

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

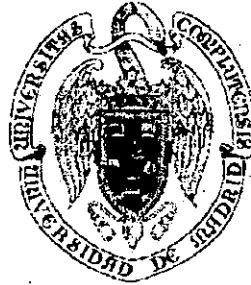
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES
E INGENIERÍA METALÚRGICA**



* 5 3 0 9 6 5 6 6 6 9 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



**ESTUDIO DE PRODUCTOS DE FISIÓN Y
ACTÍNIDOS EN COMBUSTIBLES NUCLEARES
IRRADIADOS MEDIANTE LA TÉCNICA LA-ICP-MS
(ABLACIÓN POR LÁSER-ESPECTROMETRÍA DE MASAS
CON FUENTE ICP)**

TESIS DOCTORAL



Archivo

JAVIER GARCÍA SERRANO

Madrid, 1996

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES
E INGENIERÍA METALÚRGICA**



**ESTUDIO DE PRODUCTOS DE FISIÓN Y
ACTÍNIDOS EN COMBUSTIBLES NUCLEARES
IRRADIADOS MEDIANTE LA TÉCNICA LA-ICP-MS
(ABLACIÓN POR LÁSER-ESPECTROMETRÍA DE
MASAS CON FUENTE ICP)**

**MEMORIA QUE PRESENTA JAVIER GARCÍA SERRANO PARA
OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Directores: Prof. Dr. A.J. Criado Portal
Prof. Dr. J.I. García Alonso

Instituto de Elementos Transuránidos (División de Química Nuclear)
Centro Común de Investigación, Karlsruhe (R.F. de Alemania)

Madrid, 1996

"Pues bien: yo insisto en que debemos aprender a respetar los derechos de la ilusión y a considerarla como uno de los haces propios y esenciales de la vida. Separemos lo real de lo imaginario; pero conservemos ambos mundos y sometamos cada cual a su exclusivo régimen. Nada, pues, de turbios misticismos que nacen de la confusión de fronteras. Hagamos una física lo más rigurosa que podamos: experimentemos, midamos, cortemos los tejidos con el microtomo, distendamos los poros de la materia para ver su estructura. Pero no gastemos en eso toda nuestra energía mental: reservemos buena parte de nuestra seriedad para el cultivo del amor, de la amistad, de la metáfora, de todo lo que es virtual"

José Ortega y Gasset, El Espectador II, 1917

A Charo y a mi familia

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más sincero agradecimiento a los Profesores Drs. D. Antonio José Criado Portal y D. José Ignacio García Alonso por permitirme trabajar a su lado, proporcionarme su dirección e inestimable ayuda en todo momento, por sus sabios consejos y su entrañable amistad.

A los Profesores Drs. D. Antonio Ballester y D. Enrique Otero Huerta, Directores del Departamento durante el tiempo de realización de este trabajo, y a los profesores del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica por haber puesto a mi disposición todas las facilidades para llevar a cabo la investigación.

A la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos (ENRESA) por su interés y apoyo al trabajo realizado, así como por facilitar los medios para su realización.

A la Dirección del Instituto de Elementos Transuránidos de Karlsruhe por aportar las instalaciones y el personal para llevar a cabo la investigación. Asimismo quiero agradecer a la Comisión de las Comunidades Europeas la provisión de una beca para la participación en este proyecto de investigación.

A la Dra. Margarita Rodríguez Parra y a D. Antonio Luis Iglesias Martín por su decidido interés e incansable ayuda y consejo en los momentos difíciles.

Al Dr. Lothar Koch, del Instituto de Elementos Transuránidos, por organizar y supervisar la experimentación.

Quiero agradecer especialmente a D. Bruno Giovanonne, del Instituto de Elementos Transuránidos, su colaboración imprescindible para la realización de este trabajo así como su cariño y amistad.

A los Drs. D. Jean-Paul Glatz, D. Enrique H. Toscano y D. José Spino, del Instituto de Elementos Transuránidos, por proporcionar los materiales necesarios para la experimentación y toda la importante información referente a los mismos.

Al Dr. D. Giorgos Nicolaou, del Instituto de Elementos Transuránidos, por realización de los cálculos de KORIGEN necesarios para la validación de la investigación.

A mis compañeros y amigos del Instituto de Elementos Transuránidos, especialmente a Dña. Maite Blanco Oria y D. Fabrizio Sena por su inolvidable amistad, su desinteresado apoyo y ayuda desde el principio.

Al Dr. D. Juan Blázquez Martínez, del Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas por sus imprescindibles consejos en los momentos finales de la investigación.

A mis compañeros y amigos del Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas por su comprensión y estímulo.

A mis colegas, compañeros y amigos Pedro Serrano, Joaquín Serrano, Javier Méndez y Joaquín Cobos por su ayuda técnica y por la motivación desde el primer momento.

Finalmente, quiero agradecer a mi familia su apoyo y especialmente a mi mujer, Charo, su generosa dedicación y ayuda moral y técnica desde el primer momento.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL

<u>1. INTRODUCCIÓN</u>	1
<u>1.1 OBJETIVO GENERAL</u>	3
<u>1.2 PRINCIPIOS DE QUÍMICA NUCLEAR</u>	9
1.2.1 Núcleos estables e inestables	9
1.2.2 Desintegración radiactiva	10
1.2.2.1. Desintegración α	11
1.2.2.2. Desintegración β	11
1.2.2.3. Desintegración γ . Isomería nuclear. Conversión interna	13
1.2.2.4 Otras transiciones radiactivas	14
1.2.3 Reacciones de los neutrones con el núcleo atómico	15
1.2.3.1 Las diferentes reacciones neutrónicas	15
1.2.3.2 Sección eficaz	16
1.2.4 Materiales fértiles y fisionables	19
<u>1.3 LA REACCIÓN DE FISIÓN</u>	22
1.3.1 Aspectos teóricos de la reacción de fisión	22
1.3.1.1 Mecanismos de la fisión nuclear	22
1.3.1.2 Moderación de los neutrones rápidos producidos por fisión	24
1.3.1.3 Enriquecimiento	25
1.3.2 Combustibles nucleares	27
1.3.2.1 Materiales combustibles	27
a. Criterios de fabricación	29
b. Tipos de materiales combustibles	29
c. Combustibles tipo óxido	30
1.3.2.2 Encapsulado	31

1.3.3 Quemado del combustible en el reactor.....	32
1.3.3.1 Formación de productos de fisión.....	32
1.3.3.2 Formación de elementos transuránidos.....	36
<u>1.4 EL COMBUSTIBLE NUCLEAR IRRADIADO</u>	38
1.4.1 Consideraciones generales sobre el combustible gastado.....	38
1.4.1.1 Tipos de combustibles gastados.....	39
a. Combustibles LWR (BWR y PWR).....	39
b. Combustible MOX.....	40
c. Combustible CANDU.....	40
d. Combustible HTR.....	41
e. Combustible AGR.....	41
1.4.1.2 Cambios estructurales producidos en el combustible durante la irradiación.....	41
1.4.1.3 Efectos generales de la irradiación en el combustible.....	48
a. Inventario de radionucleidos y características de la desintegración.....	44
b. Generación de calor y salida térmica.....	50
c. Estado fisicoquímico del combustible gastado.....	50
c.1 Efectos de la radiación en estado sólido.....	50
c.2 Efectos químicos.....	51
c.3 Fracturas de las pastillas de combustible.....	53
c.4 Reestructuración del combustible.....	54
c.5 Formación de fases de productos de fisión.....	54
c.6 Liberación de gases de fisión.....	55
c.7 Integridad de la vaina.....	56
1.4.2 Estudio de la composición del combustible nuclear irradiado.....	57
1.4.2.1 Simulación mediante el código KORIGEN.....	57
1.4.2.2 Técnicas de análisis utilizadas para la caracterización del combustible nuclear irradiado.....	60

