho diferentes ensayos empleando cubetas de teflón con reborde de dos alturas distintas y planchetas planas del mismo material y de cobre con reborde formado con un barniz hidrófugo (ZAPON), utilizando solución de trazador purificada por extracción según el método reseñado en 5.22. En todos los casos se evaporó a sequedad sobre el soporte una cierta cantidad de solución de trazador determinada por diferencia de peso del frasco que lo contenía antes y después del vertido de la muestra; los resultados de las medidas de actividad alfa se evaluaron mediante el análisis de su varianza, admitiendo dos causas de variación: errores debidos a la toma de muestra y su preparación y a la propia medida. Para poner de manifiesto la posible existencia de otras fuentes de error, las medidas de actividad alfa se realizaron por ciclos, estando cada uno integrado por todas las muestras; aunque las condiciones geométricas se mantuvieron constantes a lo largo de las medidas de cada situación, así como las instrumentales, en las medidas repetidas de cada muestra se hizo girar a esta en su soporte un cierto ángulo.

- Cubetas de teflón de 3 mm de reborde y baja estadística de recuento: Se acumularon del orden de 1.900 cuentas, recogiendo los resultados en la Tabla 5-8.

TABLA 5-8

MEDIDA CON BAJA ESTADISTICA DE LA ACTIVIDAD ALFA DEL TRAZADOR EN CUBETAS DE TEFLON DE 3 mm DE REBORDE

| Muestra | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Peso alicuota (g) | 0,6235 | 0,6434 | 0,6235 | 0,6054 | 0,6361 |
| Actividad espec. cpm [‡] /g | 2779 2791 2617 2730 | 2970 3000 2864 2989 | 3059 3026 2985 2937 | 2858 2796 2820 2871 | 2820 2652 2548 2536 |
| Media | 2729 | 2956 | 3002 | 2836 | 2639 |
| Media global | 2832 | | | | |

ANALISIS DE LA VARIANZA

| Causas de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Magnitud estimada |
|---------------------|-------------------|--------------------|----------------|-----------------------------|
| Prep. de la muestra | 367.811 | 4 | 91.953 | $\sigma_0^2 + 4 \sigma_1^2$ |
| Medida actividad | 94.298 | 15 | 6.286 | σ_0^2 |
| Global | 462.109 | 19 | 24.332 | |

LIMITE SUPERIOR DE LA DESVIACION TIPICA

| Causa de error | Valor absoluto | Valor relativo (%) respecto media global |
|------------------------------------|-----------------|---|
| Prep. de la muestra (σ_1) | ± 445 cpm/g | $\pm 15,7$ |
| Medida actividad (σ_0) | ± 128 " | $\pm 4,5$ |
| Global (σ) | ± 201 | $\pm 7,1$ |

‡ cpm: cuentas.min⁻¹.

- Cubetas de teflón de 3 mm de reborde y elevada estadística de recuento: Las mismas muestras se volvieron a medir de modo que se acumulara un total de 8.000-10.000 cuentas, recogiendo en la Tabla 5-9 los resultados.

- Con las mismas cubetas, elevada estadística de recuento y muestras centradas en las cubetas: Se preparó una serie nueva de muestras procurando que la gota de la solución de trazador no se desplazara hacia los bordes de la cubeta durante la evaporación a sequedad. Los resultados se recogen en la Tabla 5-10.

- Con cubetas de 1 mm de reborde, elevada estadística y muestras centradas: Se preparó del modo indicado una serie de muestras en cubetas con un reborde de 1 mm. Los resultados se recogen en la Tabla 5-11.

- Con planchetas de cobre, elevada estadística y muestras centradas: Partiendo de la solución de trazador purificada por extracción (medio ClH 6N-FH 1N) se preparó una nueva serie de muestras sobre planchetas de cobre dotadas de un reborde hidrófugo para evitar que la gota de líquido, que cubrió toda la superficie libre de la plancheta, rebosara de ella. Los resultados se recogen en la Tabla 5-12.

- Con planchetas de teflón, elevada estadística y muestras centradas: Utilizando la misma solución de trazador que en el caso anterior y planchetas de teflón en lugar de las de cobre, se prepararon dos series de muestras, una donde el peso del alicuota era prácticamente constante en todas ellas, y otra donde era fuertemente variable. Los resultados se recogen en las Tablas 5-13 y 5-14.

5. 3. DISCUSION

Los datos experimentales que se acaban de exponer permiten evaluar cuantitativamente los inconvenientes que presenta la utilización del protactinio-231 como trazador del isótopo de masa 233.

La desventaja mayor del protactinio-231 es que, al ser un emisor alfa, las fuentes para la medida de su actividad deben carecer prácticamente de espesor con objeto de evitar la pérdida de partículas por autoabsorción en la propia muestra (197). Esto exige, por un lado, que la solución utilizada para preparar dichas fuentes no contenga componentes fijos que puedan depositarse en el soporte y, por otra, que éste no sea atacable por dicha solución. Los resultados obtenidos por nosotros son satisfactorios desde ambos puntos de vista. En efecto, la excelente resolución de los picos del protactinio en el espectro de este elemento puro en la Fig. 5-2, así como la escasa importancia de la co-

TABLA 5-9

MEDIDA CON ELEVADA ESTADISTICA DE LA ACTIVIDAD ALFA DEL TRAZADOR
EN CUBETAS DE TEFLON DE 3 mm DE REBORDE.

| Muestra | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Peso alicuota (g) | 0,6235 | 0,6434 | 0,6235 | 0,6054 | 0,6361 |
| Activ. específica cpm*/g | 2776 | 2905 | 3015 | 2934 | 2614 |
| | 2759 | 2919 | 2982 | 2915 | 2677 |
| | 2696 | 2910 | 3047 | 2927 | 2654 |
| | 2762 | 2952 | 3006 | 2968 | 2669 |
| Media | 2748 | 2922 | 3013 | 2936 | 2654 |
| Media global | 2855 | | | | |

ANALISIS DE LA VARIANZA

| Causas de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Magnitud estimada |
|---------------------|-------------------|--------------------|----------------|-----------------------------|
| Prep. de la muestra | 351.141 | 4 | 87.785 | $\sigma_0^2 + 4 \sigma_1^2$ |
| Medida actividad | 11.218 | 15 | 747 | |
| Global | 362.359 | 19 | 19.071 | |

LIMITE SUPERIOR DE LA DESVIACION TIPICA

| Causa de error | Valor absoluto cpm/g | Valor relativo (%) respecto media global |
|--|----------------------|---|
| Preparación de la muestra (σ_1) | ± 436 | $\pm 15,3$ |
| Medida actividad (σ_0) | ± 42 | $\pm 1,5$ |
| Global (σ) | ± 195 | $\pm 6,8$ |

* cpm: cuentas.min⁻¹.

TABLA 5-11

MEDIDA CON ELEVADA ESTADÍSTICA DE LA ACTIVIDAD ALFA DEL TRAZADOR EN MUESTRAS CENTRADAS EN CUBETAS DE TEFLON DE 1 mm DE REBORDE

| | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Peso alicuota (g) | 0,6183 | 0,6091 | 0,6138 | 0,6204 | 0,6001 |
| Activ. específica cpm [‡] /g | 4.698 | 4.446 | 4.616 | 4.342 | 4.796 |
| | 4.713 | 4.537 | 4.700 | 4.386 | 4.746 |
| | 4.782 | 4.530 | 4.741 | 4.358 | 4.736 |
| | 4.770 | 4.484 | 4.697 | 4.320 | 4.792 |
| Media | 4.740 | 4.499 | 4.688 | 4.351 | 4.767 |
| Media global | 4.609 | | | | |

ANÁLISIS DE LA VARIANZA

| Causas de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Magnitud estimada |
|---------------------|-------------------|--------------------|----------------|----------------------------|
| Preparación muestra | 508.602 | 4 | 127.150 | $\sigma_0^2 + 4\sigma_1^2$ |
| Medida actividad | 23.993 | 15 | 1.599 | σ_0^2 |
| Global | 532.395 | 19 | 28.031 | |

LÍMITE SUPERIOR DE LA DESVIACION TÍPICA

| Causa de error | Valor absoluto cpm/g | Valor relativo (%) respecto media global |
|------------------------------------|-------------------------|---|
| Prep. de la muestra (σ_1) | ± 524 | $\pm 11,1$ |
| Medida actividad (σ_0) | ± 62 | $\pm 1,3$ |
| Global (σ) | ± 235 | $\pm 5,1$ |

‡ cpm: cuentas.min⁻¹.

MUESTRAS CON ELEVADA ESTADÍSTICA DE LA ACTIVIDAD ALFA DEL TRAZADOR EN MUESTRAS
CENTRADAS SOBRE PLANCHETAS DE COBRE

| Muestra | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Peso alicuota (g) | 0,1592 | 0,1457 | 0,1705 | 0,1566 | 0,2195 |
| Activ. específica cpm [*] /g | 17.902 | 20.357 | 18.962 | 21.220 | 22.428 |
| | 17.594 | 20.611 | 19.267 | 21.833 | 22.118 |
| | 18.228 | 20.364 | 19.067 | 21.437 | 22.009 |
| | 17.720 | 20.741 | 19.167 | 21.616 | 22.210 |
| Media | 17.861 | 20.519 | 19.116 | 21.527 | 22.191 |
| Media global | 20.243 | | | | |

ANÁLISIS DE LA VARIANZA

| Causas de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Magnitud estimada. |
|---------------------|-------------------|--------------------|----------------|----------------------------|
| Preparación muestra | 49.130.968 | 4 | 12.282.742 | $\sigma_0^2 + 4\sigma_1^2$ |
| Medida de actividad | 1.408.307 | 15 | 93.887 | σ_0^2 |
| Global | 50.539.275 | 19 | 2.659.961 | |

LÍMITE SUPERIOR DE LA DESVIACIÓN TÍPICA

| Causa de error | Valor absoluto (cpm/g) | Valor relativo (%) respecto media global |
|------------------------------------|------------------------|--|
| Preparación muestra (σ_1) | ± 5.148 | $\pm 25,4$ |
| Medida actividad (σ_0) | ± 474 | $\pm 2,3$ |
| Global (σ) | ± 2.305 | $\pm 11,4$ |

* cpm: cuentas.min⁻¹.

TABLA 5-13

MEDIDA CON ELEVADA ESTADÍSTICA DE LA ACTIVIDAD ALFA DEL TRAZADOR EN MUESTRAS CENTRADAS SOBRE PLANCHETAS DE TEFLON (MUESTRAS DE IGUAL ACTIVIDAD)

| Muestra | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Peso alicuota (g) | 0,1641 | 0,1493 | 0,1674 | 0,2149 | 0,2309 |
| Activ. específica cpm ^{*/g} | 30.079 30.232 30.396 30.089 | 30.194 29.846 30.174 29.859 | 31.930 32.162 32.473 31.876 | 28.823 29.307 29.321 29.628 | 30.724 31.023 31.087 30.945 |
| Media | 30.201 | 30.018 | 32.110 | 29.270 | 30.945 |
| Media global | 30.509 | | | | |

ANÁLISIS DE LA VARIANZA

| Causas de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Magnitud estimada |
|---------------------|-------------------|--------------------|----------------|----------------------------|
| Preparación muestra | 18.504.080 | 4 | 4.626.020 | $\sigma_0^2 + 4\sigma_1^2$ |
| Medida actividad | 803.317 | 15 | 53.554 | σ_0^2 |
| Global | 19.307.397 | 19 | 1.016.178 | |

LÍMITE SUPERIOR DE LA DESVIACION TÍPICA

| Causa de error | Valor absoluto (cpm/g) | Valor relativo (%) respecto media global |
|--|------------------------|--|
| Preparación de la muestra (σ_1) | ± 3.159 | $\pm 10,4$ |
| Medida actividad (σ_0) | ± 358 | $\pm 1,2$ |
| Global (σ) | ± 1.415 | $\pm 4,6$ |

* cpm: cuentas.min⁻¹.

TABLA 5-14

MEDIDA CON ELEVADA ESTADISTICA DE LA ACTIVIDAD ALFA DEL TRAZADOR EN MUESTRAS CENTRADAS SOBRE PLANCHETAS DE TEFLON (MUESTRAS DE ACTIVIDAD CRECIENTE)

| Muestra | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Peso alicuota (g) | 0,0839 | 0,1620 | 0,2032 | 0,3301 | 0,4050 |
| Activ. específica cpm [±] /g | 28,986 | 31,864 | 31,348 | 30,821 | 29,392 |
| | 28,367 | 31,747 | 31,412 | 30,851 | 29,558 |
| | 28,641 | 31,858 | 30,969 | 31,127 | 30,293 |
| | 29,309 | 31,864 | 31,506 | 31,039 | 29,222 |
| Media | 29,076 | 31,833 | 31,308 | 30,959 | 29,616 |
| Media global | 30,558 | | | | |

ANALISIS DE LA VARIANZA

| Causas de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Magnitud estimada |
|---------------------|-------------------|--------------------|----------------|----------------------------|
| Preparación muestra | 20.908.733 | 4 | 5.227.183 | $\sigma_0^2 + 4\sigma_1^2$ |
| Medida actividad | 5.412.763 | 15 | 360.850 | σ_0^2 |
| Global | 26.321.496 | 19 | 1.385.341 | |

LIMITE SUPERIOR DE LA DESVIACION TIPICA

| Causas de error | Valor absoluto (cpm/g) | Valor relativo (%) respecto media global |
|------------------------------------|---------------------------|---|
| Preparación muestra (σ_1) | ± 3,347 | ± 10,9 |
| Medida actividad (σ_0) | ± 932 | ± 3,1 |
| Global (σ) | ± 1,511 | ± 4,9 |

± cpm: cuentas.min⁻¹.

la a la izquierda de los mismos, confirman que la solución de partida carece de componentes no volátiles, a pesar de que el proceso de preparación de la fuente, descrito en 5.23, con reiteradas evaporaciones a sequedad con aportaciones de ClH para contribuir a la eliminación del FH, favorece la acumulación de los componentes no volátiles, si los hubiera, en el soporte, contenidos tanto en la solución de partida (ClH 6N-FH 1N) como en el ClH utilizado que, indudablemente, debe ser de elevada pureza en este sentido. Confirma esta conclusión de modo tal vez más directo la comparación de los datos de las Tablas 5-13 y 5-14, mediante la prueba t (198):

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s \sqrt{\frac{2}{n}}} = \frac{30.558 - 30.559}{496 \sqrt{\frac{2}{20}}} = 0,342$$

Toda vez que este valor es mucho menor que el tabulado para t para 38 grados de libertad y cualquier nivel de probabilidad entre 0,1 y 0,005, la diferencia entre ambas medias no es significativa y las dos pueden considerarse como pertenecientes a la misma población; esto, desde nuestro punto de vista, indica que la actividad específica es realmente independiente de la cantidad de solución evaporada para preparar las fuentes y que, por tanto, la auto-absorción es despreciable por serlo también la cantidad de materia depositada junto con el protactinio-231. Desde el punto de vista de la atacabilidad del soporte, la naturaleza de la solución final (ClH 6N-FH 1N) deja las posibilidades de elección limitadas prácticamente a platino o algún material plástico como polietileno, polipropileno o teflón; no cabe utilizar el primero por razones económicas, en primer lugar, y porque la posible difusión del protactinio hacia su interior impide su utilización reiterada (84,86); aunque el cobre no es atacable por la mezcla empleada en frío, no ocurre lo mismo al evaporarla a sequedad debido, probablemente, al efecto conjunto de la temperatura y del aumento de concentración del ClH desde la de 6N a la del azeótropo; los resultados

de la Tabla 5-12 confirman que tampoco cabe emplear cobre como soporte. De los diferentes materiales plásticos mencionados, hemos elegido el teflón porque, junto a su inatacabilidad, ofrece la ventaja de resistir temperaturas comparativamente elevadas, lo cual permite obtener la fuente en forma de depósito totalmente seco.

El segundo inconveniente atribuible al protactinio-231 es su carácter de emisor gamma, siendo la energía de algunas de las radiaciones que emite (0,027; 0,095 y 0,300 MeV) comparables con las del protactinio-233 (27) por lo que incluso la espectrometría gamma con cristal de Na(Tl)I sería difícilmente aplicable, a menos que se tuviera en cuenta la considerable diferencia de períodos de semidesintegración. Ahora bien, la comparación de los resultados de las Tablas 5-6 y 5-11, obtenidos ambos a partir de la misma solución de protactinio-231 y en las condiciones previsibles de medida para este isótopo (Tabla 5-11) y para el protactinio-233 (Tabla 5-6), demuestran que en estas últimas cabe contar como máximo con 0,1 cuentas en el detector gamma por cada cuenta registrada en el detector alfa; por tanto, manteniendo suficientemente baja la actividad utilizada de trazador de protactinio-231, puede despreciarse su contribución a la actividad gamma del protactinio-233.

Tampoco tiene importancia la contribución del protactinio-231 de origen natural contenido en los minerales que se analicen. En efecto, la solución de trazador que utilizamos contiene del orden de 10 μg de protactinio por ml, cabiendo utilizar un volumen de la misma de este orden para preparar la solución pura descrita en 5.22, cuyo volumen final es del orden de 5 ml y que, por tanto, puede tener como máximo una concentración de 2 μg de protactinio por ml; por otro lado, los valores de la actividad específica de esta solución, dados en las Tablas 5-13 y 5-14, obtenidos en con-

diciones de medida aplicables en el caso de la determinación analítica de torio por activación neutrónica, demuestran que bastará utilizar 0,1 ml de dicha solución para cada muestra de mineral de 1 g, lo cual puede significar como máximo una adición de protactinio-231 del orden de 0,2 μg ; esta cifra es muy superior a la del contenido total de este núcleo en el mineral que no pasa de $3 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$, aún en el caso de que la concentración de uranio en él fuera del 1 por ciento.