a. Análisis por microsonda electrónica (EPMA).....	60
b. Espectrometría de masas de ión secundario (SIMS).....	61
c. Espectrometría γ	62
d. Espectrometría de masas por ionización térmica (TIMS).....	64
e. Ensayos de pasivación neutrónica.....	66
<u>1.5 EL ICP-MS Y SU ADAPTACIÓN COMO</u>	
<u>TÉCNICA DE ANÁLISIS DE SÓLIDOS (LA-ICP-MS)</u>	68
1.5.1 Características del ICP-MS.....	69
1.5.1.1 Orígenes de la técnica.....	69
a. La fuente de iones: El plasma de acoplamiento inductivo.....	69
a.1 La antorcha y el plasma.....	69
a.2 Introducción de muestras en el plasma.....	71
a.3 Propiedades del plasma.....	72
b. Extracción de los iones a un espectrómetro de masas.....	75
c. Enfocado de los iones.....	76
c.1 Operación con las lentes iónicas.....	76
c.2 Lentes iónicas en ICP-MS.....	79
c.3 Efectos espacio-carga.....	81
d. El cuadrupolo como filtro de masas.....	82
d.1 Configuración del cuadrupolo.....	82
d.2 Características y espectros de	
masas de los cuadrupolos.....	83
d.3 Medida y adquisición de datos.....	84
d.4 Otros espectrómetros de masas.....	85
e. Detección de los iones.....	86
e.1 Multiplicador de electrones tipo chaneltron.....	86
1.5.2. La ablación por láser como método de introducción	
de muestras al ICP-MS.....	88
1.5.2.1 La toma de muestra por láser.....	88
1.5.2.2 Comparación con otras técnicas.....	90
1.5.2.3 Preparación de muestras para el análisis.....	93
1.5.2.4 Caracterización de combustibles nucleares irradiado.....	94

<u>2. INSTRUMENTACIÓN, MATERIALES Y MÉTODOS</u>	97
<u>2.1 INSTALACIÓN DEL EQUIPO DE LA-ICP-MS</u>	99
2.1.1 Instalación del ICP-MS en caja de guantes	99
2.1.1.1 Antecedentes	99
2.1.1.2 El ICP-MS instalado en caja de guantes	101
2.1.2 Instalación del equipo de LA-ICP-MS en una celda caliente	103
2.1.2.1 Fuente láser y periscopio	103
2.1.2.2 Celda de ablación	104
2.1.2.3 Plataforma móvil	105
2.1.2.4 Equipo informático	105
2.1.3 Proceso de toma de muestras y adquisición de datos	107
2.1.3.1 Preparación de las muestras	107
2.1.3.2 Condiciones de operación del equipo	107
2.1.3.3 Toma de datos y análisis de los resultados	109
2.1.3.4 Características técnicas del equipo	111
<u>2.2 CARACTERÍSTICAS DE LAS MEDIDAS DE LA-ICP-MS</u>	113
2.2.1 Medida del fondo espectral	113
2.2.2 Ejemplo cualitativo. Análisis semicuantitativo de Zircaloy sin irradiar	115
2.2.3 Optimización de la señal con SIMFUEL	117
2.2.3.1 Optimización de la distancia de enfoque	119
2.2.3.2 Optimización de la potencia del láser	120
2.2.3.3 Frecuencia del pulso láser	121
2.2.3.4 Optimización de la potencia del plasma y el flujo de gas portador	122
2.2.3.5 Precisión de la medidas. Uso de relaciones isotópicas	125

2.2.4 Selección de un patrón interno para la medida semicuantitativa de los productos de fisión y actínidos en un combustible nuclear irradiado.....	126
<u>2.3 CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS</u>	130
2.3.1 El SIMFUEL como material de referencia en combustible tipo UO ₂ ...	130
2.3.1.1 Características del SIMFUEL.....	130
2.3.1.2 Análisis por vía húmeda del SIMFUEL.....	133
2.3.2 Combustibles comerciales tipo LWR.....	143
2.3.3 Combustibles experimentales tipo HWR.....	147
2.3.4 Combustibles experimentales FBR.....	149
<u>2.4 MÉTODOS</u>	153
2.4.1 Análisis cuantitativo. Interferencias.....	153
2.4.2 Medida de relaciones isotópicas. Discriminación de masas.....	159
2.4.3 Análisis semicuantitativo.....	166
2.4.3.1 Estimación de los productos de fisión.....	166
2.4.3.2 Estimación de los actínidos.....	168
<u>3. RESULTADOS</u>	171
<u>3.1 ESTUDIOS PRELIMINARES</u>	173
3.1.1 Análisis elemental semicuantitativo de un combustible irradiado tipo óxidos mixtos (MOX).....	173
3.1.2 Estudio del Xe producido por fisión en combustibles irradiados.....	179

3.1.3 Comparación entre los datos obtenidos por ICP-MS y LA-ICP-MS	185
--	-----

3.2 ESTUDIO DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

<u>DE NÚCLIDOS EN COMBUSTIBLES IRRADIADOS</u>	191
3.2.1 Combustible B2	191
3.2.1.1 Productos de fisión	191
3.2.1.2 Actínidos	204
3.2.2 Combustible B4	212
3.2.2.1 Productos de fisión	212
3.2.2.2 Actínidos	222
3.2.3 Combustible H1	229
3.2.3.1 Productos de fisión	229
3.2.3.2 Actínidos	236
3.2.4 Combustible H2	243
3.2.4.1 Productos de fisión	243
3.2.4.2 Actínidos	247
3.2.5 Combustible F1	250
3.2.5.1 Productos de fisión	250
3.2.5.2 Actínidos	254
3.2.6 Combustible F2	260
3.2.6.1 Productos de fisión	260
3.2.6.2 Actínidos	261
3.2.7 Comparación entre los combustibles estudiados	264
3.2.7.1 Estudio de los rendimientos de fisión	264
3.2.7.2 Relaciones entre isótopos de Nd	266
3.2.7.3 Variación de las abundancias isotópicas de plutonio	267
3.2.7.4 La relación $^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ como indicador del perfil del flujo en el combustible	268

<u>3.3 ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO</u>	272
3.3.1 Actínidos	273
3.3.1.1 Análisis semicuantitativo de actínidos en el combustible B2 ..	274
3.3.1.2 Análisis semicuantitativo de actínidos en el combustible B4 ..	282
3.3.2 Estimación semicuantitativa de cerio y neodimio	287
<u>4. CONCLUSIONES</u>	301
<u>4.1 PUESTA A PUNTO DE LA TÉCNICA LA-ICP-MS</u>	303
<u>4.2 APLICACIÓN AL ESTUDIO DE COMBUSTIBLES IRRADIADOS</u>	303
4.2.1 Estudio de los productos de fisión	303
4.2.2 Estudio de los actínidos	304
<u>5. PROBLEMÁTICA PENDIENTE. PROPUESTAS</u> <u>PARA TRABAJOS FUTUROS</u>	307
<u>6. BIBLIOGRAFÍA</u>	315

1. INTRODUCCIÓN

1.1 OBJETIVO GENERAL

La creciente demanda de energía ha producido un desarrollo considerable de las diferentes fuentes que la generan, en especial de la energía nuclear que, en el año 1995 aportaba un 7,1% de la demanda de energía primaria en el mundo [1].

Al igual que en cualquier otra actividad industrial, en la producción de energía eléctrica de origen nuclear se crean una serie de problemas que requieren un continuo esfuerzo de investigación para resolverlos. Debido a las características intrínsecas de este tipo de generación de energía, el esfuerzo tecnológico debe estar no sólo orientado a la obtención de mejores rendimientos energéticos (desarrollo de nuevos reactores o combustibles por ejemplo) sino que además debe estar potenciado en el desarrollo de todos los aspectos relacionados con la seguridad en todas las etapas que son necesarias para la producción de energía de origen nuclear [2-3].