Tanto los datos teóricos recopilados en la Tabla 5-3 como los experimentales de la Fig. 5-2 obligan a purificar el protactinio-231 respecto a sus descendientes. Aunque anteriormente habíamos aplicado a este fin un método de intercambio iónico con resina Dowex 1 x 8 (199), el hecho de que requiriera concentraciones muy elevadas de ClH permitía esperar que la solución purificada contuviera productos de degradación de la resina, siendo, por tanto, más aconsejable la aplicación de un método de extracción como el desarrollado para la purificación del protactinio respecto a los productos de fisión descrito en el capítulo anterior, cuya ventaja era, en principio, la de llevar a una solución exenta de componentes no volátiles. Los descendientes del protactinio-231 son: un homólogo de las tierras raras (actinio-227), un isótopo del torio (torio-227), un elemento alcalino-térreo (radio-223), un alcalino (francio-223), un gas noble (radón-219) e isótopos del bismuto, polonio y talio. Tanto los resultados experimentales obtenidos con anterioridad, como los valores de los coeficientes aparentes de distribución de estos elementos con la diisopropilcetona y la metilisobutilcetona (177), indicaban que debía obtenerse una descontaminación muy satisfactoria con el proceso aquí reseñado. En efecto, tanto los datos de la Fig. 5-2 como los de la Tabla 5-5, confirman que la eliminación del actinio-227 y sus descendientes es total y que la vida útil de la solución

pura es convenientemente larga.

La preparación de fuentes emisoras de partículas alfa encierra grados distintos de dificultad según el fin a que se destinen éstas, siendo las que se utilizan en determinaciones espectroscópicas las que exigen mayores cuidados (197). Aunque los métodos recomendados son, preferiblemente, la electrodeposición y la volatilización, ninguno de los dos es suficientemente satisfactorio desde nuestro punto de vista dada la extrema dilución del elemento en las soluciones que empleamos, debiendo, por tanto, limitarnos a la evaporación como técnica más sencilla frente a la posible necesidad de tener que preparar y manejar muchas muestras como etapa auxiliar de la determinación de torio por activación; la evaporación ofrece, además, la ventaja frente a las otras dos técnicas mencionadas de ser cuantitativa. Por otro lado, la necesidad de que las fuentes para espectrometría alfa estén formadas sobre un soporte especularmente pulido, ha podido ser resuelta cómodamente recurriendo a vidrios de reloj que ofrecen esta ventaja, además de la de su coste, frente al otro material de posible uso para este fin: el platino. Claro está que para medidas rutinarias y, sobre todo, cuantitativas, no cabe aplicar esta solución ya que los vidrios utilizados por nosotros resultan fuertemente atacados al evaporar el medio ClH 6N-FH 1N donde está disuelto el protactinio. Ahora bien, la utilización de teflón podía resolver esta dificultad siempre que fuera tolerable el error que en la medida global de actividad alfa debía introducir la falta de isotropía en la emisión de las partículas ocasionada por la superficie muy rugosa a estos efectos del teflón. Los ensayos descritos en 5.26, cuyos resultados se resumen en la Tabla 5-15, van encaminados a evaluar este error y a determinar la forma óptima del soporte; los datos de esta última tabla ponen suficientemente de manifiesto que el procedimiento mejor es la preparación

TABLA 5-15

LIMITE SUPERIOR DE LA DESVIACION TIPICA RELATIVA DE LA ACTIVIDAD
ESPECIFICA DEL PROTACTINIO-231 MEDIDA SOBRE VARIOS SOPORTES

| Tipo de soporte | Entre medidas | Preparacion muestra | Global |
|--------------------------------|------------------|------------------------|-----------|
| Cubeta 3 mm reborde. Baja est. | $\pm 4,5$ | $\pm 15,7$ | $\pm 7,1$ |
| " " " " Alta " | $\pm 1,5$ | $\pm 15,3$ | $\pm 6,8$ |
| " " " " Muest.cent. | $\pm 1,1$ | $\pm 18,0$ | $\pm 8,1$ |
| " 1 " " " " | $\pm 1,3$ | $\pm 11,1$ | $\pm 5,1$ |
| Planchetas planas | $\pm 1,2$ | $\pm 10,4$ | $\pm 4,6$ |

de fuentes por evaporación de una gota centrada en planchetas de teflón sin reborde alguno; en estas condiciones y empleando solución de trazador purificado por extracción, el error de la medida de la actividad se reduce al que cabe esperar debido al carácter estadístico de la desintegración radiactiva, mientras que el debido a la preparación de la muestra y, más en particular, a la anisotropía de la emisión de partículas alfa en estas condiciones, se reduce a valores aceptables. Por otro lado, no cabe atribuir esa falta de homogeneidad de las fuentes a errores en la medida del volumen ya que éste, como se indicó en 5.26., se determinó siempre por pesada, cuyo error queda por debajo del 0,1 por ciento en nuestras condiciones; no puede tampoco admitirse que la solución de partida no sea homogénea ya que la medida de su actividad gamma (Tablas 5-6 y 5-7), es decir, la aplicación de un método prácticamente insensible en nuestro caso a errores de preparación de las muestras, pone de manifiesto que las cinco puestas en juego son rigurosamente idénticas.

Como se ha señalado en 5.1, la obtención del resultado analítico requiere conocer la cantidad de elemento a analizar en el comparador irradiado conjuntamente, la actividad inducida de un isótopo de dicho ele-

mento en ambas muestras y los rendimientos, respectivamente, de recuperación de este isótopo; por consiguiente, el error relativo del resultado analítico dependerá del de estas magnitudes a través de la siguiente expresión (196):

$$\sigma^2(w) = \sigma^2(a) + \sigma^2(A_w) + \sigma^2(A_a) + \sigma^2(R_w) + \sigma^2(R_a) + \sigma^2(s_w) + \sigma^2(s_a).$$

donde, aparte de los errores relativos de los términos de la Ec. [1.1] figuran los de los rendimientos, R_w y R_a , correspondientes al tratamiento de la muestra problema y del comparador que, según el resumen de la Tabla 5-15, son del orden del 5 por ciento; si las demás fuentes de error se man tienen iguales o por debajo del 1 por ciento, a base de que las medidas de actividad se hagan con suficiente estadística, y las de volumen se hagan por pesada, el error del resultado analítico diferirá muy poco del 7 por ciento, resultado que estimamos aceptable.

C A P I T U L O VI

SELECCION Y PUESTA A PUNTO DEL PATRON

Desde un punto de vista exclusivamente teórico, es posible, en principio, obtener el resultado de un análisis por activación partiendo de datos absolutos que se refieren, unos, a las condiciones de irradiación, otros, a parámetros nucleares del material de partida y del resultante de la irradiación, interviniendo, finalmente, la actividad absoluta de éste; sin embargo, es mucho más conveniente, al igual que ocurre con otras técnicas analíticas, acudir a una determinación relativa, comparando la actividad obtenida a partir de la muestra problema con la de un patrón irradiado y procesado conjuntamente (Ec. [1.1.]). Trataremos aquí, por consiguiente, de los problemas que plantea dicho patrón en nuestro caso y cómo los hemos resuelto. Igualmente, comentaremos un problema subordinado a éste, como es la definición de la sensibilidad del método analítico y demostraremos que las definiciones de la misma más en boga no son plenamente satisfactorias, haciendo uso, en lugar de ellas, de otra propuesta más recientemente.

6.1. PROBLEMAS QUE PLANTEA EL PATRON

Idealmente, el patrón utilizado debe tener las mismas características físicas y químicas que el material a analizar (35); sin embargo, este requisito es difícil de satisfacer toda vez que la elevada sensibilidad del análisis por activación y su casi específica aplicación a la determinación de trazas, hace que en muchos casos sea imposible contar con muestras de materiales naturales cuyo contenido de trazas de elementos se haya podido establecer con suficiente exactitud mediante otras técnicas analíticas. Por esta razón se suelen emplear como patrones soluciones con una concentración bien conocida de elemento, incluso en estudios encaminados a de-

terminar la precisión y la exactitud de esta técnica analítica (200, 201), aunque es de esperar que en un futuro próximo esta situación mejore ya que el National Bureau of Standards tiene en marcha un programa de preparación de materiales patrón calificados para niveles del orden de la parte por millón, e, incluso, por mil millones (202); uno de los primeros pasos en este sentido es el estudio de la posibilidad de preparar y normalizar perlitas de resinas cambiadoras de ión como patrones de una gran variedad de elementos para el análisis por activación (203), determinándose la masa de elemento en cada perlita individual, cuya obtención por pesada directa no es posible, mediante una simple relación entre la densidad y el volumen de la perlita y la capacidad de la resina en función del número de equivalentes gramo de elemento y del de grupos activos en la misma.

6.11. Caso del análisis de torio mediante protactinio-233.

En el caso concreto de la determinación de torio por activación mediante protactinio-233, campo donde el número de referencias es comparativamente limitado, se han utilizado diferentes tipos de patrones, como resumimos a continuación:

a) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ sólido (39, 45, 49); tiene el inconveniente de que, a menos que se utilice una balanza con sensibilidad del orden del μg , hay que pesar cantidades de decenas de mg para evitar que el error de pesada sea elevado; este obliga a diluir mucho el patrón irradiado para que sean del mismo orden la medida de la actividad del patrón y del problema.

b) Soluciones de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (39, 51, 54); se suprime el inconveniente que se acaba de mencionar, pero se corre el riesgo de que la composición del disolvente cambie durante la irradiación por efectos radiolíticos, favoreciéndose la adsorción del protactinio-233 en las paredes del envase;

por otro lado, ni se conoce la química de las soluciones de este último elemento bajo radiación, ni parece fácil resolver el problema práctico de irradiar soluciones fluorhídricas, medio donde el protactinio es más estable y soluble, en recipientes que no se deterioren durante la irradiación y que, al mismo tiempo, sean herméticos, fácilmente manipulables, una vez irradiados, e inatacables por este ácido.

c) Depósitos de una sal de torio sobre un soporte adecuado por evaporación de una solución del elemento; se han empleado como soporte ampollas de cuarzo (40, 50), polvo de sílice (43), una lámina de plástico (11) o, finalmente, de aluminio (41, 44); todos ellos, salvo el plástico (plexiglás), son suficientemente resistentes a la radiación y, tanto el polvo de sílice como el aluminio, permiten que el tratamiento posterior del patrón sea fácilmente realizable, aunque el aluminio ofrece, desde nuestro punto de vista, ventajas que comentaremos a continuación.

d) Un material idéntico al que se va a analizar, al que se incorpora una cantidad conocida de torio previamente evaporada sobre una tira de papel (41); no parece ofrecer ninguna ventaja sobre el empleo de aluminio ya que la forma química en que se encuentra el torio en estas condiciones no tiene el menor parecido con la posible en el mineral (meteorito) donde, eventualmente, debe existir como compuesto refractario insoluble.

6.2. SENSIBILIDAD DEL METODO ANALITICO.

La actividad de protactinio-233 producida en la irradiación de torio con neutrones durante unas pocas horas t , viene dada por:

$$A \approx 2,022 \times 10^{-5} \cdot \phi \cdot w \cdot t \quad \left[\text{des. seg}^{-1} \right]$$

donde ϕ es el flujo en neutrones. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$ y w es el peso de torio.

Alcanzando un valor de $2,43 \times 10^{-4} \phi_w \text{ des. seg}^{-1}$, si la duración de la irradiación es de 12 horas.

Teniendo en cuenta la cadencia actual de funcionamiento del reactor JEN-1, resulta posible irradiar una muestra 12 horas diarias desde el martes de cada semana hasta el viernes, ambos inclusive, habiendo un intervalo de otras tantas horas entre las irradiaciones consecutivas, en que la actividad del protactinio-233 decae de acuerdo con su período de semidesintegración; si se deja, además, la muestra en reposo desde el sábado hasta el martes siguiente para que se extingan por sí solas las actividades de los núclidos formados conjuntamente de período corto, la actividad disponible dicho martes para empezar el tratamiento químico vendrá dada por (suponiendo que las irradiaciones se hacen de 9 de la mañana a 9 de la noche y que el tratamiento químico empieza a las 9 de la mañana):

$$A_T \approx 2,43 \times 10^{-4} \phi_w [\exp(-6,5\lambda) + \exp(-5,5\lambda) + \exp(4,5\lambda) + \exp(-3,5\lambda)]$$

siendo λ , la constante de desintegración del protactinio-233, igual a $2,53 \times 10^{-2} \text{ d}^{-1}$. Por consiguiente:

$$A_T \approx 8,57 \times 10^{-4} \phi_w [\text{des. seg}^{-1}]$$

Dando ahora a ϕ el valor 5×10^{11} , posible en los tubos verticales del reactor JEN-1, y suponiendo que la cantidad irradiada de torio es de 1 microgramo, se tiene:

$$A_T \approx 429 \text{ des. seg}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1}.$$

Si al final del proceso analítico se consigue recuperar esta actividad con un rendimiento del 80 por ciento en un volumen suficientemen-

te pequeño para que su medida se pueda hacer con un equipo cuya eficacia de detección es del orden del 30 por ciento, la actividad experimental será de aproximadamente 6.000 cuentas por minuto, valor que aunque adolece de muchos errores, constituye una primera evaluación de la sensibilidad de la determinación de torio por activación y que debe ser tenido en cuenta en la preparación del patrón.

6. 21. Definición y evaluación de la sensibilidad analítica.

En las condiciones más frecuentes de trabajo, la actividad de una muestra radiactiva viene dada por la diferencia entre las detectadas por el instrumento de medida en presencia de dicha muestra y en su ausencia (fondo); por consiguiente, la definición de la sensibilidad analítica debe contener criterios que eviten tanto el error de "primera especie" como el de segunda (204), es decir, tanto el riesgo de admitir la presencia del material productor de la señal detectada por el instrumento, cuando en realidad está ausente, como el riesgo contrario. Teniendo en cuenta implícitamente esta necesidad, se suele definir la sensibilidad de un método dado de análisis por activación, como la cantidad del elemento a analizar que es capaz de producir una señal n veces mayor que el fondo, variando más o menos arbitrariamente de unos autores a otros el valor asignado a n ; así, por ejemplo, Bowen y Gibbons (35) establecen que n sea igual a la unidad, en tanto que Travesí (2) postula que sea igual a 15 para que la medida de la actividad de la muestra pueda hacerse con un error máximo del 4,5 por ciento.

La arbitrariedad en la elección del valor de n lleva consigo una confusión resultante de asignar al concepto de sensibilidad contenidos diferentes, que sería mejor expresar con términos igualmente distintos que

tuvieran en cuenta los aspectos siguientes (205):

- a) La variación relativa de la respuesta instrumental ante un incremento de la masa del material que la produce.
- b) La cantidad mínima de material que puede detectarse con certidumbre.

Cabe aún añadir un tercer aspecto, que es la cantidad mínima de material que produce una respuesta con una precisión satisfactoria para la determinación cuantitativa.

Si se tiene en cuenta, además, la necesidad de quien obtiene datos experimentales de proceder con rigor al aceptarlos, rechazarlos o evaluar su calidad, se llega a la conclusión de que las distintas situaciones experimentales posibles quedan suficientemente definidas haciendo uso de los conceptos siguientes, capaces a su vez, de una justificación estadística y una expresión matemática (206):

- a) Nivel crítico o umbral de decisión: nivel mínimo que debe tener la respuesta instrumental neta para decidir que ha sido originada por la presencia del material capaz de producirla.
- b) Umbral de detección: nivel mínimo de material que se espera a priori que produzca una respuesta instrumental neta capaz de ser detectada.
- c) Umbral de determinación: nivel de la respuesta neta donde la precisión de la medida de su intensidad es satisfactoria para la determinación cuantitativa.

En la definición rigurosa de estos conceptos emplearemos los símbolos siguientes para los parámetros de interés de la respuesta instru-

mental:

| | <u>FONDO</u> | <u>RESPUESTA BRUTA</u> | <u>RESPUESTA NETA</u> |
|--|--------------|------------------------|--|
| Límite de la media o valor "verdadero" | μ_F | $\mu_F + N$ | μ_N |
| Valor observado | F | F + N | $N = (F + N) - F$ |
| Desviación típica | σ_F | $\sigma_{F + N}$ | $\sigma_N = (\sigma_F^2 + N + \sigma_F^2)^{1/2}$ |

El nivel crítico de aceptación o umbral de decisión resuelve el problema de decidir si una respuesta neta N observada corresponde a un valor verdadero tal que $\mu_N > 0$; la hipótesis nula en este caso es $\mu_N = 0$, de biéndose determinar por tanto, la región de aceptación de la misma en la función correspondiente de probabilidad, limitada, por definición, por el nivel crítico (204) que, en el caso de eventos al azar que siguen la distribución normal, viene dada por

$$L_c = \mu + \sigma u_{1-\alpha}$$

donde μ y σ son, respectivamente, la media y la desviación típica verdaderas de dicha distribución y $u_{1-\alpha}$ es la abscisa de la función integrada de la distribución normal unitaria, elegida de tal modo que la probabilidad de rechazar erróneamente la hipótesis nula es α ; teniendo en cuenta que en nuestro caso dicha hipótesis es que $\mu = 0$, queda:

$$L_c = \sigma_0 u_{1-\alpha}$$

siendo σ_0 la desviación típica de la respuesta neta verdadera cuando ésta es nula y α la probabilidad de que la observada sea mayor que cero en este caso; el valor de α , que debe elegirse de modo que sea suficientemente pe-

queño, entre 0,01 y 0,05, por ejemplo, es el nivel de significación del umbral de decisión así definido. En la Fig. 6-1 se representa gráficamente esta definición.

La determinación del umbral de detección representa el paso siguiente del "ensayo de hipótesis" (204); en efecto, una vez tomadas las precauciones necesarias para no cometer un error de primera especie, representadas por el nivel crítico, debe evitarse igualmente incurrir en el de segunda especie que, en nuestro caso, consistiría en admitir que $\mu_N = 0$ cuando, de hecho, existe una respuesta verdadera; según la técnica citada, se consigue esto definiendo la potencia del ensayo, es decir, la probabilidad de que una observación experimental sea mayor que el nivel crítico cuando la hipótesis nula es falsa ($\mu_N > 0$), aunque en nuestro caso es más conveniente definir un umbral de detección, L_D , tal que $L_D > L_C$ y que cumpla la condición

$$L_D = L_C + \sigma_D u_{1-\beta}$$

donde σ_D es la desviación típica de la distribución de las respuestas experimentales cuando $\mu_N = L_D$, y $u_{1-\beta}$ es la abscisa de la función integrada de la distribución normal unitaria, elegida de tal modo que la probabilidad de aceptar erróneamente la hipótesis nula $\mu_N = 0$ es β (Fig. 6-1); aunque en principio α podría ser igual a β , existen razones de tipo práctico que obligan en ocasiones a que β sea mayor que α .

En muchos casos se cuenta con un estimado \bar{N} de la respuesta neta, siendo necesario entonces establecer un intervalo de confianza fundado en dicho estimado, en el de la desviación típica calculado a partir de n observaciones y en el valor crítico de la distribución t de Student para

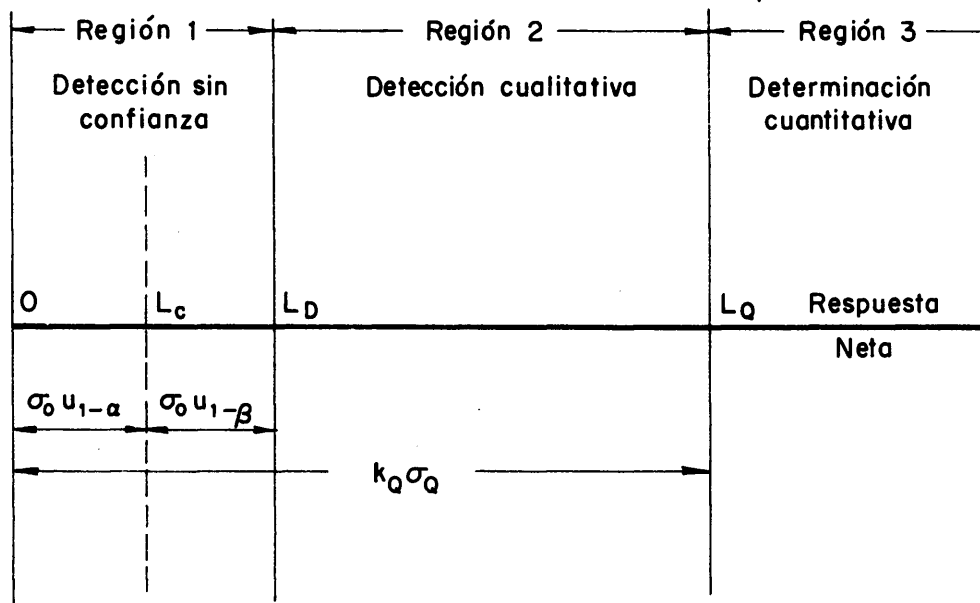
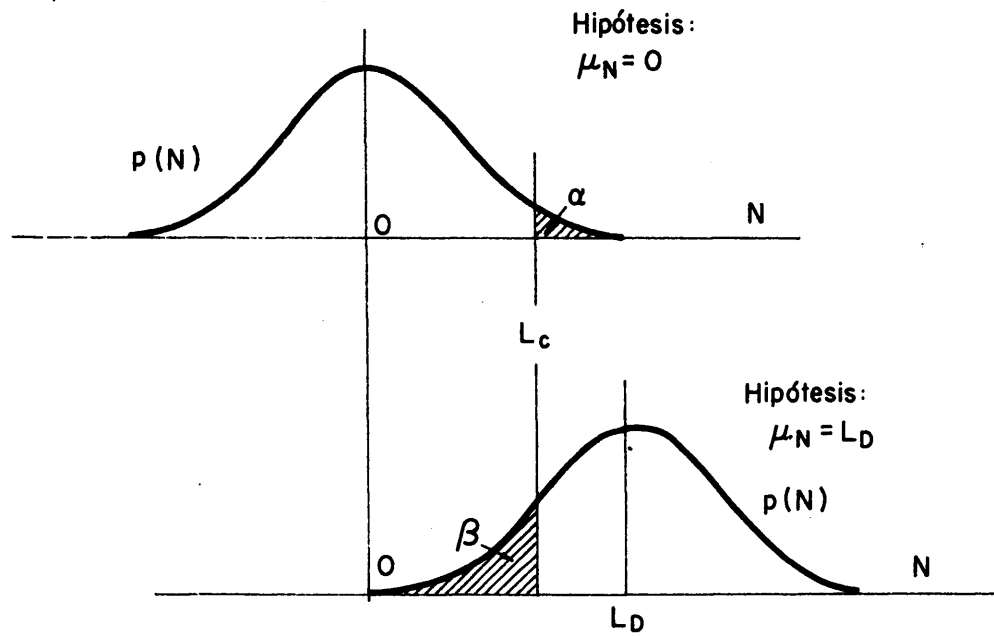


FIG. 6-1.- DEFINICION DE LOS UMBRALES DE DECISION, L_c , DE DETECCION, L_D , Y DE DETERMINACION, L_q .

$\underline{n}-1$ grados de libertad y el nivel γ de confianza (207), habiendo entonces una probabilidad $1-\gamma$ de que el intervalo así definido incluya la respuesta neta verdadera estimada por \underline{N} . Caben así las situaciones siguientes (206):

a) $\underline{N} > \underline{L}_0$; la decisión del experimentador debe ser que, en efecto, se ha detectado una respuesta real, correspondiéndole un intervalo de confianza con dos extremos dados por $\underline{N} \pm t_{\gamma} \cdot \underline{s} / \sqrt{\underline{n}}$, siendo \underline{s} el estimado de la desviación típica.

b) $\underline{N} < \underline{L}_0$; la decisión debe ser "respuesta no detectada", correspondiéndole un límite superior dado por $\underline{N} + t_{2\gamma} \cdot \underline{s} / \sqrt{\underline{n}}$.

Ahora bien, ni la decisión entre las alternativas "respuesta detectada" o "no detectada", fundada en \underline{L}_0 , ni un límite superior o un intervalo de confianza definidos como se acaba de decir, son satisfactorios desde el punto de vista del análisis cuantitativo, ya que se aspira en este caso a obtener un resultado razonablemente próximo al valor real; por consiguiente, es necesario establecer un umbral de determinación \underline{L}_Q que corresponda a una respuesta neta real μ_N y cuya desviación típica σ_0 sea una fracción suficientemente pequeña del valor real; es decir:

$$\underline{L}_Q = K_Q \sigma_Q$$

siendo $1/K_Q$ la desviación típica relativa requerida.

Las relaciones entre estos tres umbrales y su significado se reflejan en la Fig. 6-1, quedando totalmente determinados, como se ha visto, por los errores propios del proceso experimental, los riesgos α y β que cabe admitir y, finalmente, el valor máximo admisible de la desviación típica relativa. El nivel crítico \underline{L}_0 permite aceptar o rechazar un resultado ex-

perimental dudoso mientras que L_D y L_Q están íntimamente relacionados con las posibilidades del proceso instrumental.

Aplicación a las medidas de radiactividad: Aunque tanto la respuesta bruta como el fondo, que suelen obtenerse en forma digital ("cuentas"), están gobernadas por la distribución de Poisson, siguen de modo suficientemente aproximado la normal cuando es grande el número de cuentas acumulado; por consiguiente, la varianza de la respuesta neta viene dada por (205):

$$\sigma^2 = \sigma_F^2 + N + \sigma_F^2 = \mu_F + \mu_N + \frac{\mu_F}{n}$$

donde el tercer término del último miembro corresponde al caso en que el estimado F del fondo se haya obtenido a partir de n observaciones. Recordando, además, que σ_0^2 es la varianza de la respuesta cuando $\mu_N = 0$ y que σ_D^2 lo es cuando $\mu_N = L_D$, se tiene:

$$L_C = u_{1-\alpha} \left[\mu \left(1 + \frac{1}{n} \right) \right]^{1/2}$$

$$L_D = L_C + u_{1-\beta} \sigma_D = L_C + u_{1-\beta} (L_D + \sigma_0^2)^{1/2}$$

de las cuales cabe deducir que:

$$L_D = L_C + \frac{u_{1-\beta}^2}{2} \left[1 + \left(1 + \frac{4 L_C}{u_{1-\beta}^2} + \frac{4 L_C^2}{u_{1-\alpha}^2 u_{1-\beta}^2} \right)^{1/2} \right]$$

Por consiguiente, la determinación del nivel crítico o umbral de decisión, requiere conocer el estimado del valor verdadero y la desvia-

ción típica del fondo; si se hace una sola medida, $\sigma_F^2 = \mu_F$ y:

$$L_C = u_{1-\alpha} \sqrt{2\mu_F} = 2,33 \sqrt{\mu_F} \quad [6.1]$$

en el caso de que el nivel de significación sea del 5 por ciento; si se conoce bien el valor del fondo como consecuencia de un gran número de determinaciones efectuadas correctamente, puede admitirse que $\sigma_F^2 \approx 0$, resultando:

$$L_C; 1,64 \sqrt{\mu_F} \quad [6.2]$$

Por otro lado, si los niveles de significación de los umbrales de decisión y de detección son iguales, entonces $u_{1-\alpha} = u_{1-\beta} = u$, y:

$$L_D = u^2 + 2L_C = 2,71 + 4,66 \sqrt{\mu_F} \quad [6.3]$$

o bien:
$$L_D = 2,71 + 3,29 \sqrt{\mu_F} \quad [6.4]$$

según, como en el caso anterior, que se conozca el fondo a partir de una sola determinación o de varias.

Análogamente, el límite de determinación es, como se ha definido anteriormente:

$$L_Q = k_Q \sigma_Q = k_Q (L_Q + \sigma_o^2)^{1/2} = \frac{k_Q^2}{2} \left[1 + \left(1 + \frac{4\mu_F}{k_Q^2} \right)^{1/2} \right]$$

En este caso debe suponerse que el fondo se conoce suficientemente, ya que se trata de fijar un límite inferior para la región donde son posibles las determinaciones cuantitativas; por tanto $\sigma_o^2 = \mu_F$. Además, si se pretende que el error de la determinación sea aceptable, la desviación típica relativa cuando $\mu_N = L_Q$ no debe ser superior al 10 por ciento, resultando entonces que $k_Q = 10$ y así:

$$L_Q = 50 \left[1 + \left(1 + \frac{\mu_F}{25} \right)^{1/2} \right] \quad [6.5]$$

En cualquier caso, sin embargo, el valor numérico de los límites definidos debe venir expresado en unidades de la magnitud física de interés que, en el análisis por activación, es la masa. Ahora bien, la relación entre cualquiera de dichos límites y la masa m equivalente del elemento objeto del análisis, es inmediata:

$$L = Km$$

siendo K un factor de calibración que define la respuesta del detector empleado en función de la masa presente.

6. 3. PARTE EXPERIMENTAL.

6. 31. Metodología.

Se han empleado los materiales y equipos ya mencionados en capítulos precedentes, con la única novedad de la lámina de aluminio del 99,5 por ciento de pureza y 0,05 mm de espesor, utilizada como soporte en la preparación de los patrones.

Preparación del patrón.

Partiendo de una solución patrón[■] que contiene 100 μg de torio por ml en NO_3H 8N, se preparó otra diluyendo 1 ml de ésta hasta 25 ml con agua, resultando, pues, esta última contener 4 μg de torio por ml en NO_3H 0,32N.

A continuación se evaporaron porciones de 1 ml de esta solución sobre cubetas preparadas dando forma a pedazos de chapa de aluminio de 99,5 por ciento de pureza y de 0,05 mm de espesor y un diámetro de 40 mm con un peso cada una comprendido entre 170 y 200 mg. La evaporación se llevó a cabo cuidadosamente bajo lámpara de infrarrojo, comprobándose, mediante la adición de sodio-24 al líquido a evaporar, que podía llegarse a se-

■ Preparada por la Sección de Análisis Iónico de la Dirección de Química e Isótopos de la JEN.

- 170 -

quedad sin que se produjeran salpicaduras; con este fin, la evaporación se efectuó colocando las cubetas sobre papel de filtro; medida la actividad de éste al término de la operación, resultó ser nula.

Una vez seco el contenido de las cubetas, se doblaron cuidadosamente sus bordes hacia dentro hasta formar paquetes compactos de tamaño muy reducido. La irradiación neutrónica durante 22 horas de los patrones así preparados, puso de manifiesto que no era posible efectuar directamente la medida de la actividad inducida de protactinio-233 ya que incluso tres semanas después de la irradiación era importante la contribución de las impurezas paralelamente activadas del aluminio (Fig. 6-2). Por otro lado, el espectro gamma de muestras del mismo lote de aluminio irradiadas en las mismas condiciones pusieron de manifiesto que el contenido de torio en el metal no era apreciable.

Purificación por intercambio iónico.

Cuatro pedazos de chapa de aluminio de aproximadamente el mismo tamaño y peso que las empleadas para la preparación de los patrones, se atacaron separadamente en vasos de teflón con 10 ml de ClH 11,9N-FH 0,3N que se habían empleado previamente para enjuagar los viales de plástico donde se había medido con buena precisión la actividad de 1 ml de solución de trazador de protactinio-233, agregada también al medio de ataque para determinar el rendimiento de la purificación. Concluida la disolución, que fue muy rápida, se agregaron a cada vaso 3 ml de FH conc., dejándose las soluciones en reposo durante media hora; se añadió a continuación a cada muestra 10 g de BO_3H_3 , dejándose reposar nuevamente la mezcla durante 15 min. agitándola de vez en cuando. Finalmente se filtró el residuo de BO_3H_3 y se lavó con 4 porciones de 10 ml de ClH conc. que se unieron al filtrado, pasándose la solución resultante por una columna pequeña de resina Dowex 1 x 8 igual a la descrita en 3.51., siguiéndose el tratamiento descrito en ese lugar.

Terminada la operación, se determinó por pesada la cantidad reunida de cada fracción, se tomó una muestra también pesada de cada una de ellas, así como de la resina de la columna, después de secarla por succión de aire a través de la columna y de homogeneizarla, midiéndose su actividad en las mismas condiciones en que inicialmente se determinó la de la cantidad de trazador añadida al principio del proceso. Se comprobó así que la actividad de todos los efluentes era nula, salvo el de composición ClH 11,8N - FH 0,3N; también era nula la de la resina y la residual en los vasos donde se había efectuado el ataque y en el filtro conteniendo el ácido bórico. Los resultados referentes al rendimiento de recuperación del protactinio se recogen en la Tabla 6.1.

Purificación por extracción.

La experiencia anterior se repitió, si bien los resultados de las operaciones de disolución y eliminación de iones fluoruro se recogieron en embudos de decantación, aplicándose el siguiente procedimiento de separación y purificación del protactinio (cf. 4.33).

- a) Extracción con 25 ml de DIBC equilibrada con ClH 12N.