Al conjunto de todas estas etapas se le conoce con el nombre de ciclo del combustible nuclear y va desde la minería del uranio hasta el almacenamiento definitivo de los residuos. En cada una de estas etapas aparece, en mayor o menor cantidad y actividad, material radiactivo. En la figura 1.1.1 se muestra el ciclo del combustible nuclear indicando los residuos que se producen en cada etapa del mismo. El concepto de seguridad exige un control exhaustivo de este material con objeto de conocer su peligrosidad potencial y establecer los criterios de seguridad necesarios para asegurar la estabilidad de los residuos durante un periodo muy largo de tiempo.

Para este control exhaustivo será necesario conocer el inventario de materia radiactiva del flujo que sale de cada etapa del ciclo. En muchas de las etapas del ciclo del combustible nuclear se producen residuos de baja y media actividad cuyo estudio o caracterización no presenta grandes dificultades y las técnicas utilizadas para ello están muy desarrolladas [1]. Sin embargo, la caracterización del combustible gastado presenta grandes dificultades como veremos seguidamente.

La caracterización del combustible gastado es necesaria no sólo desde el punto de vista de la salvaguardia (conocer el inventario de radionúclidos) y de su estudio como residuo de alta actividad, sino que además es de gran interés para conocer el comportamiento del combustible durante el periodo de irradiación en el reactor. Por ejemplo, recientes estudios encaminados a la fabricación de

combustibles que permitan la transmutación de los actínidos minoritarios (Np, Am, Cm) , requieren de la caracterización del combustible gastado con el fin de evaluar la eficacia de la transmutación [4-7].

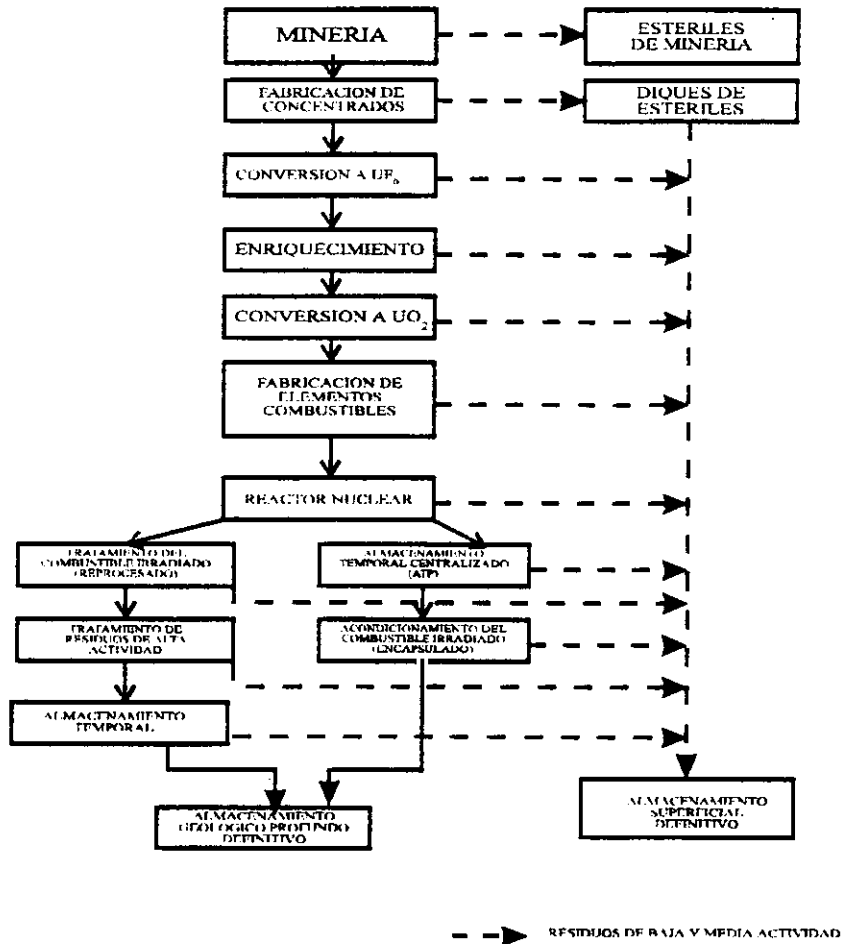


Figura 1.1.1 Esquema del ciclo del combustible nuclear

Caracterización del combustible nuclear gastado.

La determinación del inventario de productos de fisión y actínidos en el combustible gastado proporciona los datos necesarios para la caracterización de este residuo. Sin embargo, la caracterización física y química del combustible gastado puede proporcionar también gran cantidad de información aplicable al diseño y desarrollo de nuevos combustibles. Existen muchos parámetros en la irradiación de

un combustible nuclear que pueden quedar perfectamente determinados con la completa caracterización del mismo. Un estudio completo implica la utilización de gran variedad de técnicas de análisis. Del análisis químico destructivo se pueden obtener parámetros como, por ejemplo, el grado de quemado o, en el caso concreto de la irradiación de combustibles con actínidos minoritarios, conocer qué cantidad de un determinado isótopo ha desaparecido por captura neutrónica o por fisión. Estudios de espectrometría γ o de emisión neutrónica (no destructivos) proporcionan datos sobre dosimetría, distribución de algunos radionucleidos etc. [8-9].

Sin embargo los estudios de caracterización de este tipo de material presentan una serie de dificultades prácticas:

- La elevada radiactividad del combustible gastado. Este hecho implica la utilización de medios de protección excepcionales para el operador. Por tanto cualquier estudio con este material deberá realizarse en celdas calientes con protección contra la radiación α , β , γ y neutrónica.
- La falta homogeneidad química del material. Durante el periodo de irradiación del combustible en el reactor nuclear se forman actínidos (Np, Pu, Am, Cm) y productos de fisión a partir del uranio. Estos nuevos elementos formados no se encuentran homogéneamente distribuidos en la matriz, generalmente de UO_2 , debido, entre otras causas, a que el flujo y la energía de los neutrones que producen las reacciones de fisión así como las de captura neutrónica es diferente en el centro de la que existe en el exterior de la varilla de combustible, produciéndose un aumento en las concentraciones de todos los nuevos elementos formados en la parte del combustible más cercana a la vaina [10]. Además por el efecto del gradiente de temperatura entre el centro de la pastilla (más caliente) y la parte exterior (más fría) se produce la migración de productos de fisión volátiles hacia la superficie externa. Por otro lado, algunos de los elementos formados a partir de la fisión del uranio son gaseosos y quedan ocluidos muy a menudo en los límites de grano.
- La necesidad de aplicar diferentes técnicas de caracterización. Un análisis químico convencional (U, Pu, Nd) exige la disolución de una pastilla de combustible en ácido nítrico 7M (condiciones del proceso PUREX) [11-12]. Con ello se obtienen las concentraciones globales de estos elementos, lo que permite

determinar el inventario de isótopos fisibles (^{235}U , ^{239}Pu) y el quemado del combustible (^{148}Nd) [13]. Análisis más avanzados permiten la determinación de la mayoría de los elementos presentes en el combustible a excepción de los gases de fisión que se pierden durante el proceso de disolución y de algunos metales nobles producidos por fisión que no pueden ser disueltos completamente en las condiciones convencionales [14].

El proceso de análisis químico por vía húmeda, aunque más exacto y preciso para concentraciones globales, requiere por tanto un largo y complejo proceso de disolución y preparación de las muestras perdiéndose además toda la posibilidad de estudiar la distribución espacial de los elementos en la pastilla. Estos estudios de la variación radial de las concentraciones son de gran utilidad para conocer el comportamiento del combustible en el reactor, y deberán ser utilizados para prever el comportamiento del combustible en un almacenamiento geológico profundo [15].