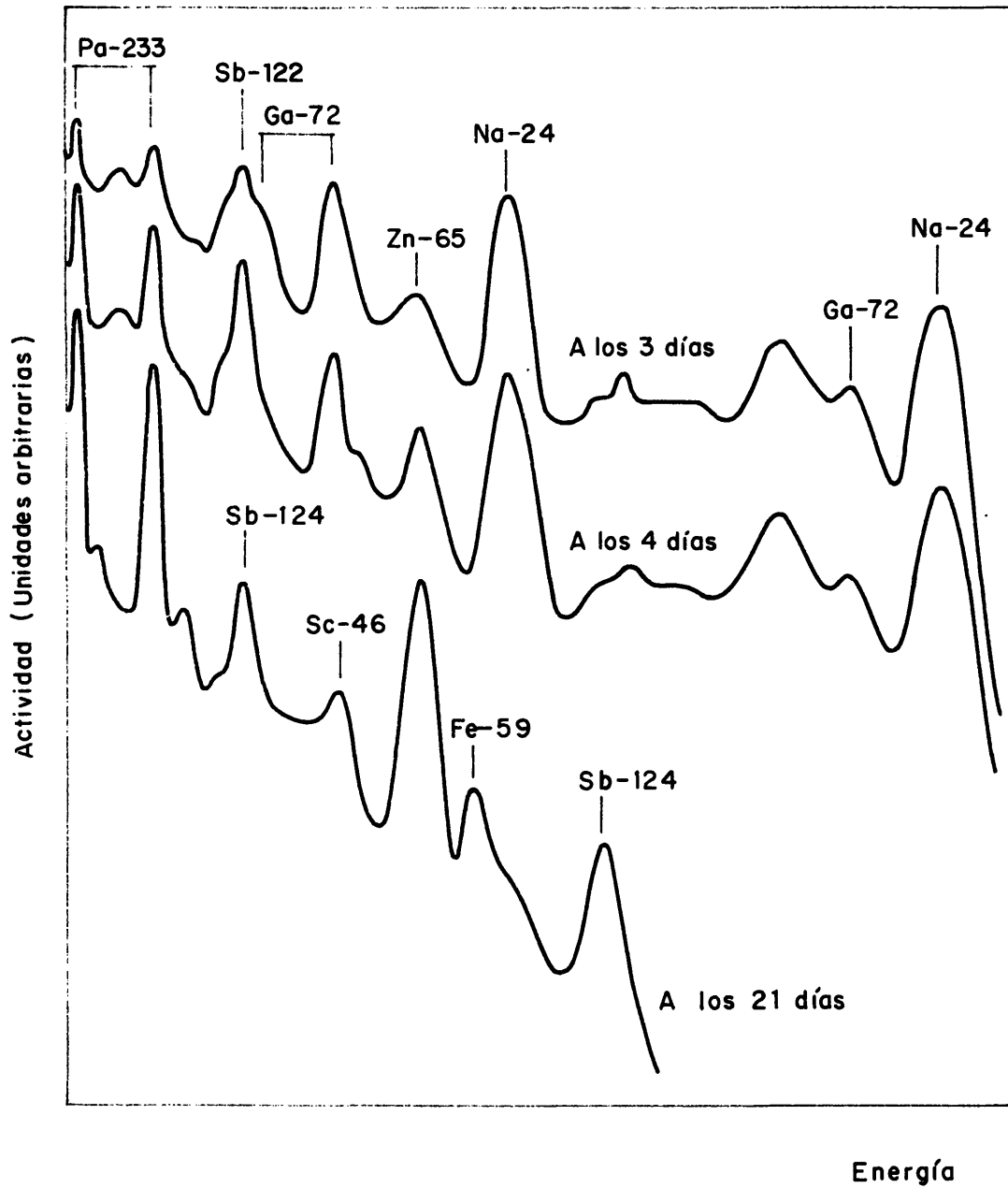


FIG. 6-2. - EVOLUCION DEL ESPECTRO DE LA RADIACION GAMMA DEL PATRON DESPUES DE SU IRRADIACION EN EL REACTOR.

TABLA 6-1

RECUPERACION DE PROTACTINIO EN PRESENCIA DE ALUMINIO POR INTERCAMBIO IONICO.

| Muestra | Actividad añadida cpm [⊛] | Actividad recuperada cpm [⊛] | Rendimiento % |
|---------|--|---|------------------|
| 1 | 58.509 | 58.050 | 99,2 |
| 2 | 54.910 | 52.775 | 96,1 |
| 3 | 62.321 | 61.076 | 98,0 |
| 4 | 60.915 | 57.354 | 94,1 |

⊛ cpm: cuentas.min⁻¹.

- b) Lavado de la fase orgánica con 50 ml de ClH 12N.
- c) Reextracción con 10 ml de ClH 8N - FH 3N
- d) Lavado de la fase acuosa resultante con 20 ml de MIBC-xileno (1:1)
- e) Lavado de la fase acuosa con 20 ml de xileno.
- f) Adición de 6 g de BO₃H₃, filtrado y lavado del residuo dos veces con 5 ml de ClH 6N.
- g) Extracción con 10 ml de DIBC de la fase acuosa resultante de mezclar el filtrado y los líquidos de lavado.
- h) Lavado de la fase orgánica con ClH 7N.
- i) Reextracción con 10 ml de ClH 6N-FH 1N.

Mediante medidas cualitativas de actividad se comprobó que el comportamiento del protactinio era el que cabía esperar y que la actividad de las fases supuestas estériles era, en efecto, nula. En la Tabla 6-2 se recogen los resultados referentes al rendimiento de recuperación del protactinio-233.

Se repitió el mismo proceso, si bien empleando patrones irradiados en el reactor y añadiendo en el momento del ataque una cantidad de trazador de protactinio-231 determinada por pesada, cuya actividad específica se obtuvo evaporando sobre planchetas planas de teflón, cantidades igualmente conocidas del mismo y midiendo luego su actividad alfa; pudo así calcularse la actividad de trazador incorporada en el proceso e indicada en la Tabla 6-3.

TABLA 6-2

RECUPERACION DEL PROTACTINIO EN PRESENCIA DE ALUMINIO POR EXTRACCION.

| Muestra | Actividad añadida cpm [⊗] | Actividad recuperada cpm [⊗] | Rendimiento % |
|---------|--|---|------------------|
| 1 | 55.515 | 50.130 | 90,3 |
| 2 | 56.465 | 50.931 | 90,2 |
| 3 | 56.970 | 51.102 | 89,7 |
| 4 | 61.576 | 56.773 | 92,2 |

⊗ cpm: cuentas.min⁻¹.

TABLA 6-3

ACTIVIDAD DE PROTACTINIO-231 AÑADIDA EN EL TRATAMIENTO DE PATRONES
IRRADIADOS POR EXTRACCION

| Actividad específica del trazador | | | | Actividad añadida a los patrones | | |
|-----------------------------------|---|-----------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| Muestra | Act.neta [⊗] cpm [⊗] | Peso traz. g | Act.esp. cpm [⊗] /g | Muestra | Peso traz. g | Act.total cpm [⊗] |
| T-1 | 4366 | 0,5987 | 7292 | 1 | 0,6205 | 4350 |
| T-2 | 3811 | 0,5762 | 6614 | 2 | 0,5880 | 4122 |
| T-3 | 4127 | 0,5794 | 7123 | 3 | 0,5878 | 4120 |
| | | Media: | 7010 | 4 | 0,6066 | 4252 |
| | | | ===== | 5 | 0,5994 | 4202 |

⊗ Media de tres determinaciones.

⊗ cpm: cuentas.min⁻¹.

La composición de las fases estériles de mayor interés obtenidas durante el tratamiento de los patrones se recopila en la Fig. 6-3. Por otro lado, al final del mismo se determinó el peso total de la fase acuosa que contenía el protactinio de cada muestra y se obtuvieron su actividad total y su espectro gamma; se prepararon igualmente muestras idénticas a las del trazador de protactinio-231, midiéndose su actividad alfa.

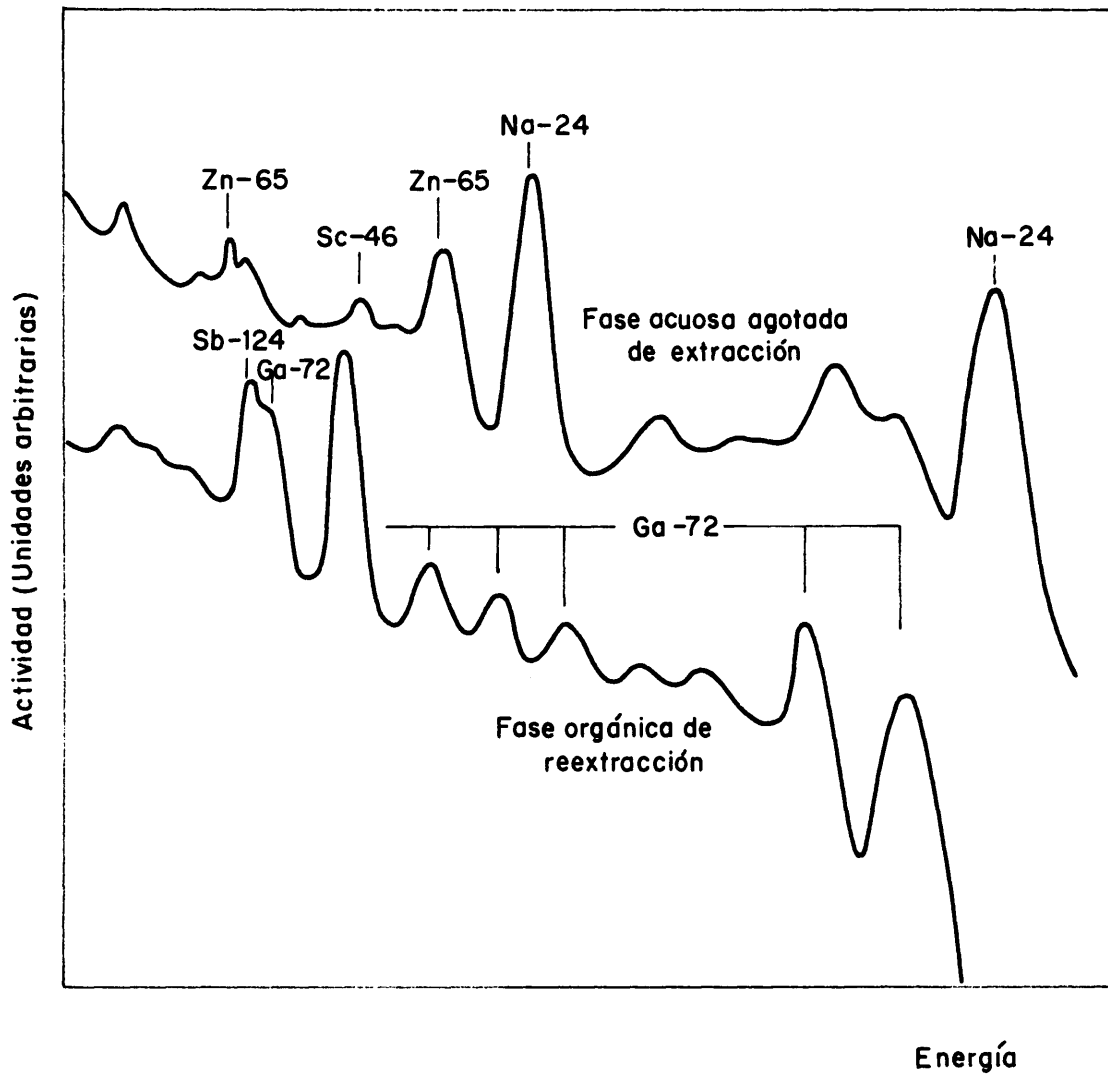


FIG.6-3.- ESPECTRO DE LA RADIACION GAMMA DE ALGUNAS FASES RESIDUALES DE LA PURIFICACION DEL PATRON POR EXTRACCION.

Así se pudo calcular el rendimiento de la recuperación de protactinio y corregir en este sentido la actividad del isótopo de masa 233; los resultados correspondientes se recogen en la Tabla 6-4, donde se introduce también la corrección debida a la contribución de la actividad gamma del trazador de protactinio-231 (cf. 5.25); se indica igualmente en dicha Tabla el factor de calibración, es decir, la actividad total de protactinio-233 medible por microgramo de torio; las medidas se efectuaron 13 días después del término de la irradiación, que, a su vez, se había prolongado durante 11 horas. Por otro lado, los espectros gamma de las muestras demostraron que el protactinio-233 era puro. Finalmente, la desviación típica relativa del cociente entre la actividad específica alfa y la gamma es sólo del 2,7 por ciento.

6. 32. Evaluación de los umbrales de decisión, detección y determinación.

La aplicación de las expresiones [6.1] a [6.5] permite evaluar los umbrales de decisión, detección y determinación aplicables a este caso particular, tanto en la medida de la actividad alfa como de la gamma, recogiendo los resultados en la Tabla 6-5.

TABLA 6-4

ACTIVIDAD DE PROTACTINIO-233 RECUPERADA DE LOS PATRONES DE TORIO IRRADIADOS

| Muestra | Act. α total cpm* | Rendto. % | Actividad gamma (cpm) | | |
|---------|--------------------------------|--------------|-----------------------|----------------|-----------------|
| | | | Recup. | Correg. Pa-231 | Correg. Rendto. |
| 1 | 3792 | 87,2 | 3444 | 3064 | 3514 |
| 2 | 3689 | 89,5 | 3257 | 2888 | 3227 |
| 3 | 3521 | 85,5 | 3160 | 2808 | 3284 |
| 4 | 3539 | 83,2 | 3305 | 2951 | 3547 |
| 5 | 3628 | 86,3 | 3223 | 2960 | 3430 |

Valor medio de la actividad gamma total corregida: 3.400 cpm*.

Desviación típica (s); absoluta: ± 140 cpm*

relativa: $\pm 4,12$ %

Factor de calibración: 850 cpm.ug⁻¹(Th).

* cpm: cuentas.min⁻¹.

TABLA 6-5

UMBRALES DE DECISION, DETECCION Y DETERMINACION

| Operación lógica | Actividad alfa fondo = 18 cpm* | Actividad gamma fondo = 335 cpm |
|------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Decisión | 10 cpm | 43 cpm |
| Detección | 17 " | 63 " |
| Determinación | 93 " | 240 " |

* cpm: cuentas.min⁻¹.

6. 4. DISCUSION

6. 41. Selección del patrón.

Toda vez que el objeto de nuestra labor es la determinación de torio en minerales, parece que el patrón más idóneo sería un mineral con un contenido adecuadamente establecido de este elemento y, preferiblemente, de la misma naturaleza que el analizado. Ahora bien, aunque se dispone de datos acerca del contenido de torio en patrones de minerales de uranio de que podemos disponer (2), estimamos que no es prudente aplicarlos como patrones de torio; ya que la diferencia entre los resultados obtenidos por activación neutrónica y por espectrofotometría* es significativa, como puede comprobarse en la Tabla 6-6.

Cabría hacer uso de rocas patrón, como el granito G-1 o la diabasa W-1 del U.S. Geological Survey, pero su naturaleza es muy distinta de la de los minerales recogidos en la Tabla 6-6 y, además, aunque el

* Los datos espectrofotométricos se deben a D.J. Gómez-Pantoja, de la Sección de Análisis Iónico, de la Dirección de Química e Isótopos de la JEN.

TABLA 6-6

CONTENIDO DE TORIO EN MINERALES PATRON DE URANIO

| Mineral | Por activacion ppm | Por colorimetria ppm |
|---------|-----------------------|-------------------------|
| OIEA-1 | 8,8 \pm 0,5 | 9,0 \pm 0,5 |
| OIEA-2 | 7,9 \pm 0,4 | 10,5 \pm 0,2 |
| OIEA-3 | 3,5 \pm 0,3 | 5,1 \pm 0,2 |
| OIEA-4 | 4,1 \pm 0,3 | 7,4 \pm 0,3 |
| M-28 | 9,3 \pm 0,4 | 11,0 \pm 0,1 |

contenido de torio determinado por Travesí (2) coincide muy satisfactoriamente con el recomendado, el determinado por otros autores es sensiblemente inferior (43) o superior (44).

Por estas razones y las indicadas en 6.11, hemos seleccionado como patrón un depósito de torio obtenido por evaporación sobre una cubeta de aluminio de peso mínimo, siguiendo el procedimiento descrito en 6.31, ya que parece ofrecer las siguientes ventajas:

a) La preparación es fácil, partiendo de una solución de torio convenientemente valorada; no hay riesgo alguno de pérdidas por volatilización ya que el torio no da compuestos de estas características en estas condiciones; no caben otras pérdidas que las mecánicas por salpicadura, pero se pueden eliminar impidiendo que el líquido llegue a hervir.

b) Se puede modificar a voluntad la cantidad depositada de torio diluyendo para ello la solución patrón dentro de límites donde el error debido a la dilución debe ser despreciable.

c) La puesta en solución del patrón irradiado y su tratamiento posterior es fácil.

d) El patrón, una vez empaquetado y comprimido, tiene un tamaño

tal que se puede poner muy cerca de la muestra problema, con lo cual se suprimen prácticamente las correcciones por los diferentes flujos neutrónicos recibidos por ambas muestras.

Aunque subsiste el inconveniente de que la forma química del torio en el patrón y en el problema es distinta, siendo también diferente la composición de las soluciones resultantes de su ataque, su importancia es más aparente que real, si se cumplen las condiciones siguientes. En primer lugar, es necesario que la puesta del protactinio en solución sea total, tanto a partir del mineral problema como del patrón; evidentemente, esto es más difícil de conseguir en el caso del mineral, pero la dificultad no es insuperable, como hemos demostrado en el Capítulo II; por otro lado, es necesario que el protactinio se encuentre en ambas soluciones bajo la misma forma química, para lo cual basta que el medio sea ácido y contenga una concentración moderada de FH (20).

6. 42. Preparación y purificación del patrón.

La disolución total del patrón en un medio donde la concentración de FH es muy baja no es necesariamente indicio de que el protactinio-233 se encuentre en el líquido bajo una forma no hidrolizada y resistente a la adsorción; por un lado, la concentración de FH libre se reduce mucho, o llega a anularse, por la gran afinidad del ión fluoruro para formar complejos con el aluminio, presente en una concentración comparativamente elevada desde este punto de vista; por otro lado, la acción complejante del ión cloruro sobre el protactinio es poco intensa y se manifiesta lentamente; de ahí la necesidad de que, una vez concluida la disolución del patrón, se añada FH en exceso, cuya eliminación posterior es inmediata mediante BO_3H_3 , sin que quepa esperar que se produzcan pérdidas importantes de protactinio

por adsorción en el resto sólido de BO_3H_3 (cf. 4.32). Ahora bien, aunque la purificación del protactinio-233 es muy satisfactoria por intercambio iónico, tanto desde el punto de vista de la pureza del producto final como del de la recuperación (Tabla 6-1), el volumen de la solución final es considerable y la operación es comparativamente larga; por estas razones, se prefirió estudiar con mayor detalle la purificación por extracción, que ofrece adicionalmente la ventaja de que al final del proceso el protactinio puede encontrarse disuelto en un volumen de, como máximo, 10 ml.