Para este tipo de estudios son necesarias técnicas de análisis directo sobre el sólido que posean suficiente resolución lateral como para poder detectar esos cambios en la concentraciones y además deben tener la sensibilidad adecuada para medir elementos presentes a muy baja concentración. La técnica más comúnmente utilizada es el análisis por microsonda electrónica (EPMA) que permite el estudio de zonas muy concretas de la muestra (del orden de $1\mu\text{m}^2$) [16]. Sin embargo, carece de la sensibilidad necesaria para medir algunos elementos a bajas concentraciones, y no proporciona información isotópica.

Información longitudinal del quemado del combustible y de dosimetría se obtiene por espectrometría γ (^{137}Cs) o medidas neutrónicas [8-9].

• La composición isotópica de los elementos de fisión diferente a la natural.
Aparte de las peculiaridades intrínsecas del combustible irradiado antes comentadas, alta actividad y falta de homogeneidad, aparece una propiedad que le distingue completamente del resto de materiales convencionales. Esta diferencia es la composición isotópica de los elementos producidos por fisión presentes en el combustible.

En la Tabla 1.1.I se comparan las abundancias isotópicas de circonio y cesio tal y como se encuentran en la naturaleza con las medidas en un combustible nuclear irradiado típico (40 000 MWd/TmU y 10 años de enfriamiento).

Tabla 1.1.I. Valores en las abundancias isotópicas (en % atómico) para el circonio y el cesio en "naturales" y en un combustible nuclear irradiado típico [17-19].

ISOTOPO	ABUNDANCIA ISOTOPICA NATURAL	ABUNDANCIA ISOTOPICA EN UN COMBUSTIBLE IRRADIADO (*)	VIDA MEDIA
⁹⁰ Zr	51,45	3,8	ESTABLE
⁹¹ Zr	11,32	16,0	ESTABLE
⁹² Zr	17,19	17,5	ESTABLE
⁹³ Zr	-	19,3	1,5E6 años
⁹⁴ Zr	17,28	21,2	ESTABLE
⁹⁶ Zr	2,76	22,3	ESTABLE
¹³³ Cs	100	45,97	ESTABLE
¹³⁴ Cs	-	0,19	2,06 años
¹³⁵ Cs	-	13,55	2E6 años
¹³⁷ Cs	-	40,28	30,17 años

(*) Datos obtenidos por KORIGEN para un quemado de 40000MWd/THM y un tiempo de enfriamiento de 10 años

Como se puede observar, tras la fisión, las abundancias isotópicas de Zr y Cs, al igual que para muchos otros elementos, es completamente diferente de la natural. Así, por ejemplo el ⁹⁰Zr es el isótopo más abundante del Zr natural y el ⁹⁶Zr el más escaso. En el Zr de fisión esta proporción se invierte. Esto significa que el Zr de fisión tiene un peso atómico superior al Zr natural; 93,23 respecto a 91,22 g/mol del natural. La utilización de técnicas de caracterización que no proporcionen información isotópica (por ejemplo microsonda electrónica) estarán sujetas a errores sistemáticos cuando se usa un elemento natural para calibrar la técnica.

Por otra parte, las abundancias isotópicas de los productos de fisión no son constantes. Dependen del tipo de reactor, de la fuente de fisión (²³⁵U ó ²³⁹Pu), del espectro energético de los neutrones y de su flujo, del grado de quemado y del tiempo de enfriamiento. Sin embargo, los cambios en las abundancia isotópicas en función de todos los parámetros son mucho más acusados para los actínidos. Para el plutonio formado en el reactor también se observa una diferencia en las abundancias isotópicas pero en este caso es mucho más acusada con la variación del grado de quemado.

El campo nuclear trata más de isótopos que de elementos. La determinación de relaciones isotópicas en los productos de fisión y en los actínidos, proporciona información adecuada para una mayor profundización en la caracterización del combustible nuclear irradiado. Por ello es necesario contar con una técnica de análisis que permita la obtención de información isotópica en este tipo de muestras.

Como antes se ha comentado existen varias limitaciones (alta actividad, material no homogéneo, necesidad de utilización de varias técnicas, composición isotópica diferente y variable) que dificultan la completa caracterización química del combustible gastado. La utilización conjunta de técnicas de análisis directo en el sólido junto con técnicas de análisis isotópico permitiría eliminar gran parte de las dificultades intrínsecas que se presentan en la caracterización de este tipo de materiales. El análisis directo sobre el sólido disminuye las necesidades de manipulación de la muestra y, por tanto, las dosis de radiación del personal que la realiza. Por otra parte permite también la realización de estudios para la determinación de la distribución espacial de todos los productos de fisión y actínidos en el combustible sin las pérdidas que caracterizan a las técnicas destructivas (gases de fisión como xenon o kriptón, volátiles como el yodo; metales nobles como el rutenio, rodio, paladio, etc.).

La utilización de una técnica de análisis isotópico, basada en la espectrometría de masas, permitiría eliminar los problemas de las técnicas convencionales (microsonda electrónica) y proporcionar la información isotópica necesaria para este tipo de estudios de caracterización. Con este objetivo, hemos realizado la primera aplicación a nivel mundial de la técnica de ablación por láser acoplada a un espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

La puesta a punto de la instrumentación, su optimización y su aplicación a la caracterización de combustibles nucleares irradiados es el objetivo de la presente tesis. La investigación se ha llevado a cabo en la división de Química Nuclear del Instituto de Elementos Transuránidos del Centro Común de Investigación de la Comisión de las Comunidades Europeas de Karlsruhe (República Federal de Alemania), bajo la dirección del profesor Dr. Antonio Criado Portal de la Universidad Complutense de Madrid y la supervisión directa del Dr. José Ignacio García Alonso, profesor titular de la Universidad de Oviedo.

1.2. PRINCIPIOS DE QUÍMICA NUCLEAR

1.2.1 Núcleos estables e inestables.

En el núcleo del átomo existen protones y neutrones, designándose ambas partículas con el término común de nucleones. Las fuerzas de atracción entre nucleones deben sobrepasar en gran medida a las coulómbicas de repulsión entre los protones como lo demuestra el hecho de la existencia de átomos estables con mayor número de protones que de neutrones [20].

Los diferentes núclidos pueden estar clasificados en dos grupos según puedan modificar su estructura espontáneamente (núclidos radiactivos) o no (núclidos estables). Esta estabilidad de los núclidos es función del número absoluto de protones (Z) y de neutrones (N) así como de la relación N/Z . Si se representa el número atómico Z en función del número de neutrones N , los núclidos estables se encuentran, salvo contadas excepciones, en una zona curva por debajo de la línea $N=Z$ (Figura 1.2.1). De este modo se puede comprobar que al crecer Z , para que el átomo sea estable, deberá crecer simultáneamente la relación N/Z .

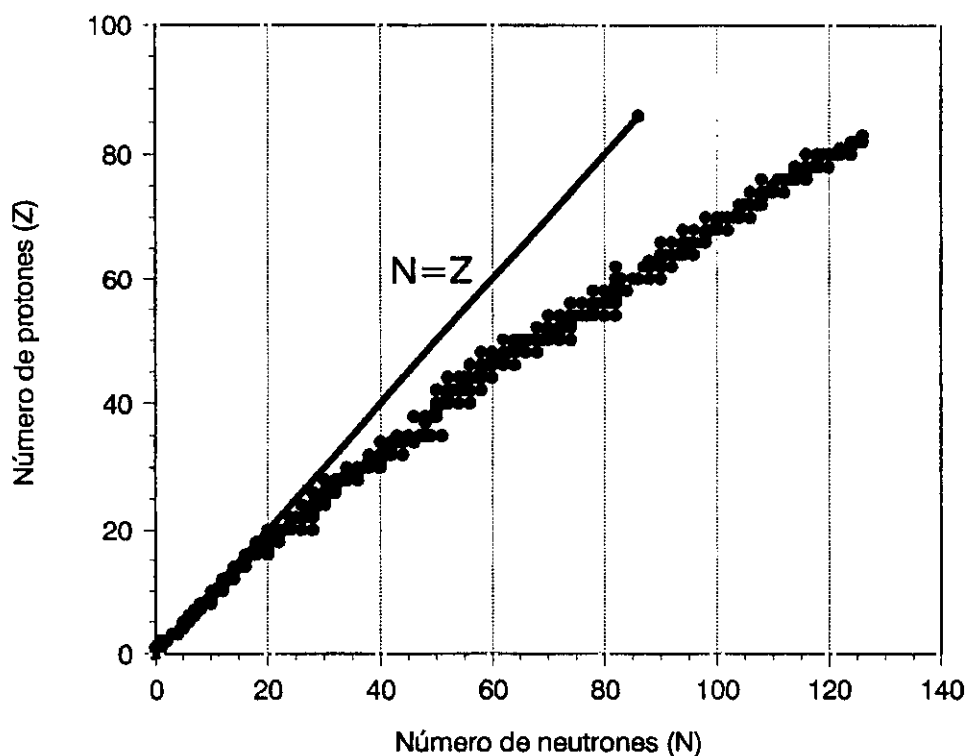


Figura 1.2.1. Distribución de los núcleos estables en función de N y Z .

Por otro lado, los protones y los neutrones no pueden ocupar más que niveles discretos de energía y están independientemente asociados en capas que quedan saturadas por 2, 8, 20, 28, 50 u 82 protones ó 2, 8, 20, 50, 82 ó 126 neutrones. Los núclidos que poseen estas capas saturadas de protones o neutrones tienen una acrecentada estabilidad. Por ejemplo para $Z=20$ (Calcio) hay un número mayor de isótopos estables que para sus átomos vecinos o incluso de ausencia de núclidos estables con 19 ó 21 neutrones. El ^{40}Ca , constituido por 20 protones y otros tantos neutrones es estable y representa más del 97% de la abundancia isotópica natural del calcio.

1.2.2 Desintegración radiactiva

De acuerdo con lo expuesto anteriormente un átomo puede ser inestable debido a la configuración de su núcleo. Como el átomo tiende siempre espontáneamente a buscar la estabilidad, al cabo de un tiempo más o menos largo experimentará una transición radiactiva, emitiendo al mismo tiempo una cierta radiación y transformándose en otro átomo.

Esta transformación espontánea de la estructura de un átomo sigue una ley cinética de reacción de primer orden [21]:

$$-dN/dt = \lambda N \quad (1.2.1)$$

la velocidad de desintegración de la especie N es proporcional al número de átomos N presentes. La integración de la ecuación diferencial (1.2.1) lleva a

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.2.2)$$

siendo N_0 el número de átomos N a tiempo $t = 0$. La constante λ se denomina constante radiactiva, es característica de un núcleo dado y tiene dimensiones de s^{-1} . De todas formas, el grado de desintegración de un núcleo radiactivo se define preferentemente por el periodo de vida media T , tiempo necesario para que el número de átomos inicialmente presentes se reduzca a la mitad:

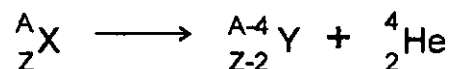
$$T = \ln 2/\lambda \quad (1.2.3)$$

La desintegración de los nucleidos radiactivos puede tener lugar de diferentes formas según sea la causa de la inestabilidad del átomo:

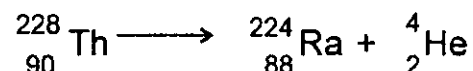
- Cuando la energía de unión del núcleo es débil.
- Cuando la relación N/Z es demasiado pequeña.
- Cuando la relación N/Z es muy elevada comparada con la de los átomos estables.

1.2.2.1 Desintegración α .

Este tipo de desintegración sólo ocurre en elementos de elevado número atómico, como por ejemplo el uranio. En las transiciones α el núcleo alcanza la estabilidad por emisión de un núcleo de helio (partícula α). En este caso el núcleo residual queda con dos protones y dos neutrones menos que el núcleo emisor [22]:



Un ejemplo de este tipo de desintegración es la del ${}^{228}\text{Th}$.



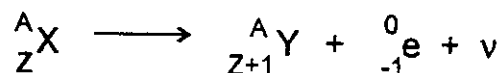
El ${}^{228}\text{Th}$ emite dos grupos de partículas α . En el 72% de los casos la partícula α tiene una energía de 5,423 MeV y el núcleo residual queda en su estado fundamental. Menos frecuentemente (28% de los casos), la energía de la emisión α es algo menor; 5,338 MeV, quedando el núcleo residual excitado y pasando al estado fundamental por medio de una emisión γ y con una energía de 0,084 MeV.

1.2.2.2 Desintegración β

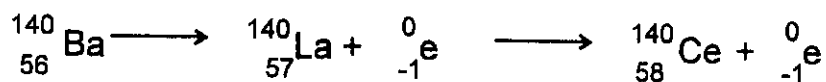
Cuando un núcleo contiene un número excesivo de neutrones, uno de ellos se transforma espontáneamente en un protón, una partícula β negativa (β^-) y en un antineutrino. El protón formado permanece en el núcleo del átomo y la partícula β^- y

el antineutrino salen expelidos al exterior con una energía cinética que puede ser elevada.

De este modo, en la desintegración β^- se forma un nuevo átomo con un protón más y un neutrón menos:



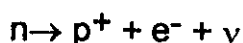
Un ejemplo de la emisión β^- es la desintegración del ${}^{140}\text{Ba}$:



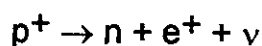
Una partícula β^- no es más que un electrón que aparece en la desintegración de un núcleo cuya velocidad es siempre inferior a cierta velocidad máxima, característica del núcleo radiactivo. Por tanto, un átomo que experimente este tipo de desintegración, dará origen a electrones con todas las energías por debajo de la energía máxima correspondiente a ese núclido, lo que significa que el espectro energético de la radiación β producida es continuo.

Al igual que en todas las transformaciones radiactivas en la emisión β se cumplen las leyes de conservación de la energía. Por lo tanto, la energía que se libera en la transformación es debida a que parte de la masa del núclido emisor se transforma en energía, la cual aparece en forma de energía cinética del antineutrino y del electrón.

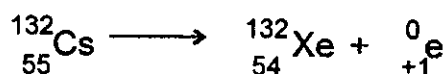
Este tipo de desintegración se da también con neutrones libres (el tiempo de vida media del neutrón libre es de unos 14 minutos):



La desintegración β positiva (β^+) es muy similar a la anterior. Cuando un núcleo tiene exceso de protones, para alcanzar la estabilidad un protón se convierte espontáneamente en un neutrón, una partícula β^+ o positrón y en un neutrino:



Ahora bien, esta transformación no puede darse con protones libres ya que son estables, produciéndose únicamente en el interior del núcleo cuando un protón puede recibir la energía necesaria de los otros nucleones. Este tipo de desintegración da lugar a un nuevo núclido con un protón menos, como se observa en la reacción:



1.2.2.3 Desintegración γ . Isomería nuclear. Conversión interna.

En los dos tipos de desintegración antes explicados, α y β , se afirmó que los núclidos residuales obtenidos por desintegración alcanzaban posteriormente su estado normal por medio de la emisión de radiación γ , sin precisar cual era el intervalo de tiempo que mediaba entre la emisión de la partícula α o β y la del rayo γ . Este periodo de tiempo es tan pequeño (entre 10^{-11} y 10^{-13} segundos), que fue muy difícil probar que la radiación γ era emitida por el núcleo residual y no por el núcleo inicial que se transformaba [21-22].

La consecuencia que puede deducirse de este hecho es que un núcleo excitado que debe lograr la estabilidad a través de emisión γ , no puede permanecer excitado por un periodo apreciable de tiempo.

Si un núcleo dado pudiese permanecer en un nivel excitado un periodo apreciable de tiempo, de incluso años, como la transición γ ocurre sin cambio en el número de nucleones, tendríamos dos especies idénticas, excepto en sus propiedades radiactivas, ya que el núcleo después de emitir la radiación γ puede ser radiactivo. Normalmente esto no ocurre, y esta transición es inmediata, aunque en algunos casos es retardada.