Se pudo así comprobar que el rendimiento de la recuperación por extracción es muy satisfactorio, tanto cuando se parte de un sistema sintético (Tabla 6-2) como de patrones reales irradiados (Tabla 6-4), sin que la utilización de protactinio-231 como trazador para este fin contribuya a empeorar la calidad de los resultados; a su vez, el hecho de que la relación entre la actividad alfa, debida exclusivamente al protactinio-231, y la gamma, debida principalmente al protactinio-233, de las distintas muestras manejadas, presente una desviación típica relativa de sólo el 2,7 por ciento indica que ambos isótopos se comportan constantemente igual a lo largo del proceso de purificación.

Igualmente, el comportamiento de las impurezas del aluminio más notorias en los espectros gamma de la Fig. 6-3 es idéntico al que tendrían en un sistema de extracción fundado en el empleo de la diisopropilcetona (177).

6. 43. Umbrales analíticos.

Ahora bien, los datos de la Tabla 6-4 demuestran que la actividad del trazador de protactinio-231 añadida es excesiva con vistas a la ca-

lidad de su medida final; toda vez que el peso de solución pura evaporado es de aproximadamente 0,6 g para preparar las fuentes para la medida de su actividad alfa, y que el peso de dicha solución es de 9 gramos como máximo, la actividad de protactinio-231 añadida como trazador al principio del proceso no debe ser superior a 2.000 cuentas por minuto, considerando un rendimiento del orden del 80 por ciento. La reducción de la cantidad de trazador a un mínimo aceptable tiene importancia porque él mismo es un emisor gamma que interfiere en la medida de la actividad del protactinio-233, debiendo ser restada de la de éste su contribución. Por otro lado, la combinación de los valores dados en la Tabla 6-5 para los umbrales analíticos, expresados en cuentas netas por minuto, con el factor de calibración indicado en la Tabla 6-4, conduce a los valores ponderales de la Tabla 6-7

6. 44. Evaluación y limitación de errores.

Ahora bien, debe tenerse en cuenta que tanto el fenómeno de la desintegración radiactiva como su manifestación experimental de interés para nosotros, la velocidad de recuento en un instrumento de lectura digital de medidas de actividad, siguen la distribución de Poisson (196), aunque, como se ha dicho, puede aceptarse que siguen la normal cuando el número total de cuentas acumulado en una medida particular es mayor que 100.

TABLA 6-7

VALORES PONDERALES DE LOS UMBRALES ANALITICOS

| Operación lógica | Para 11 horas de irradiación | Para 55 horas de irradiación |
|------------------|------------------------------|------------------------------|
| Decisión | 0,05 µg de Th | 0,01 µg de Th |
| Detección | 0,07 " " " | 0,02 " " " |
| Determinación | 0,28 " " " | 0,06 " " " |

Esto significa que la media verdadera o valor más probable y la desviación típica están relacionadas entre sí, a diferencia de lo que ocurre cuando el proceso sigue la distribución normal; en consecuencia la precisión de la medida depende directamente del número total acumulado de cuentas, de tal modo que, su \underline{u} es la velocidad verdadera de recuento y \underline{t} el tiempo dedicado a la medida, se verifica que la desviación típica del número total acumulado de cuentas es:

$$\sigma = \pm (\underline{u}t)^{1/2}$$

Igualmente, si \underline{X} es el número total de cuentas acumulado en una medida real durante un tiempo \underline{T} , el estimado del error es $\pm u X^{1/2}/T$, expresión que da los "límites de confianza" del error, caracterizados por un "nivel de confianza" \underline{P} que es función de \underline{u} y es igual a la probabilidad de que el error verdadero esté entre los límites indicados; el nivel de confianza elegido comúnmente es del 95 por ciento, en cuyo caso $\underline{u} = 1,960$.

Debe tenerse en cuenta, por otro lado, que cuando la estimación del valor verdadero de la velocidad de recuento o de alguna otra magnitud relacionada con ella, se obtiene a partir de \underline{n} medidas experimentales, el valor estimado de la desviación típica se deduce de la aplicación de la distribución normal, es decir:

$$s = \pm \sqrt{\frac{(\underline{x}_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

donde \underline{x}_i es el resultado de cada determinación individual de la magnitud en cuestión y \bar{x} la media aritmética de todos ellos; en este caso los límites de confianza vienen dados por $\pm t_\alpha s/n^{1/2}$, correspondiendo los valores de \underline{t}_α a los de la distribución de Student para un nivel de significación α ;

se suele elegir este último del 5 por ciento, correspondiendo a t_{α} el valor numérico de 1,96; a diferencia del caso anterior, los límites dependen no sólo de t_{α} , sino además del número n de determinaciones.

La desviación típica de la actividad neta viene dada por

$$\sigma_N = \pm (\sigma_{F+N}^2 + \sigma_F^2)^{1/2}$$

utilizando los símbolos introducidos en 6.21. La correspondiente a la actividad neta deducida de una sola medida de la muestra y del fondo es:

$$\sigma_N = \pm \left[\frac{(F+N)t_{F+N}}{t_{F+N}^2} + \frac{Ft_F}{t_F^2} \right]^{1/2} = \pm \left[\frac{F+N}{t_{F+N}} + \frac{F}{t_F} \right]^{1/2}$$

siendo t los tiempos dedicados a la medida en cada caso. Ahora bien, siempre se cumple que $F+N = kF + F = F(k+1)$; por otro lado, si en ambas medidas se acumula un número T igual de cuentas, se cumple que $t_{F+N} = t_F/(k+1)$.

Teniendo en cuenta esto en la ecuación anterior, resulta:

$$\sigma_N = \pm \left[\frac{F}{t_F} (\sqrt{k+1}^2 + 1) \right]^{1/2}$$

A su vez, el valor relativo de σ_N es:

$$\sigma_N(\text{rel}) = \pm \frac{1}{N} \left[\frac{F}{t_F} (\sqrt{k+1}^2 + 1) \right]^{1/2}$$

Si se tiene ahora en cuenta que $N = kF$ y que T , el número total de cuentas acumulado en la medida de la actividad del fondo y de la muestra, es igual a $F t_F$, resulta:

$$\sigma_N(\text{rel}) = \pm \sqrt{\frac{1}{T} \left[1 + 2 \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{k^2} \right) \right]}$$

expresión que permite determinar el número de cuentas que hay que acumular para tener una desviación típica dada en el umbral de determinación:

$$T = \frac{1}{|\sigma_N(\text{rel})|^2} \left[1 + 2 \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{k^2} \right) \right]$$

resultando en nuestro caso que:

$$T = \frac{7,64}{|\sigma_N(\text{rel})|^2}$$

puesto que $k = L_Q/F = 0,72$

En la Tabla 6-8 se recogen el valor de T y los de los tiempos correspondientes de recuento de la muestra y del fondo para distintos valores de la desviación típica relativa, apreciándose en ella, por un lado, la influencia que ejerce el tiempo de recuento en el error y, por otro, que si se pretende limitar éste, dentro del nivel de confianza del 95 por ciento, a un valor relativo no superior al 6 por ciento, es necesario medir la actividad de la muestra durante, por lo menos, 15 minutos, si su contenido de torio corresponde al umbral de detección. Igualmente, si se rebasa ampliamente esta definición del umbral, de tal modo que sea $15 F(2)$, para que el error (1,96σ) sea igual al 4,5 por ciento, hay que acumular 2160 cuentas en 7 minutos para el fondo y en 4 minutos para la muestra. No parece, por tanto, que la ventaja obtenida en ahorro de tiempo de medida ni en precisión, compense el sacrificio de limitar el umbral inferior de aplicación del método al análisis cuantitativo a un nivel 20 veces superior al definido por nosotros.

TABLA 6-8

NUMERO TOTAL DE CUENTAS Y TIEMPOS DE RECUESTO DE LA MUESTRA Y DEL FONDO PARA DISTINTAS DESVIACIONES TIPICAS RELATIVAS EN EL UMBRAL DE DETERMINACION

| Desviación típica relativa. | Número total de cuentas. | Tiempos de recuento (min.) | |
|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------|
| | | Fondo | Muestra |
| 0,01 | 76.400 | 228 | 133 |
| 0,02 | 19.100 | 57 | 33 |
| 0,03 | 8.488 | 25 | 15 |
| 0,04 | 4.775 | 14 | 8 |
| 0,05 | 3.056 | 9 | 5 |
| 0,06 | 2.122 | 6 | 4 |
| 0,07 | 1.559 | 5 | 3 |
| 0,08 | 1.194 | 4 | 2 |
| 0,09 | 943 | 2,8 | 1,6 |
| 0,10 | 764 | 2,3 | 1,3 |

C A P I T U L O VII

APLICACION AL ANALISIS DE MINERALES

Con objeto de evaluar el interés práctico de las técnicas estudiadas según se ha descrito en los capítulos precedentes, se han aplicado a tres minerales patrón de uranio, preparados por la División de Química Analítica de la Junta de Energía Nuclear para el Organismo internacional de Energía Atómica, y a una roca patrón, el granito G-1, preparado por el U.S. Geological Survey.

7. 1. METODOLOGIA.

Además de los dos minerales patrón de uranio mencionados en 2. 42., se ha utilizado el OIEA-2, cuyas características son las siguientes:

Contenido de uranio: 0,482 %, como U_3O_8

Otros componentes (análisis espectrográfico):

| | | | | | | | |
|-----------|-------|---|-----------|---------|---|----------|--------|
| Al_2O_3 | 6,4 % | ; | Ga_2O_3 | 0,002 % | ; | PbO | 0,02 % |
| B_2O_3 | 0,04% | ; | K_2O | 1,1 % | ; | SiO_2 | 85,0 % |
| BaO | 0,03% | ; | Li O | 0,006 % | ; | SrO | 0,04 % |
| CaO | 0,06% | ; | MgO | 0,39 % | ; | TiO_2 | 0,5 % |
| Cr_2O_3 | 0,01% | ; | MnO | 0,03 % | ; | V_2O_5 | 0,03 % |
| CuO | 0,04% | ; | Na_2O | 0,1 % | ; | P_2O_5 | 0,7 % |
| Fe_2O_3 | 3,6 % | ; | NiO | 0,002% | ; | | |

Especies mineralógicas caracterizadas: cuarzo, arcillas procedentes de feldspatos alterados, teñidos a veces por óxidos de hierro, limonita, magnetita limonitizada, biotita.

Minerales primarios accesorios: circón, apatito, calcita.

Mineralización: torbernita.

Los reactivos y equipos empleados han sido los descritos en los capítulos anteriores.

7. 11. Preparación de muestras para su irradiación en el reactor.

Las muestras, tanto de los minerales como de los patrones analíticos, se han colocado en viales de poliestireno lavados previamente con agua desionizada. escurridos, secados luego someramente con papel de filtro, y, finalmente, en desecador sobre CaCl_2 .

En el caso de los minerales patrón de uranio se han tomado muestras de aproximadamente 1 g, determinándose su peso hasta 0,1 mg. De la roca G-1 se han tomado muestras del orden de 0,2 g.

Los patrones analíticos, preparados según se indica en 6.31, se han irradiado colocándolos en viales independientes en el caso de los análisis de los minerales patrón de uranio, ya que las muestras tomadas de éstos ocupaban la casi totalidad del volumen útil del vial. Toda vez que el volumen de las muestras de la roca G-1 era considerablemente menor, cada patrón analítico se ha irradiado con su muestra en un sólo vial, intercalando entre ambos un separador de papel de filtro.

De cada material se han irradiado 8 muestras, colocándose en grupos de 4, intercaladas con los patrones analíticos respectivos, en recipientes de polietileno aceptables para el soporte de irradiación de los tubos verticales del reactor JEN-1.

A los viales que contenían muestras problema se les han adosado dos pedazos, uno en la tapa y otro en la base, de una lámina de aleación

de aluminio con el 5% de cobalto, para ser usados como monitores del flujo neutrónico. Cuando los viales sólo contenían el patrón analítico, se ha empleado un monitor pegado a su fondo y contiguo, por tanto, al patrón.

Todas las muestras se han irradiado dos días, equivalentes a 22 horas de funcionamiento del reactor. El tratamiento químico se ha iniciado después de un tiempo variable, comprendido entre 3 y 10 días, del término de la irradiación.

7. 12. Tratamiento de las muestras, de los patrones analíticos y de los monitores.

Muestras problema.

La puesta en solución se ha efectuado mediante el método con $\text{NO}_3\text{H-FH}$ descrito en 2.42, si bien añadiendo al principio un volumen perfectamente determinado por pesada de trazador de protactinio-231, purificado a lo sumo dos semanas antes de su empleo y cuya actividad específica se determinó cada vez midiendo la actividad alfa de alicuotas de la misma solución evaporadas sobre planchetas de teflón dotadas de un reborde de barniz ZAPON.

En los casos en que la solución final del ataque ha sido $\text{ClH } 12\text{N-FH } 0,03\text{N}$ (Minerales OIEA-1 y OIEA-2 y roca G-1), se ha vertido directamente sobre una columna grande de plástico cargada con resina aniónica, según se indica en 3.51, aplicándose el método de separación y purificación del protactinio descrito en 3.53. En el caso del mineral OIEA-4, en que la solución final es aproximadamente $\text{ClH } 11\text{N-FH } 1\text{N}$, esta etapa ha ido precedida de la supresión de los iones fluoruro por tratamiento con BO_3H_3 , filtrándose el exceso de éste y lavando el residuo con 15 ml de ClH conc. , que se han añadido al resto de la solución antes de verterla en la columna.

El efluente final de este proceso, en medio ClH 11,8N-FH 0,3N se ha sometido a una última purificación por extracción, según se indica en 4.33 (esquema e).

Se ha determinado luego la actividad gamma de la solución final resultante (ClH 6N-FH 1N), contenida en un frasco de plástico, colocándolo directamente sobre el cristal detector de Na(Tl)I del equipo de medida. Se ha tomado después un alicuota pesada de esta solución y, después de evaporarla sobre una plancheta de teflón, se ha medido su actividad alfa en las mismas condiciones que en el caso del trazador al principio del proceso.

Patrones analíticos.

Una vez irradiados, se han sometido al tratamiento descrito en 6.31 (Purificación por extracción), determinándose al final su actividad gamma y alfa, según se ha indicado para el caso de las muestras problema.

Monitores.

Después de despegarlos de los viales irradiados, se han mantenido sumergidos individualmente en xileno durante un cuarto de hora para eliminar los restos de adhesivo; una vez secados y frotados con papel de filtro, se han tratado con una mezcla decapante ($\text{NO}_3\text{H-FH}$), se han lavado con agua, luego con acetona y, después de mantenerlos entre papel de filtro unos minutos, se han pesado, midiéndose finalmente su actividad total y calculándose la específica correspondiente.

7. 13. Cálculos

Se ha aplicado la Ec. [1.1] con la única salvedad de considerar que son iguales a la unidad los factores de corrección por la desintegración de los núclidos cuya actividad se mide; toda vez que éstos son

protactinio-231 y -233 y cobalto-60, las razones son obvias.

La corrección por la falta de homogeneidad del flujo neutrónico, caracterizada por la actividad específica de los monitores, se ha determinado del modo siguiente:

a) En las muestras irradiadas con dos monitores, se ha supuesto que el flujo medio era el representado por la media de las actividades específicas de ambos; en el caso de los patrones analíticos, se ha supuesto que el flujo venía indicado por la actividad específica de su correspondiente monitor individual.

b) Se ha determinado la media de todos esos valores para cada serie; el cociente de dicha media por cada valor individual ha proporcionado el factor correspondiente de corrección.

El rendimiento logrado en la recuperación del protactinio-233 a partir de cada muestra, problema o patrón, se ha determinado por el cociente de la actividad alfa total de la solución, final y la añadida al principio del tratamiento. Para ello, antes de iniciar el de cada serie se ha medido la actividad específica de la solución de trazador; su producto por el peso de dicha solución añadido a cada muestra, ha dado la actividad alfa total inicial; por otro lado, la determinación de la actividad específica alfa de la solución final obtenida del mismo modo, ha permitido obtener el correspondiente valor global al multiplicarlo por el peso de esta solución.

Aunque en las condiciones de medida que hemos normalizado, la contribución de la actividad gamma del trazador de protactinio-231 es igual a un 10 por ciento de la actividad medida con el detector de partículas alfa, se ha determinado para cada serie de análisis el valor efectivo de

dicha contribución, comprobándose que, en efecto, difiere muy poco del valor indicado.

Finalmente, los resultados analíticos se han obtenido comparando las actividades gamma totalmente corregidas de cada muestra analítica con la de su patrón correspondiente.

7. 2. RESULTADOS.

Aunque, como hemos dicho anteriormente, se han irradiado 8 muestras de cada material analizado, sólo se han sometido al tratamiento indicado 5 o 6 de ellas, recogiendo los resultados en las Tablas 7-1 a 7-4, donde se comparan con los datos por otros autores; los errores indicados en nuestro caso se refieren al nivel de confianza del 95 por ciento y no son comparables con los datos por los demás ya que han sido obtenidos de diferentes modos, no estando claro en algún caso a que nivel de confianza se refieren.

En dichas Tablas se pone claramente de manifiesto que el método puesto a punto por nosotros y ejecutado sin adoptar otras precauciones que las habituales en el trabajo analítico, permite obtener resultados comparables, en cuanto a su reproductibilidad, con los datos por otros autores. Además, los valores obtenidos, tanto individuales como medios, son prácticamente iguales a los encontrados con anterioridad.