Este fenómeno se conoce como isomería nuclear en el cual un núcleo puede estar en un estado metaestable, e incluso dos, por encima del nivel fundamental. El miembro con energía más elevada de una pareja de isómeros, es decir, el que se encuentra en estado metaestable, se le suele designar añadiendo la letra *m*. Por

ejemplo el ^{113m}In designa un estado de energía de 0,393 MeV por encima del estado fundamental. El periodo de semidesintegración del ^{113m}In es de 105 minutos, pero otros isómeros tienen periodos mucho más largos, incluso de años.

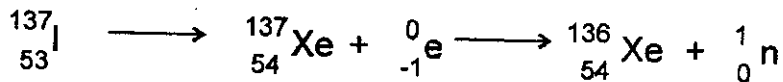
A la transición radiactiva entre el estado metaestable y el fundamental se le conoce como transición gamma. Esta es la única transición radiactiva nuclear en la cual sólo aparece radiación γ , ya que generalmente aparece conjuntamente a otras partículas (α o β).

En un proceso de conversión interna, la estructura del núcleo no cambia, pero el átomo pierde uno de sus electrones orbitales internos y a esta pérdida es debido el que los procesos de conversión interna se produzcan siempre acompañados de radiación X, no siendo esta última radiación de origen nuclear, sino debida a que, el lugar vacío dejado en la configuración electrónica del átomo por electrón que es expulsado, es llenado posteriormente por otro electrón de otra capa exterior que salta a ese lugar vacío, con la consiguiente emisión de rayos X.

1.2.2.4 Otras transiciones radiactivas.

Una transición radiactiva muy poco frecuente es aquella en la que el núcleo excitado con exceso de neutrones emite uno de ellos para buscar la estabilidad. La energía de excitación del núcleo debe ser muy elevada para que se produzca este tipo de desintegración.

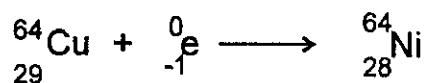
Un ejemplo de esta clase de transición es el siguiente:



Las desintegraciones de este tipo no son frecuentes pero, sin embargo, son de suma importancia ya que dan lugar a neutrones diferidos o retardados de gran trascendencia en cinética de reactores nucleares.

Otro tipo de desintegración radiactiva es la captura electrónica orbital, que se produce en núcleos con protones en exceso. En este caso el núcleo captura uno de sus electrones orbitales, generalmente de la capa K y se une a un protón

convirtiéndose en un neutrón y se emite un neutrino. El vacío producido en la capa electrónica es llenado posteriormente por otro electrón de otra capa, con la consiguiente emisión de radiación X [20].



1.2.3 Reacciones de los neutrones con el núcleo atómico

1.2.3.1 Las diferentes reacciones neutrónicas.

En la figura 1.2.2 se representan las diferentes interacciones que se pueden producir entre el neutrón y el núcleo atómico. Estas interacciones pueden ser descritas mediante la mecánica clásica (caso A) o bien definiendo un paso intermedio con un núcleo inestable y excitado (resto de los casos).

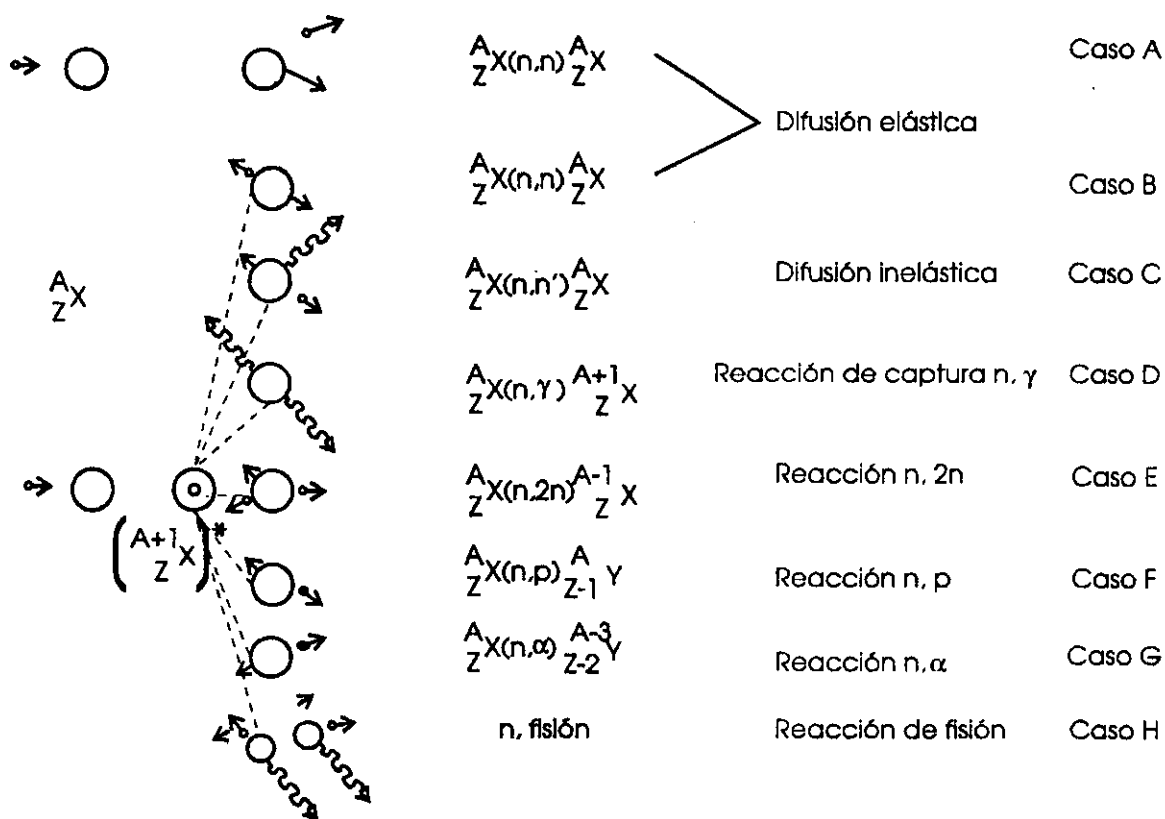


Figura 1.2.2 . Las diferentes reacciones neutrónicas.

En los casos A y B se habla de difusión elástica porque existe conservación de la energía cinética del sistema. Estas dos reacciones, que en realidad no son tales, son la descripción mediante dos modelos del mismo fenómeno. El caso B se denomina a veces difusión resonante.

Cuando hay una transformación de energía cinética en energía potencial se habla de difusión o interacción inelástica (caso C). El intermediario vuelve al estado inicial emitiendo un neutrón y radiación γ . Un indicio que justificaría la existencia de este intermediario sería el tiempo de reacción (de 10^{-14} a 10^{-19} s), más largo que el que necesita el neutrón para recorrer el diámetro del núcleo atómico (normalmente 10^{-20} a 10^{-23} s).

Desde el punto de vista del balance energético, esta reacción de difusión hace perder energía a los neutrones incidentes, por lo que se hablará del concepto de frenado de los mismos y se introducirá la noción de moderación.

Ciertas reacciones se denominan de captura radiactiva y se designan por reacciones (n, γ) (caso D). Se produce la absorción del neutrón incidente con la formación de un nuevo núcleo que, debido a la energía cinética y a la liberación de energía de unión del neutrón incidente, se convierte en un estado nuclear excitado. El proceso de desexcitación requiere la emisión, casi instantánea, de radiación γ .

La absorción de un neutrón puede llevar a la emisión de otras partículas (casos E-G) y, si la energía del neutrón incidente es muy elevada, lleva a la reacción de espalación en la que se produce al arranque por un neutrón de más partículas del núcleo (n, p ó α generalmente).

Un neutrón incidente puede provocar la fisión de núcleos pesados (caso H). El núcleo intermediario se disocia en dos fragmentos radiactivos más dos o tres neutrones y una gran cantidad de energía. La reacción de fisión inducida, también llamada reacción (n, f) será descrita más adelante [20].

1.2.3.2 Sección eficaz

Se han estudiado anteriormente los diferentes tipos de reacciones que pueden tener lugar al incidir un neutrón con un núcleo. Sin embargo el que se produzca o no la reacción depende de algunos factores tales como la energía del

neutrón incidente o si el núcleo blanco es susceptible de "reaccionar" con el proyectil, en este caso el neutrón. La magnitud que define la posibilidad de que un neutrón induzca alguna de las reacciones previamente descritas se denomina sección eficaz, σ_i y posee dimensiones de superficie. De esta forma, la velocidad de reacción de tipo i , por unidad de volumen, es proporcional al número de núcleos N , al flujo homogéneo de neutrones incidentes, ϕ [$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$] y a la probabilidad de que un neutrón induzca la reacción (i , σ_i):

$$-dN/dt = \sigma_i N \phi \quad (1.2.4)$$

la integración de esta ecuación diferencial entre $t=0$ y $t=t$ queda:

$$N = N_0 e^{-\sigma_i \phi t} \quad (1.2.5)$$

donde N_0 es el número de núclidos de la especie N a tiempo $t=0$ suponiendo que ϕ es constante durante el intervalo de tiempo t . σ_i es la sección eficaz de la reacción i expresada en barnios: $1 \text{ b [barn]} = 10^{-28} \text{ cm}^2$. Esta probabilidad de reacción puede ser interpretada como la superficie ficticia que presentará el núcleo-blanco al flujo de neutrones incidentes para la reacción considerada.

A menudo los neutrones pueden inducir más de una reacción con un núclido hablándose entonces de secciones eficaces parciales, denominadas por ejemplo σ_c para la sección eficaz de captura, σ_f para la de fisión o $\sigma_{n,\alpha}$ para la sección eficaz de la reacción (n, α) . La suma de las secciones eficaces parciales da la sección eficaz total de la reacción, que representa la probabilidad total de reacción de un nucleido dado. Este hecho es de gran importancia en el caso del uranio. En el reactor nuclear al ser bombardeado por neutrones el ^{235}U no sólo produce reacciones de fisión sino que además alguno de los neutrones liberados inducen la reacción de captura del ^{235}U para producir ^{236}U .

De otro modo, la medida que define si un núcleo es susceptible de experimentar una reacción nuclear es la sección eficaz macroscópica, Σ :

$$\Sigma = N_v \sum_n y_i \sigma_i \quad (1.2.6)$$

siendo N_v el número total de átomos por unidad de volumen

y_j la fracción atómica de núclidos j

σ_j la sección eficaz del núclido j

La sección eficaz macroscópica se expresa en m^{-1} y, al igual que para las secciones eficaces microscópicas, puede ser total o parcial según las reacciones consideradas, y es particular de un material dado.

Las secciones eficaces son función:

- de la estructura de los núcleos,
- de la energía de los neutrones incidentes.

En general, a mayor estabilidad del núcleo, menor sección eficaz.

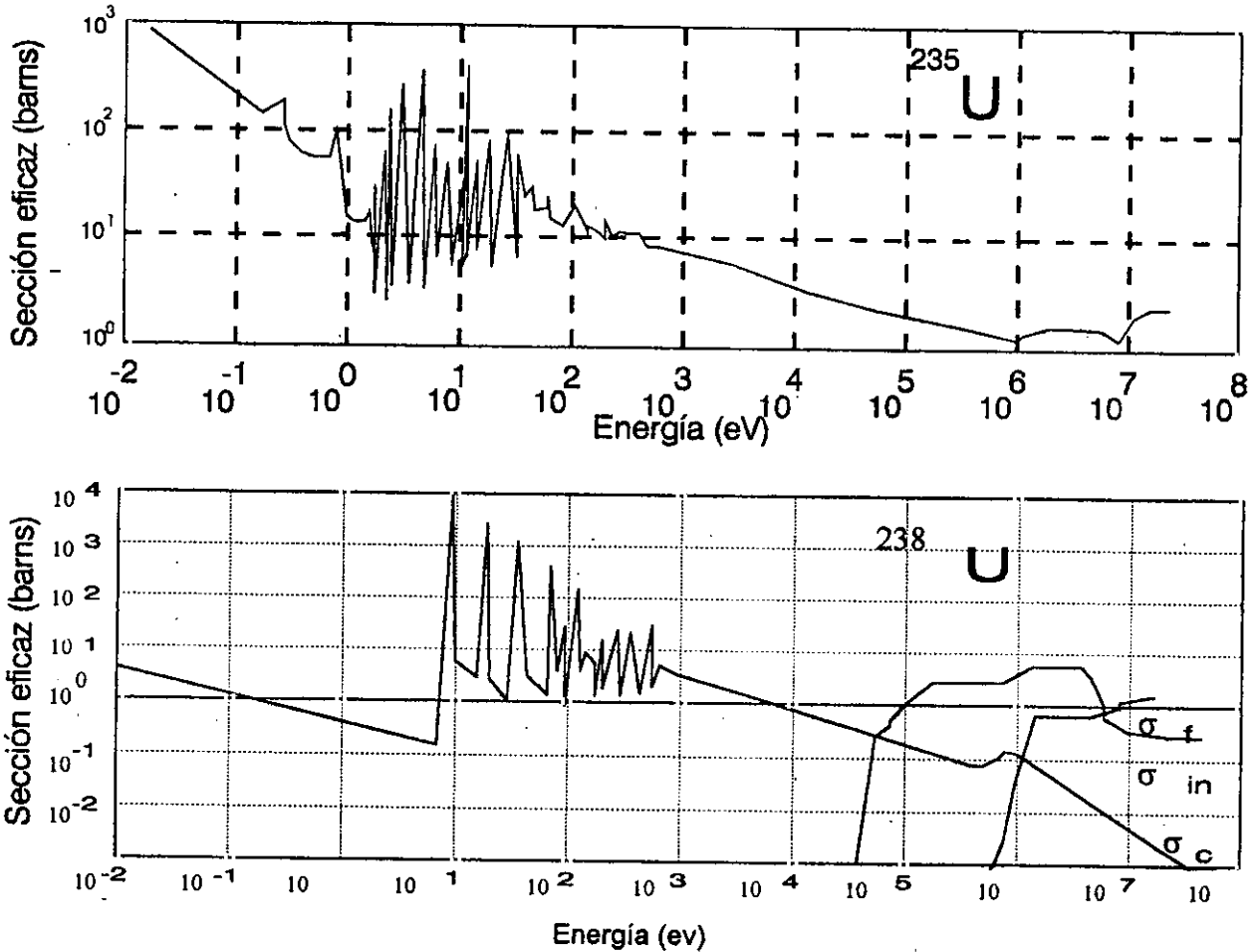


Figura 1.2.3. Secciones eficaces para dos isótopos de uranio.

Como puede verse en la figura 1.2.3, las secciones eficaces para los dos isótopos más importantes de uranio, presentan unas diferencias significativas. Dependiendo de la energía del neutrón incidente cada isótopo presentará una sección eficaz diferente ya sea de fisión o de captura. Para un mismo rango de energía del neutrón el ^{235}U se fisiónará mientras que con el ^{238}U se producirán mayoritariamente reacciones de captura neutrónica. Este es el efecto que se observa en los reactores nucleares denominados "térmicos" como se explicará más adelante.

A veces aparecen, como se ve en la figura 1.2.3 notables incrementos de la secciones eficaces para ciertos valores de la energía de los neutrones. Este fenómeno se conoce como resonancia y se produce debido a que el aporte energético del neutrón incidente (energía cinética más energía de unión), lleva al núcleo compuesto a un nivel cuántico superior [20,24].