Si como índice de exactitud se toman los resultados correspondientes al granito G-1, también nuestro método es satisfactorio, aunque debemos decir a este respecto que el número de determinaciones que conocemos del contenido de torio de este material por activación es muy limitado y no parece haberse hecho un estudio intercomparativo a este respecto;

TABLA 7-1

RESULTADO DEL ANALISIS DEL MINERAL OIEA-1 (ppm de Th)

| Muestra | Resultados propios | Según ref.2 | Según ref.13 | Según ref.11 |
|-------------|---|-------------|--------------|--------------|
| 1 | 8,57 | 8,87 | 10,0 | 13,1 |
| 2 | 9,25 | 8,98 | 8,4 | 10,7 |
| 3 | 9,87 | 8,34 | 12,5 | 11,9 |
| 4 | 9,81 | 8,52 | - | - |
| 5 | 10,13 | 9,30 | - | - |
| Valor medio | 9,53±0,54(5,7%); 8,80±0,18(2,1%); 10,3±2,1(20,4%); 11,9±0,7(5,8%) | | | |

TABLA 7-2

RESULTADO DEL ANALISIS DEL MINERAL OIEA-2 (ppm de Th)

| Muestra | Resultados propios | Según ref.2 | Según ref.13 | Según ref.215 |
|-------------|--|-------------|--------------|---------------|
| 1 | 9,56 | 7,57 | 9,8 | - |
| 2 | 7,49 | 6,98 | 9,0 | - |
| 3 | 8,11 | 7,82 | 8,7 | - |
| 4 | 8,34 | 8,17 | - | - |
| 5 | 7,85 | 7,35 | - | - |
| Valor medio | 8,27±0,69(8,3%); 7,57±0,21(2,8%); 9,2±0,5(5,4%); 9,3±0,6(6,5%) | | | |

ciertamente, sin embargo, el Centro preparador y distribuidor del mismo recomienda el valor de 52 ppm para este análisis.

No creemos que sea posible sacar consecuencias del hecho de que los resultados obtenidos por nosotros con los minerales patrón de uranio, sean sistemáticamente mayores que los dados por Travesí (2), ya que la diferencia entre ambos es muy pequeña. Si acaso cabe decir que en ambos métodos la etapa de puesta en solución del mineral irradiado tiene el mis-

TABLA 7-3

RESULTADO DEL ANALISIS DEL MINERAL OIEA-4 (ppm de Th)

| Muestra | Resultados propios | Según ref.2 | Según ref.13 | Según ref.215 |
|---------|--------------------|-------------|--------------|---------------|
| 1 | 4,87 | 4,39 | 4,5 | - |
| 2 | 4,32 | 4,12 | 3,2 | - |
| 3 | 3,94 | 4,12 | 3,9 | - |
| 4 | 4,68 | 3,81 | - | - |
| 5 | 3,46 | 3,91 | - | - |

Valor medio 4,25 0,50(11,8%); 4,09 0,094(2,3%)[≠]; 3,9 0,7(17,9%); 7,1 1,3(18,3%)

≠ Obtenido a partir de seis muestras.

TABLA 7-4

RESULTADO DEL ANALISIS DEL GRANITO PATRON G-1 (ppm de Th)

| Muestra | Resultados propios | Según ref.2 | Según ref.12 | Según ref.50 |
|-------------|--------------------------------|-------------|--------------|--------------|
| 1 | 50,05 | 53,7 | 49,6 | 54 |
| 2 | 57,18 | 50,6 | 52,3 | 54 |
| 3 | 53,49 | 49,5 | 51,5 | 55 |
| 4 | 58,74 | 54,0 | - | - |
| 5 | 52,74 | - | - | - |
| Valor medio | 54,44 [±] 3,33(6,1%); | 52,0 ; | 51,1 ; | 54 |

mo rendimiento, a pesar de fundarse en principios radicalmente diferentes. Es éste, por otro lado, el único punto débil de los dos métodos desarrollados en nuestro laboratorio, ya que en todos los demás pasos es perfectamente posible controlar el destino del núclido utilizado como base del método analítico, protactinio-233 en esta ocasión, y torio-233 en la anterior (1, 2).

7. 3. FUENTES DE ERROR.

La dispersión de los resultados obtenidos puede deberse, en principio, a las causas siguientes:

a) Falta de homogeneidad de la muestra analítica: La preparación de las muestras utilizadas, su calificación como patrones y su aceptación como tales por el Organismo Internacional de Energía Atómica, en el caso de los minerales de uranio, induce, a primera vista, a rechazar esta posible fuente de error. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el carácter de patrón de estos minerales se refiere exclusivamente a su contenido de uranio que, por otro lado, es tres órdenes de magnitud mayor que el de torio, siendo, por tanto, en principio posible que los materiales en cuestión no sean rigurosamente homogéneos respecto a este último parámetro. Por otro lado, dicha fuente de error no puede ser muy importante, puesto que Travesí (2), empleando muestras 10 veces menores que las nuestras, consigue reproducibilidades mejores.

b) Deficiente solubilización del protactinio-233 producido en la muestra analítica: poseemos, por un lado, una evidencia considerable de que la solubilización es total; por otro lado, nuestros resultados se comparan favorablemente con los de otros autores; finalmente, es dudoso que, si la solubilización fuera imperfecta, su incidencia en la dispersión de los resultados fuera tan pequeña como la observada; además, es de esperar que dicha dispersión resultara fuertemente influida por la naturaleza de la matriz mineral puesta en juego, conduciendo a resultados manifiestamente erróneos por defecto.

c) Medida de magnitudes: todo el proceso analítico se funda en me-

didas de masa y de actividad; tan sólo en un caso se usa material volumétrico aforado: la medida del volumen utilizado de la solución valorada de torio para preparar los patrones analíticos (cf. 6.31). Ahora bien, en este caso, el error aleatorio consentido es inferior al 1 por ciento y, en cuanto a las determinaciones de masa, es del orden de 10^{-2} por ciento en todos los casos salvo los siguientes:

- Pesada de las muestras de la roca G-1: 0,05 por ciento
- Pesada de las muestras para la medida de la actividad alfa: 0,02 por ciento.
- Pesada de los monitores de flujo: 1 por ciento.

Debe, por tanto, aceptarse que el peso del error de las medidas de masa en el error global es despreciable.

Así pues, la única fuente más probable de error es la medida de la radiactividad y, en particular, la forma de preparación de las muestras en los casos en que la afecta. En todos los casos, la medida de la actividad de cada muestra se ha hecho una sola vez, si bien acumulando un número tal de impulsos que el error llamado "estadístico", relacionado con el carácter aleatorio de la desintegración radiactiva (196), se ha mantenido a un nivel máximo del 1 por ciento, utilizando como índice del mismo la desviación típica. Ahora bien, debe tenerse en cuenta que, si bien dicho error estadístico es el principal en el caso de la medida de la actividad de emisores gamma, no ocurre así con los emisores de partículas alfa, como hemos puesto de manifiesto en 5.26, llegándose así a la conclusión de que es ésta la fuente principal de error que, además, afecta doblemente al resultado analítico ya que éste depende la determinación del rendimiento de recuperación del protactinio-231, utilizado como trazador, a partir de la muestra problema y del patrón analítico.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un nuevo método de determinación de trazas de torio por activación neutrónica, mediante protactinio-233, aplicable a muestras, como los minerales de uranio, donde dicha activación da lugar a una variedad de núclidos radiactivos suficientemente amplia para que sea necesario separar y purificar el núclido en cuestión, después de su puesta en solución a partir de la muestra analítica irradiada con neutrones.

Para el ataque de la muestra se han ensayado dos métodos en que se aprovecha fundamentalmente la fuerte acción complejante del FH sobre el protactinio y, paralelamente, el efecto beneficioso de la eliminación de sílice en presencia de un ácido menos volátil como el SO_4H_2 (cf. 2.41); los dos métodos, que difieren entre sí en que en uno de ellos se hace uso inicialmente de una mezcla de NO_3H y FH (cf. 2.42 y 2.43), son, en principio, igualmente satisfactorios, ya que la recuperación del protactinio es prácticamente total en ambos casos, sin que se registren pérdidas por adsorción en los materiales empleados o retenciones debidas a una solubilización deficiente. Aunque el protactinio sigue acompañado en la solución por la mayoría de los componentes radiactivos de la muestra analítica inicial, dicha solución tiene una composición tal que puede ser sometida directamente a un proceso de purificación por intercambio iónico.

En efecto, la determinación del coeficiente de reparto del protactinio en medio ClH de concentración próxima a 12N, en presencia de FH, frente a resina aniónica, demuestra que su retención en un lecho de resina es total si la concentración de FH es inferior a 0,05N (Tabla 3-5), condición que se satisface en la preparación de la solución resultante del ataque de la muestra analítica. Por otro lado, la elución del protactinio es muy efi-

caz cuando la concentración de FH es igual o mayor que 0,3N (Tabla 3-6). La presencia de SO_4H_2 en la solución de ataque no interfiere apreciablemente en la fijación del protactinio, aunque la composición de la misma sea ClH 10N-FH 0,025N- SO_4H_2 6N (Fig. 3-7), es decir, con un contenido de este ácido muy superior a lo que cabe esperar. A su vez, la presencia de Fe^{+3} en concentraciones incluso superiores a 0,5M, no impide que la retención del protactinio siga siendo total (Fig. 3-8), aunque debe ser tomada en cuenta en el dimensionado de la columna cambiadora de ión, ya que la anchura de su banda de fijación aumenta con la cantidad total de hierro; sin embargo, este aumento no afecta a la banda de elución (Fig. 3-9). Igualmente se ha comprobado que el lavado del lecho de resina con un volumen de ClH 7N igual a 5 veces el del lecho permite eliminar hasta un 75% del circonio, particularmente su isótopo de masa 95, que pueda acompañar al protactinio (Fig. 3-10); el rutenio-103, otro contaminante de interés en nuestro caso, se eluye lentamente y de forma irregular tanto con ClH 12N como 7N (Fig. 3-11). Respecto al niobio-95, su fijación en el lecho es total a los dos niveles de concentración de ClH que se acaban de citar (Fig. 3-12 y Tabla 3-9), siguiendo así el comportamiento del protactinio; además, la cantidad del mismo eluida con ClH 11,8N-FH 0,3N es muy limitada, sobre todo cuando esta mezcla se añade a un lecho en ClH 12N que ha estado previamente en ClH 7N. La determinación de los valores del coeficiente de reparto del neptunio (Tabla 3-10) entre mezclas de ClH 12N y FH y resina aniónica pone de manifiesto que puede ser retenido todavía en una columna de resina cuando la concentración de FH es tal que la fijación del protactinio es nula; por otro lado, a diferencia de lo que ocurre con el niobio, la adición de ClH 11,8N-FH 0,3N a un lecho en ClH 7N, da lugar a la elución de una cantidad importante de neptunio (Fig. 3-13). Estos resultados, así como los obtenidos con mezclas de productos de fisión (Figs. 3-14 y 3-15), nos han permitido establecer un método de purificación

del protactinio por intercambio iónico que incluye las siguientes etapas:

- Carga: con una solución ClH 12N donde la concentración máxima de FH sea 0,03N; no se retienen los iones alcalinos, alcalino-térreos, de las tierras raras y otros del grupo III A del Sistema Periódico, así como parte del rutenio inicialmente presente.
- Lavado con ClH 12N, para eliminar totalmente estos iones, así como más rutenio.
- Lavado con ClH 7N, para eliminar gran parte del circonio y algo de rutenio.
- Elución con ClH 11,8N-FH 0,3, para recuperar cuantitativamente el protactinio acompañado de algo de circonio y rutenio e indicios de niobio.

En el caso de los minerales de uranio manejados por nosotros, se logra eliminar así más del 99% de la actividad de los contaminantes que acompañan inicialmente al protactinio-233 (Tabla 3-13), siendo el método particularmente adecuado y suficiente para obtener este núclido a partir de ThO_2 irradiado con neutrones térmicos (cf. 3.43 y Tabla 3-14).

Para la purificación última del protactinio, la extracción con diisobutilcetona da resultados excelentes; el elemento pasa cuantitativamente a la fase orgánica (Tabla 4-1) a partir de ClH de concentración mayor que 6N, e incluso de ClH 12N, pudiéndosele reextraer con mezclas ClH-FH de composición muy variada (Tablas 4-2 y 4-3); por otro lado, cabe aprovechar ambas etapas para concentrar el protactinio en volúmenes decrecientes de las fases líquidas sucesivas (Tablas 4-8 y 4-10). El empleo de la metilisobutilcetona permite llegar a resultados análogos, aunque ofrece ciertas limitaciones; en efecto, no se puede utilizar ClH 12N en la extracción (Ta-

bla 4-1), parece menos sensible que la diisobutilcetona a la presencia de FH en la fase acuosa como inhibidor de la extracción (Tabla 4-4) y no permite operar con relaciones de volúmenes de fases tan favorables a la concentración del protactinio como la diisobutilcetona (Tabla 4-9). Por otro lado, el empleo de BO_3H_3 para complejar en la fase acuosa los iones fluoruro que inhiben la extracción del protactinio (Tabla 4-6), no da lugar a pérdidas apreciables de éste último por adsorción (Tabla 4-7). Respecto a la eliminación de los contaminantes que acompañan inicialmente al protactinio, nuestros resultados demuestran que el rutenio-103 queda eliminado en la extracción con diisobutilcetona (Tablas 4-11, 4-12 y 4-14) o con metilisobutilcetona (Tabla 4-13); en cambio, para separar el niobio-95, es necesario aprovechar el hecho de que se extrae cuantitativamente con este último agente orgánico a partir de ClH 8N-FH 3N, mientras que la eliminación del circonio exige extraer el protactinio con diisobutilcetona a partir de ClH 7N (Tablas 4-14 a 4-17). Así, el esquema de separación establecido consta de las siguientes etapas:

- Destrucción con BO_3H_3 de los fluorocomplejos de protactinio procedentes del proceso de purificación por intercambio iónico.
- Extracción de protactinio y algo de circonio y niobio-95 con un volumen de diisobutilcetona igual a la mitad del de fase acuosa (ClH 12N).
- Lavado de la fase orgánica con un volumen de ClH 12N igual al inicial de la fase acuosa.
- Reextracción de protactinio y restos de circonio-95 con un volumen de ClH 8N-FH 3N, igual a la mitad de la fase orgánica.
- Lavado de la fase acuosa con un volumen doble de metilisobutilcetona para completar la eliminación de niobio-95.
- Destrucción de los fluorocomplejos de protactinio con BO_3H_3 .

- Extracción del protactinio con un volumen de diisobutilcetona mitad del de fase acuosa.
- Lavado de la fase orgánica con un volumen doble de ClH 6N para completar la eliminación de circonio-95.
- Reextracción del protactinio con ClH 6N-FH 1N.

De este modo la recuperación de este último, exento ya de todo contaminante, es mejor del 90% (Tablas 4-18 y 4-19). Por otro lado, la fase acuosa final carece de macrocomponentes no volátiles.

Los diferentes problemas planteados por la utilización de protactinio-231 como trazador para determinar el rendimiento de la recuperación del isótopo de masa 233, se han podido resolver satisfactoriamente. Por un lado, la actividad total de trazador que es conveniente utilizar (Tablas 5-13 y 5-14), hace que la contribución del mismo de origen natural presente en las muestras analíticas, sea despreciable. Además, aunque es necesario purificarlo respecto a sus descendientes radiactivos (Tabla 5-3), puede conseguirse esto muy sencilla y eficazmente por extracción con diisobutilcetona a partir de ClH 7N y reextracción con ClH 6N FH 1N (cf. 5.22, Tablas 5-4 y 5-5), obteniéndose así una solución que, por estar exenta de macrocomponentes no volatilizables, resulta adecuada para la preparación, por simple evaporación, de fuentes para espectrometría alfa (Fig. 5-2) o para la medida de su actividad global; en este último caso, sin embargo, el límite superior de la desviación típica relativa al nivel de confianza del 95%, no es menor del 5% (Tabla 5-15), aunque estimamos que es un error aceptable dentro del que cabe esperar como global del método. Finalmente, si bien el protactinio-231 es un emisor gamma, su actividad específica como tal es suficientemente pequeña para poderla despreciar frente a la del isótopo de masa 233 y, por otro lado, cabe introducir el factor correspondiente de corrección en función de su actividad alfa (cf. 5.25 y Tablas

5-6, 5-7 y 5-11).

El último aspecto a dilucidar para la estructuración del método analítico, la utilización de un patrón adecuado, ha sido resuelto de modo igualmente satisfactorio mediante la evaporación de una solución patrón de torio sobre láminas de aluminio, aplicándose, para la purificación del protactinio-233, el mismo método de extracción desarrollado para la muestra analítica; dicho núclido se recupera así con un rendimiento superior al 90% (Tabla 6-2), determinado mediante la adición de trazador de protactinio-231 (Tablas 6-3 y 6-4). Aunque se ha estudiado la aplicación del intercambio iónico a este problema particular, con resultados satisfactorios (Tabla 6-1), resulta preferible acudir a la extracción para la purificación del patrón. Por otro lado, la introducción de los conceptos de umbral de decisión, detección y determinación, así como la definición de sus valores en nuestro caso particular (Tablas 6-5 y 6-7), nos han permitido establecer sobre bases objetivas la sensibilidad del método analítico; igualmente, la estimación del factor de calibración en unas condiciones dadas de irradiación neutrónica (Tabla 6-4) determina el ámbito de aplicación del método.

Completada así la estructuración del método analítico, lo hemos aplicado a tres minerales patrón de uranio de composición mineralógica muy distinta (cf. 7.1), obteniéndose resultados que concuerdan muy satisfactoriamente con los dados por otros autores (Tablas 7-1 a 7-3); igualmente ocurre con los obtenidos en el análisis del granito patrón G-1.

De todo ello cabe establecer las CONCLUSIONES siguientes:

- 1ª La aplicación de los conocimientos publicados en estos últimos años sobre la química del protactinio, permite fundar en el empleo de su isótopo de masa 233 un método analítico para trazas de torio por activación neutrónica, de exactitud y precisión

convenientes, de ejecución sencilla y que, gracias al valor comparativamente elevado del período de semidesintegración del núclido utilizado, no exige que el laboratorio analítico y el reactor nuclear necesario para la irradiación, estén contiguos.

2^a El método es aplicable a muestras que, como consecuencia de la activación neutrónica, llegan a tener una composición radiofísica muy compleja; mediante técnicas de separación y purificación fundadas en los datos existentes sobre la formación y estabilidad de los complejos del protactinio, puede ser inhibida su tendencia a formar compuestos hidrolizados e insolubles y llegar así a obtenerlo radioquímicamente puro con un rendimiento global en su recuperación superior al 80%.

3^a Es posible poner cuantitativamente en solución el protactinio-233 formado en una matriz mineral como resultado de la irradiación de la misma con neutrones; es necesario para ello emplear HF como agente de ataque, cuya acción es doble. Por un lado, facilita, en presencia de SO_4H_2 , la destrucción del retículo cristalino, principalmente silíceo, de la matriz, cuando ésta es un mineral de uranio, llegándose hasta su desaparición en forma de F_4Si volátil; por otro lado, permite la puesta en solución del protactinio en forma de fluorocomplejo estable frente a la hidrólisis y no adsorbible en las paredes de los recipientes empleados para el tratamiento, ni en el residuo que pueda quedar al término de éste.

4^a El protactinio pasa a la solución acompañado de gran parte de los componentes radiactivos formados en la muestra analítica; resulta, sin embargo, factible que la composición final de di-

cha solución sea tal (ClH 12N-FH 0,03N) que se la puede someter directamente a una etapa de purificación por intercambio iónico. Aunque en esta solución la concentración de FH es demasiado baja para que el protactinio exista en ella cuantitativamente como fluorocomplejo, el valor máximo de la de ClH asegura que esté presente siquiera como clorocomplejo no oxigenado y, por tanto, estable frente a la hidrólisis.

5ª En medio ClH 12N-FH 0,03N el protactinio resulta retenido cuantitativamente en un lecho de resina aniónica; para eluirlo en una banda muy estrecha, basta aumentar la concentración de FH hasta que sea 0,3N. El coeficiente de reparto del protactinio en las condiciones citadas es tan elevado que la solución de carga puede contener sin dificultad las concentraciones de SO_4H_2 y de macrocomponentes, como el ión férrico, que cabe esperar de las condiciones de ataque de la matriz y de la composición de ésta, sin que se perturbe notoriamente su retención en la columna, aunque aumenta la anchura de su banda. Este ensanchamiento no repercute en el volumen de eluyente necesario para recuperar cuantitativamente el protactinio.

6ª Una vez retenido éste en la columna, es posible eliminar, mediante lavados con ClH 12N y ClH 7N, la mayoría de los contaminantes que lo acompañaban en la solución de carga. Por otro lado, la elución del protactinio con ClH 11,8N-FH 0,3N permite que sigan retenidos en la columna otros que no son afectados, o lo son parcialmente, por los lavados mencionados. Así, a final de este tratamiento, aparece contaminado tan sólo por circonio-95, rutenio-103 y, muy ligeramente, por niobio-95, en el caso de su aplicación a la solución procedente del ataque de

minerales de uranio irradiados con neutrones; el protactinio resultante es, en cambio, radioquímicamente puro cuando se utiliza este método para su producción a partir de ThO_2 irradiado. En ambos casos la recuperación del protactinio en esta etapa es cuantitativa.

7^a

La extracción con diisobutilcetona permite eliminar totalmente los contaminantes residuales del protactinio a partir de la solución resultante del tratamiento por intercambio iónico, concentrándolo al mismo tiempo en un volumen pequeño, ajustable a voluntad, de una fase acuosa exenta de componentes no volatilizables. Es necesario, sin embargo, emplear dos ciclos, el primero a partir de ClH 12N y el segundo de ClH 7N para hacer frente al distinto comportamiento de los contaminantes residuales; la eliminación total del niobio exige una etapa intermedia de extracción con metilisobutilcetona. El rendimiento con que se recupera el protactinio es superior al 90%.

8^a

El método establecido de descontaminación por extracción permite purificarlo a partir de mezclas radiofísicamente más complejas que la precedente, en nuestro caso, de la etapa previa de intercambio iónico ya que, respecto al niobio-95, la descontaminación cae por debajo del umbral de detección, particularmente como consecuencia del tratamiento con metilisobutilcetona, alcánzándose resultados comparables a partir de soluciones de productos de fisión que contienen, además, núclidos lantánidos y alcalino-térreos, así como circonio-95 y rutenio-103; es igualmente aplicable a la purificación de protactinio-233 a partir de mezclas con galio, hierro, sodio, aluminio, cinc y antimonio,

y a la de protactinio-231 acompañado de sus productos de desintegración.

- 9^a Cabe superar los inconvenientes que plantea el empleo de protactinio-231 como trazador para la determinación del rendimiento con que se recupera el isótopo de masa 233, en el análisis de torio por activación. El actinio-227 y sus descendientes radiactivos, que se acumulan en las preparaciones de protactinio-231, pueden ser eliminados totalmente y sin dificultad por extracción con diisobutilcetona; es posible preparar de modo sencillo fuentes para la medida de su actividad alfa global, que conducen a un nivel aceptable de imprecisión y exentas de pérdidas por autoabsorción; finalmente, la contribución de la actividad gamma del protactinio-231 puede ser corregida en virtud de la relación con su actividad alfa.
- 10^a Aunque no es posible contar con un patrón que reúna las características requeridas desde un punto de vista ideal, puede prepararse otro de comportamiento suficientemente correcto que, en nuestro caso, cumple con los requisitos siguientes: su contenido de torio es ajustable a voluntad y conocible con precisión suficiente; su tamaño es pequeño en comparación con el de la muestra analítica; es estable bajo la irradiación en un reactor nuclear, y, finalmente, es sencilla la recuperación del protactinio-233 formado en él.
- 11^a La definición objetiva del concepto de sensibilidad analítica exige la introducción de los conceptos de umbral de decisión, detección y determinación relacionados, por un lado, con la magnitud del error aceptable, y, por otro, con el valor del fon

do de los equipos utilizados para la medida última de las actividades alfa y gamma en que se funda el resultado analítico; la cantidad mínima de torio que cabe determinar en nuestro caso es de 0,06 μg en una irradiación de 5 horas a un flujo de 5×10^{11} neutrones. $\text{cm}^{-2}.\text{seg}^{-1}$, pudiéndose detectar cualitativamente 0,02 μg ; la precisión obtenible a partir del umbral citado de determinación depende del número de "cuentas" que se acumule en la medida de la actividad de la muestra analítica.

12ª La precisión del método analítico elaborado a base de los resultados obtenidos en este estudio, es satisfactoria, ya que el error relativo al nivel de confianza del 95% de la media de cinco determinaciones sobre cuatro muestras de minerales patrón (tres patrones de uranio y una roca patrón, el granito G-1), está comprendido entre el 5,7 y el 11,8 por ciento, estimándose que la fuente principal del mismo consiste en la medida de la actividad alfa del protactinio-231 aneja a la determinación del rendimiento químico.

13ª La exactitud es igualmente satisfactoria, si se acepta la bondad de los resultados obtenidos por otros autores sobre las mismas muestras, empleando métodos diferentes, ya que los nuestros están comprendidos entre aquellos, presentando, sin embargo, un sesgo positivo respecto a los obtenidos en nuestro propio laboratorio mediante el uso de torio-233, debido a causas que no hemos podido aun dilucidar.

Gerardo Domínguez

Declaro en el momento que suscribo en el día
fecha, acuerdo calificar la presente Tesis Doct.

a la censura de *Excmo. Sr. D. Juan de los Rios*

Madrid, 4 de Abril de 1970

José Rufino

Los Rios

Gerardo Domínguez

Juan de los Rios

REFERENCIAS

- 1.- Travesí, A., Palomares J., y Domínguez G.; Anal. Chim. Acta 35, 421 (1.966).
- 2.- Travesí A.; "Análisis por activación neutrónica de trazas de torio en minerales y soluciones de uranio por medio del isótopo torio-232". Tesis; Universidad de Madrid; Junio, 1.967.
- 3.- Galiano J.A. y Aceña M.L.; Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím. 64B, 545 (1.968).
- 4.- Aceña M.L. y Galiano J.A.; Ibid. 551.
- 5.- Palomares J. y Travesí A.; Ibid. 755.
- 6.- Corliss W.R. y Harvey D.G.; "Radioisotopic power generation". Prentice-Hall, Englewood Cliffs (Estados Unidos), 1.964.
- 7.- Domínguez G.; Energía Nuclear 11, 341 (1.967).
- 8.- Ibid.; "Possibilities of producing uranium-232". Informe SEN/IPSA (65) 13; ENEA/OCDE, París, 1.965
- 9.- Rohrmann C.A.; "Ionium, uranium-232 and thorium-228: properties, applications and availability". Informe HW-66600; AEC, Estados Unidos; 1.960.
- 10.- Turkowsky C.; Dissertation; HT München; 15/12/1.966.
- 11.- Bachmann K., Hecker A.B.H. y Lieser K.H.; Z. analyt. Chem. 219, 340 (1.966).
- 12.- Stärk H. y Turkowsky G; Radiochim. Acta 5, 16 (1.966).
- 13.- Meyer H.G., Born H. - J., Stärk H. y Turkowsky C.; Ibid. 10, 128 (1.968).
- 14.- Elson R.E.; "The chemistry of protactinium", en "The actinide elements", edn. dirig. por G.T. Seaborg y J.J. Katz. Natl. Nucl. Energy Series, McGraw-Hill, Nueva York, 1.954.

- 15.- Haïssinsky M. y Boussières G.; "Protactinium", en "Nouveau traité de chimie minérale", edn. dirig. por P. Pascal. Masson, Paris, 1.958. Vol. 12.
- 16.- Kirby H.W.; "The radiochemistry of protactinium". Informe NAS-NS-3016. Nucl. Sci. Series, Natl. Acad. Sci., Estados Unidos; 1.959.
- 17.- Brown D.; Quart. Revs. 17, 289 (1.963).
- 18.- Sedlet J.; "Protactinium", en "Treatise on analytical Chemistry", edn, dirig. por I.M. Kolthoff y P.J. Elving. Interscience, Nueva York, 1.964. Parte II, Vol. 6.
- 19.- Keller C.; Angew. Chem. internat. Edit. 5, 23 (1.966)
- 20.- Guillaumont R., Boussières G. y Muxart R.; Actinides Rev. 1, 135 (1.968)
- 21.- "Proc. 1st. protactinium chemistry symposium". Informe TID-7675; AEC, Estados Unidos, Feb. 1.964.
- 22.- "Physico-chimie du protactinium". Editions du C.N.R.S., Paris, 1.966.
- 23.- Grimaldi F.S.; "Thorium", en op. cit. ref. 18. Año 1.961. Parte II, Vol. 5.
- 24.- Rankama K. y Sahama T.G.; "Geoquímica". Aguilar, Madrid, 1.954. Cap. 22.
- 25.- "Nuclear geology". Wiley, Nueva York, 1.954. Cap. 2.
- 26.- Bate G.L., Huizenga J.R. y Potratz H.A.; Science 126, 612 (1.957).
- 27.- Hyde E.K., Perlman I. y Seaborg G.T.; "The nuclear properties of the heavy elements". Prentice-Hall, Englewood Cliffs (Estados Unidos), 1.964. Vol. 2, Sec. 8.2.

- 28.- Ibid. Sec. 6.3.
- 29.- Ibid. Vol. 3. Cap. 8.
- 30.- Amiel S.; Anal. Chem. 34, 1683 (1.962).
- 31.- Terrani M. y Terrani S.; Energía Nucleare 14, 638 (1.967)
- 32.- Brownlee J.L.; "The detection and determination of fissionable species by neutron activation-delayed neutron counting", en "The 1.968 Int. Conf. Modern Trends in Activation Anal." Natl. Bureau Stand., Gaithersburgh (Estados Unidos). Resúmenes de las comunicaciones, pag. 96.
- 33.- Stehn J.R. et al.; "Neutron cross sections". Informe BNL-325, 2nd. Ed. AEC, Estados Unidos. Suppl. no. 2, Vol. III, Z = 88 to 98.
- 34.- Schulze W.; "Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel". Enke, Suttgart, 1.962.
- 35.- Bowen H.J.M. y Gibbons D.; "Radioactivation analysis". Clarendon, Oxford, 1.963.
- 36.- Rona E., Trans. Am. Geophys. Union 38, 753 (1.957)
- 37.- Smith G.W. y Mongan D.M.; Int. J. Appl. Radiat. 16, 81. (1.965)
- 38.- Jenkins E.N.; Analyst 80, 301 (1.955).
- 39.- Leddicotte G.W. y Mahlman H.A.; "Determinación del torio en cantidades del orden del microgramo y submicrogramo mediante análisis por activación neutrónica", en "Utilización de la energía atómica con fines pacíficos". Naciones Unidas, Ginebra, 1.956. Vol. 8. Pág. 290.
- 40.- Bate G.L., Potratz H.A. y Huizenga J.R.; Geochim. Cosmochim. Acta 14, 118 (1.958).
- 41.- Bate G.L., Huizenga J.R. y Potratz H.A.; Ibid. 16, 88 (1.959).
- 42.- Lovering J.F. y Morgan J.W.; Nature 199, 479 (1.963).
- 43.- Morgan J.W. y Lovering J.F.; Anal. Chim. Acta 28, 405 (1.963)

- 44.- Osawa M., Tokunaga O., Itani M. y Sakanoue M.; J. Nucl. Sci. Technol. 3, 333 (1.966).
- 45.- Alian A. y Sanad W.; Anal. Chim. Acta 38, 327 (1.967).
- 46.- Alian A. y Parthasarathy R.; Ibid. 35, 69 (1.966).
- 47.- Op de Beek J.; Ibid. 40, 221 (1.968)
- 48.- Picer M. y Strohal P.; Ibid. 40, 131 (1.968)
- 49.- Edgington D.N.; Int. J. Appl. Radiat. 18, 11 (1.967)
- 50.- Gangadharan E.V. y Parekh P.P.; Radiochim. Acta 10, 65 (1.968).
- 51.- Girardi F. y Pietra R.; Anal. Chem. 35, 173 (1.963).
- 52.- Landstrom O. y Wenner C.G.; "Neutron activation analysis of natural water applied to hydrogeology". Informe AE-204. A.B. Atomenergi, Suecia, Dic. 1.965.
- 53.- Samsahl K., Wester O. y Landstrom O.; Anal. Chem. 40, 181 (1.968).
- 54.- Kosta L. y Cook G.B.; Talanta 12, 977 (1.965).
- 55.- Leddicotte G.W., Mullins W.T., Emery J.F., Bate L.C., Strain J.E. y Dyer F.F.; "Quantitative applications of neutron activation", en "Analytical Chemistry Division Annual Progress Report", edn. dirig. por M.T. Kelley y C.D. Susano. Informe ORNL-3060. AEC, Estados Unidos, Feb. 1.961. Pág. 36
- 56.- Emery J.F., Mullins W.T., Bate L.C. y Leddicotte G.W.; "Trace elements determination in niobium and zirconium metals by radioactivation analysis", en "Analytical chemistry in nuclear reactor technology", edn. dirig. por C.D. Susano. Informe TID-7629. AEC, Estados Unidos, Oct. 1.961. Pág. 239.
- 57.- Mullins W.T., Bate L.C., Emery J.F., Dyer F.F., Leddicotte G.W. y Grimanis A.P.; "Determination of stable trace elements in radioactive materials", en "Analytical Chemistry Division Annual Progress Report", edn. dirig. por M.T. Kelley y C.D. Susano.

- Informe ORNL-3397. AEC, Estados Unidos, Feb. 1.962. Pag. 102.
- 58.- Buchanan J.; "Determination of thorium and uranium in graphite by instrumental neutron activation analysis". Informe GA-2211. AEC, Estados Unidos, En. 1.962.
- 59.- Müller H.; Angew. Chem. internat. Edit. 6. 133 (1.967).
- 60.- Rossotti F.J.C. y Rossotti H.; "The determination of stability constants". McGraw-Hill, Nueva York, 1.961. Cap. 10.
- 61.- Keller O.L., en op. cit. ref. 21.
- 62.- Keller O.L. y Chetham-Strode A., en op. cit. ref. 22. Pág. 119.
- 63.- Maddock A.G., en ibid. Pág. 341.
- 64.- Kolarich R.T., Ryan V.A. y Schuman R.P., J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 783 (1.967).
- 65.- Campbell D.O., en op. cit. ref. 22. Pág. 209
- 66.- Golden J. y Maddock A.G.; J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 46 (1.956)
- 67.- Vernois J., Conte P. y Muxart R.; Bull. Soc. Chim. France 1.963, 403.
- 68.- Schevchenko V.B. et al.; Proc. 2nd. Internat. Conf. Peaceful Uses At Energy; Naciones Unidas, Ginebra, 1.958. Vol. 4, pág. 40.
- 69.- Katzin L.I., Van Winkle Q. y Sedlet J., en "Production and separation of U^{233} "; edn. dirig. por L.I. Katzin. Informe TID-5223. AEC, Estados Unidos, 1.952. Parte 1, pág. 252.
- 70.- Kraus K.A. y Van Winkle Q., en ibid., pag. 259.
- 71.- Thompson R.C., Van Winkle Q. y Malm J.G., en ibid., pag. 276.
- 72.- Goble A.G., Golden J., Maddock A.G. y Toms D.J., en "Process chemistry", Serie III, Vol. 2 de "Process in nuclear energy"; edn. dirig. por D.I. Blokhintsev et al. Pergamon, Londres, 1.958. Pag. 58.
- 73.- Salutsky M., Shaver K., Elmlinger A. y Curtis M.L.; J. Inorg.

Nucl. Chem. 3, 289 (1.956).

- 74.- Conte P., Vernois J., Roberson D. y Muxart R.; Bull. Soc. Chim. France 1.964, 2115.
- 75.- Sackett W.M.; Science 132, 1761 (1.960).
- 76.- Rosholt J.N. et al.; J. Geol. 69, 162 (1.960).
- 77.- Rona E., Muse L. y Brandau B.L., en op. cit. ref. 22. Pag. 334.
- 78.- Sakanoue M., Konishi K. y Komura K., en "Radioactive dating and methods of Cow-level counting". IAEA, Viena, 1.967. Pág. 313.
- 79.- Teh-Lung Ku; Ph. D. Dissertn., Columbia University, 1.966.
- 80.- Rosholt J.N.; Anal. Chem. 27, 1398 (1.957).
- 81.- Dooley J.R., Granger H.C. y Rosholt J.N.; Econ. Geol. 61. 1362 (1.966).
- 82.- Rosholt J.N., en op. cit. ref. 84. Pag. 299.
- 83.- Elizarova A.N. y Kuznetsov Y.V.; Radiokhimiya 6, 375 (1.964).
- 84.- Scherff H.L. y Herrmann G.; Radiochim. Acta 2, 141 (1.964).
- 85.- Kirby H.W., en op. cit. ref. 21. Pag. 122.
- 86.- Sakanoue M., Takagi T. y Maeda M.; Radiochim. Acta 5, 79 (1.966)
- 87.- Hattori I.; J. At. Energy Soc. Japan 3, 93, 179, 253 (1.961).
- 88.- Crocker G.R. y Turner T.; "Calculated activities, exposure rates and gamma spectra for unfractionated fission products". Informe USNRDL-TR-1009; N.S. Naval Radiol. Defense Lab., Estados Unidos, Dic. 1.966.
- 89.- Seelmann-Eggebert W., Pfenig G. y Münzel H.; "Nuklidkarte". Bundesminister für wissensch. Förschung, Bonn, 1.968.
- 90.- Blomeke I.O. y Todd M.F.; "Uranium-235 fission product production as a function of thermal neutron fluex, irradiation time and decay time. I. Atomic concentrations and gross total". Informe ORNL-2127. AEC, Estados Unidos, Agosto 1.957.

- 91.- Moore J.G. y Rainey R.H., en op. cit. ref. 21. Pag. 16.
- 92.- Goode J.H. y Moore J.G.; "Adsorption of protactinium on unfired Vycor: final hot-cell experiments". Informe ORNL-3950. AEC, Estados Unidos. Junio 1.967.
- 93.- Davidov A.V., Marov I.N. y Palei P.N., en op. cit. ref. 22. Pag. 182.
- 94.- Katzin L.I. y Stoughton R.W.; J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 129 (1.956).
- 95.- Bigliocca C., Girardi F., Pauly J. y Sabbioni E.; Anal. Chem. 39, 1634 (1.967).
- 96.- Faris J.P.; ibid. 32, 520 (1.960).
- 97.- Keller C.; Radiochim. Acta 1, 147 (1.963).
- 98.- Chetham-Strode A. y Keller O.L.; en op. cit. ref. 22. Pag. 189.
- 99.- Bunney L.R.; Ballou N.E., Pascual J. y Foti S.; Anal. Chem. 31, 324 (1.959).
- 100.- Brown D., Sato I., Smith A. J. y Wilkins R.G.; J. Inorg. Nucl. Chem. 23, 91 (1.961).
- 101.- Kraus K.A. y Moore G.E.; J. Am. Chem. Soc. 72., 4293 (1.950).
- 102.- Kahn S. y Hawkinson D.E.; J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 155 (1.956)
- 103.- Hardy C.J., Scargill D. y Fletcher J.M.; ibid. 7, 257 (1.958).
- 104.- Muxart R., Guillaumont R. y Arapaki-Strapélias H., en op. cit. ref. 22. Pag. 225.
- 105.- Suzuki S. y Inoue Y.; Bull. Chem. Soc. Japan 39, 1705 (1.966).
- 106.- Andersen T. y Knudsen A.B.; Acta Chem. Scand 16, 849 ().
- 107.- Nelson F. y Michelson D.C.; J. Chromatog. 25, 424 (1.966).
- 108.- Hamaguchi H., Ishida K. y Kuroda R.; Anal. Chim. Acta 33, 91 (1.965).
- 109.- Kraus K.A. y Moore G.E.; J. Am. Chem. Soc. 73, 2900 (1.951).
- 110.- Kraus K.A., Nelson F. y Moore G.E.; ibid. 77, 3972 (1.955).

- 111.- Kraus K.A. y Nelson F., en "Symp. on ion exch. and chromatog. in anal. chem." ASTM Spec. Tech. Publ. no. 195, Filadelfia, 1.958. Pág. 27.
- 112.- Maddock A.G. y Pugh W.; J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 114 (1.956).
- 113.- Nelson F., Rush R.M. y Kraus K.A.; J. Am. Chem. Soc. 82, 339 (1.960).
- 114.- Steinberg E.P.; "The radiochemistry of zirconium and hafnium". Informe NAS-NS-3011. Nucl. Sci. Series, Natl. Acad. Sci., Estados Unidos; Enero, 1.960.
- 115.- Wish L.; Anal. Chem. 31, 326 (1.959).
- 116.- Markl I. y Bobleter O.; Z. Analyt. Chem. 219, 173 (1.966).
- 117.- Wish L. y Rowell M.; "Sequential analysis of tracer amounts of Np, U, and Pu in fission-product mixtures by anion exchange". Informe USNRDL-TR-117. U.S. Naval Radiol. Defense Lab.; Oct. 1.956.
- 118.- Marcus Y.; "Anion exchange of lanthanides and actinides in inorganic media". Informe PUB/UP/R-20. AEC, Israel.
- 119.- Kraus K.A. y Moore G.E.; J. Am. Chem. Soc. 77, 1383 (1.955)
- 120.- Kraus K.A., Moore G.E. y Nelson F.; ibid. 78, 2692 (1.956)
- 121.- Gasiór M., Mikulski J. y Stronski I.; Nukleonika 6, 757 (1.961).
- 122.- Mikulski J. y Stronski I.; Kernenergie 8, 178 (1.965).
- 123.- Cesarano C. y Pugnetti R.; "Rapid separation of Np-239 from Pa-233". Informe RT/CHI (63) 31. CNEN, Italia, 1.963
- 124.- Suzuki S. y Inoue Y.; Bull. Chem. Soc. Japan 39, 490 (1.967).
- 125.- Stein L., en op. cit. ref. 22. Pág. 102.
- 126.- Barnett M.K.; J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 358 (1.957).
- 127.- Pillai T.N.V.; J. Indian Chem. Soc. 42, 32 (1.965).
- 128.- Yang Jeng-Tsong; Compt. Rend. 231, 1059 (1.950).
- 129.- Culler F.L. et al.; "Chemical Technology Division Annual

- Report". Informe ORNL-3314. AEC, Estados Unidos; Sept. 1.962.
Pag. 159.
- 130.- Ibid.; "Chemical Technology Division Annual Report". Informe ORNL-3627. AEC, Estados Unidos; Oct. 1.964. Pag. 216.
- 131.- Weiler M.R. y Matsumoto W.Y.; "Determination of U-232 and U-233 in irradiated thorium". Informe BNWL-159. AEC, Estados Unidos. Nov. 1.965.
- 132.- Jackson N., Rogers F.J.G. y Short J.F.; "Final separation and purification of gram quantities of protactinium". Informe AERE-R 3311. UKAEA, Reino Unido; 1.960.
- 133.- Salutsky M.L.; Shaver K., Elmlinger A. y Curtis M.L.; J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 289 (1.956).
- 134.- Kuroda R. e Ishida K.; J. Chromatog. 18, 438 (1.965).
- 135.- Sakanoue M. y Komura K.; J. Nucl. Sci. Technol. 3, 249 (1.966).
- 136.- Hill M.W.; "Nuclear decay studies of protactinium". Informe UCRL-8423. AEC, Estados Unidos; Agosto, 1.958.
- 137.- Henley L.C., en "Proc. 11 th. Annual Bio-Assay and Anal. Chem. Meeting". Informe CONF-651008. AEC, Estados Unidos; 1.966
- 138.- Holloway J.H. y Nelson F.; J. Chromatog. 14, 255 (1.964).
- 139.- "Master analytical chemistry". Informe TID-7015. AEC, Estados Unidos; Abr. 1.958. Sect. 2, Method 231531.
- 140.- Heath R.L.; "Scintillation spectrometry. Gamma-ray spectrum catalogue". Informe IDO-16880-2. AEC, Estados Unidos; Agosto 1.964.
- 141.- Monleón J.L. y Gaeta R.; Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím. 63A. 387 (1.967).
- 142.- Tremillon B., "Les séparations par les résines échangeuses d'ions". Gauthier-Villars, Paris, 1.965. Cap. 6

- 143.- Op. cit. ref. 60. Caps. 3 y 11.
- 144.- Op. cit. ref. 142. Cap. 2 B
- 145.- Burriel F. y Álvarez H.; Chim. Analyt. 48, 602 (1.966).
- 146.- Persoz J.; Bull. Soc. Chim. France 1.967, 523
- 147.- Mercer B.W.; "Ion exchange equilibria of trace cesium-137 and strontium-85 in multicomponent systems". Informe BNWL-SA-1173. AEC, Estados Unidos; Marzo, 1.967
- 148.- Guillon A., Colonomos M. y Sauvagnac R.; Radiochim. Acta 1, 89 (1.963).
- 149.- Kirby H.W. y Figgins P.E., en op. cit. ref. 22. Pag. 275.
- 150.- Kallman S., en op. cit. ref. 18. Parte 2, Vol. 6
- 151.- Vara J.M., Gaeta R. y Domínguez G.; Anales Real Soc. Españ. Fis. Quim. 63 A, 381 (1.967).
- 152.- Palomares J. y Domínguez G.; "Separación radioquímica de molibdeno-99 para la determinación del grado de quemado de uranio". Informe Qr 1005/I-1. JEN, Dir. Quim. Isótopos; Sept. 1.968".
- 153.- Hardy C.J. y Scargill D., en op. cit. ref. 21. Pag. 1.
- 154.- McCormack I.J., Cripps F.H. y Wiblin W.A.; Anal. Chim. Acta 22, 408 (1.960).
- 155.- Seaborg G.T., Gofman J.W. y Stoughton R.W., en op. cit. ref. 75. Pag. 1.
- 156.- Hyde E.K. y Wolf M.J.; ibid. Pag.
- 157.- Hyde E.K.; Proc. Internat. Conf. Peaceful Uses At. Energy. Naciones Unidas, Ginebra, 1.956. Vol. 7, Pag. 281.
- 158.- Morrison G.H. y Freiser H.; "Solvent extraction in analytical chemistry". Wiley, Nueva York, 1.957.
- 159.- Goble A., Golden J. y Maddock A.G.; Can. J. Chem. 34, 284 (1.956).

- 160.- Khlebnikov V.P., Dyachkova R.A. y Spitsyn V.I.; Soviet Radiochem 8, 119 (1.966).
- 161.- Guillot P., en op. cit. ref. 22. Pag. 239.
- 162.- Kraus K.A. y Garen A., en op. cit. ref. 75. Pag.
- 163.- Moore F.L.; Anal. Chem. 27, 70 (1.955).
- 164.- Goble A.G. y Maddock A.G.; J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 94 (1.958).
- 165.- Casey A.T. y Maddock A.G.; ibid. 10, 289 (1.959).
- 166.- Scherff H.L. y Herrmann G.; Radiochim. Acta 6, 53 (1.966).
- 167.- Bulanova I.D. y Vorob'ev A.M.; Soviet Radiochem. 9, 372 (1.967)
- 168.- Peppard D.F., Mason G.W. y Gergel M.V.; J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 370 (1.957).
- 169.- Scherff H.L. y Herrmann G.; Z. Elektrochem. 64, 1022 (1.960).
- 170.- Mikulski J.; Radiochim. Acta 4, 137 (1.965).
- 171.- Dinstl G.; ibid. 6, 125 (1.966).
- 172.- Keller C. y Mosdzewski K.; ibid. 7, 185 (1.967).
- 173.- Campbell D.O., en op. cit. ref. 21. Pag. 87.
- 174.- Coleman C.F.; Nucl. Sci. Engng. 17, 274 (1.963).
- 175.- Ishimori T., Sammour H.M., Kimura K., Murakami H. e Izumi T.; J. At. Energy Sec. Japan 3, 20 (1.961).
- 176.- Ishimori T., Akatsu E., Cheng W., Tsukuechi K. y Osakabe T.; "Data of inorganic solvent extraction". Informe JAERI-1062. Act. Energy Res. Inst., Japon; Feb. 1.964.
- 177.- Ishimori T., Akatsu E., Tsukuechi K., Kobune T., Usuba Y., Kimura K., Onawa G. y Uchiyama H. Ibid. JAERI-1106; En. 1.966.
- 178.- Collins D.A., Hillary J.I., Nairn J.S. y Phillips G.M.; J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 441 (1.962).
- 179.- Brown D. y Jones P.J.; ibid. 26, 2296 (1.964).
- 180.- Barbano P.G. y Rigali L.; Energia Nucleare 13, 194 (1.966).

- 181.- Moore F.L. y Reynolds S.A.; Anal. Chem. 29, 1596 (1.957).
- 182.- Elson R.E., Mason G., Peppard D.F., Sellers P.A. y Studier M.H.; J. Amer. Chem. Soc. 73, 4974 (1.951).
- 183.- Brown D., Dixon S.N. y Jones P.J.; J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2529 (1.966).
- 184.- Sackett W.M., en "Marine geochemistry". Informe NYO-3450-1 AEC, Estados Unidos; Ag., 1.965. Pag. 29.
- 185.- Morgan A. y Eakins J.D., en op. cit. ref. 146. Pag.
- 186.- Sill C.W.; Anal. Chem. 38, 1458 (1.966).
- 187.- McCormack J.J., Cripps F.H. y Wiblin W.A.; Anal. Chim. Acta 22, 408 (1.960).
- 188.- Jenkins W., McMillan J.W. y Rees T.B.; "A rapid determination of protactinium-233". Informe AERE-AM 105. UKAEA. Reino Unido; Oct., 1.967.
- 189.- Potratz H.A. y Bonner N.A., en "Collected radiochemical procedures", compn. por J. Kleinberg. Informe LA-1721. AEC. Estados Unidos. 3ª edn., Sept., 1.967.
- 190.- Nagle R.J., en "Radiochemical purification procedures for the elements", compn. por M. Lindner. Informe UCRL-14258. AEC, Estados Unidos; Jul., 1.965.
- 191.- Bulanova I.D. y Vorob'ev A.M.; Radiokhimiya 5, 623 (1.964).
- 192.- Norton E.F.; "Chemical yield determination in radiochemistry" Informe NAS-NS-3111. Nucl. Sci. Series, Natl. Acad. Sci., Estados Unidos.
- 193.- Kirby H.W.; Anal. Chem. 26, 1063 (1.954).
- 194.- Gaeta R.; "Esquema de desintegración del U-235". Informe JEN 159-DF/I 49. JEN, 1.965
- 195.- Davies O.L.; "Statistical methods in research and production".

- Oliver and Boid, Londres, 1.957. Cap. 6.
- 196.- Jaffey A.H.; "Statistical tests for counting", en "Handbook of nuclear research and technology". McGraw-Hill, Nueva York, s/fecha. Pag. 174.
- 197.- Hanna G.C.; "Alpha radioactivity", en "Experimental nuclear physics"; edn. dirig. por E. Segré. Wiley, Nueva York; Vol. 3, 1.959. Parte 9.
- 198.- Davies O.L.; op. cit. ref. 202. Cap. 4.
- 199.- Bautista E.R.B. y Domínguez G.; "Purification of ^{231}Pa from its daughter nuclides by ion-exchange in HCl-HF medium". Informe Qr 0806/I-5. JEN, Dir. Quím. Isótopos; Mar. 1.968.
- 200.- Coleman R.F.; "The precision of multi-element techniques in activation analysis", en op. cit. ref. 32. Pag. 468
- 201.- Dugain F.; "Contribution to improvements in accuracy and reproductibility of routine activation analysis"; ibid. pag. 474.
- 202.- Cali J.P.; "The role of activation analysis in the NBS Standard Reference Material Program"; ibid. pag. 490.
- 203.- Freeman D.; "Microstandards for activation analysis; ibid. Pag. 511.
- 204.- Brownlee K.A.; "Statistical theory and methodology in science and engineering". Wiley, Nueva York, 1.960. Cap. 2.
- 205.- Barney J.E.; Talanta 14, 1363 (1.967).
- 206.- Currie L.A.; Anal. Chem. 40, 586 (1.968).
- 207.- Bennet C.A. y Franklin N.L.; "Statistical analysis in chemistry and the chemical industry". Wiley, Nueva York, 1.954. Cap. 5.
- 208.- Lieser K.H.; comunicación personal.