1.2.4 Materiales fértiles y fisiónables

Se ha descrito previamente la posibilidad de que al interaccionar un neutrón de una energía determinada con un núcleo se puede producir la escisión de este último en dos o tres fragmentos, átomos de menor número atómico y masa, denominándose fisión a esta particular reacción.

En este trabajo interesa fundamentalmente la fisión producida por neutrones, fenómeno descubierto por Hahn y Strassman en 1939 [25-26], así como las reacciones nucleares que se producen en un reactor a partir de la fisión. En este tipo de reacción, un núcleo se fisiona en dos nuevos núcleos, llamados productos de fisión, emitiendo simultáneamente uno, dos o tres neutrones llamados de fisión para distinguirlos de los emitidos por los productos de fisión para alcanzar su estabilidad y que se denominan neutrones diferidos.

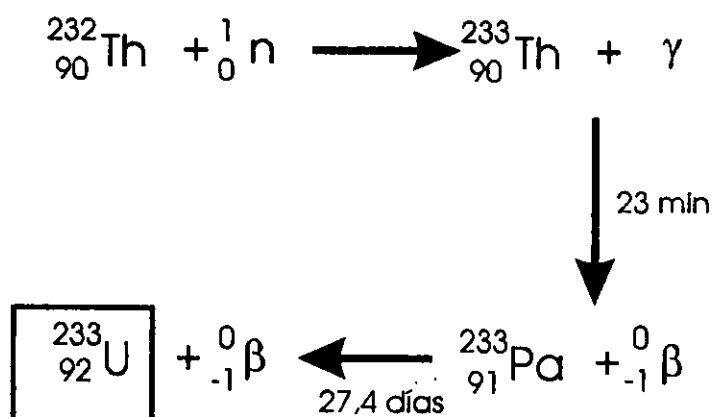
Además de los neutrones instantáneos, en el acto de la fisión se emite radiación gamma y neutrinos, portando ambas emisiones una parte apreciable de la energía total liberada.

En general, los núcleos se fisian más fácilmente cuanto mayor es el número de masa aunque con neutrones con suficiente energía es posible producir la fisión de átomos más ligeros que el uranio como por ejemplo el bismuto ($Z=83$), plomo (82),

talio (81), oro (79), mercurio (80) o platino (78). Sin embargo estas fisiones sólo presentan interés teórico ya que son endoérgicas, es decir, consumen más energía para producir la reacción de la que se obtiene por fisión. Esto no ocurre con algunos isótopos de uranio y plutonio, que son fisionables como se apuntó en el apartado anterior por medio de neutrones de baja energía, denominados lentos o térmicos.

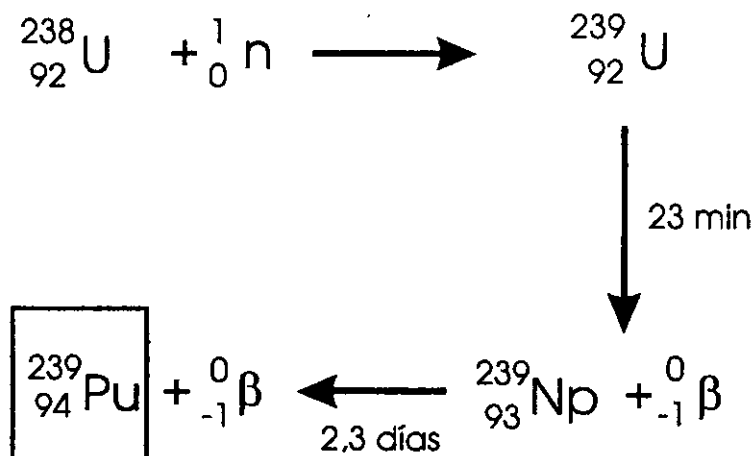
Pero lo que es verdaderamente trascendente y que confiere a la energía nuclear una posición preeminente frente al resto de las fuentes de obtención de energía, es el hecho de que existan algunas fisiones excepcionalmente exoérgicas, como las producidas por los neutrones térmicos en el ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu y ^{241}Pu . Estos isótopos son los combustibles de los reactores nucleares. De ellos sólo uno, el ^{235}U , se encuentra en la naturaleza y en muy pequeña proporción, produciéndose artificialmente el resto.

El ^{233}U se obtiene a partir de la reacción:



Este isótopo se produce por bombardeo de ^{232}Th con neutrones, produciéndose ^{233}Th inestable que conduce después de un paso intermedio a ^{233}U . Este último, aunque emisor α , es particularmente estable, ya que su periodo de semidesintegración es más elevado ($1,63 \cdot 10^5$ años). Como consecuencia de esto, al ^{232}Th (vida media de $1,405 \cdot 10^{10}$ años), único isótopo de torio presente en la naturaleza, se le denomina material fértil, ya que se puede transformar en un material fisible por neutrones, tanto lentos como rápidos, que es el ^{233}U [23].

Lo mismo ocurre con el ^{238}U , material fisionable a altas energías neutrónicas y fértil al mismo tiempo, ya que mediante una reacción análoga a la anterior se puede transformar en ^{239}Pu , fisible con neutrones de cualquier energía. En este último caso la reacción sería :



El ^{241}Pu se produce en el reactor por sucesivas capturas neutrónicas del ^{239}Pu formado mediante el proceso anterior.

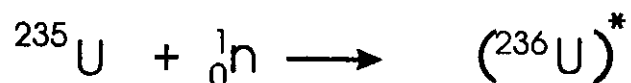
De los núclidos fisibles, sólo uno de ellos, el ^{235}U , se encuentra en la naturaleza. Este isótopo se encuentra en un 0,72% atómico del uranio natural. Las secciones eficaces del ^{239}Pu y del ^{233}U son muy similares a las del ^{235}U (Figura 1.2.3). Estos isótopos, como se ha apuntado, son fisibles con neutrones de cualquier energía pero sin embargo, se fisionan más fácilmente cuanto menor sea la energía del neutrón. Por ello es necesario reducir la velocidad de los neutrones y por tanto su energía cinética por medio de moderadores.

1.3 LA REACCIÓN DE FISIÓN

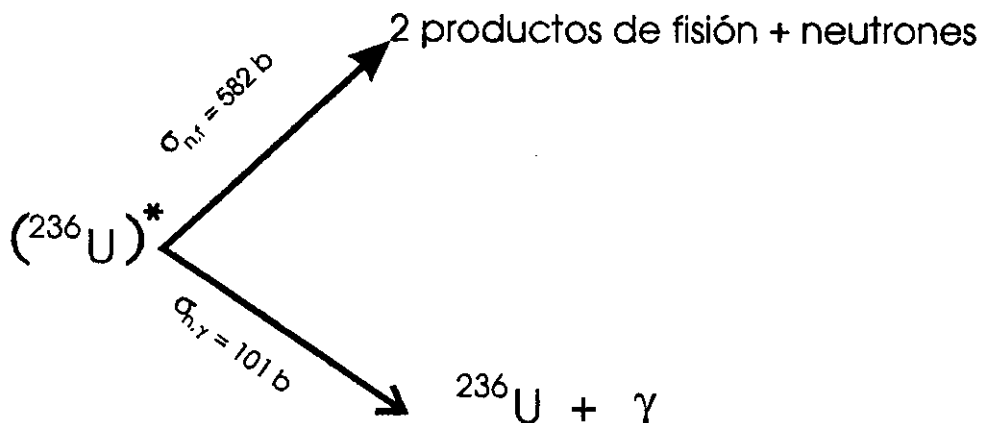
1.3.1 Aspectos teóricos de la reacción de fisión

1.3.1.1 Mecanismos de la fisión nuclear

La secuencia de la reacción de fisión puede describirse con el ejemplo de la fisión del ^{235}U con neutrones térmicos. Cuando un neutrón de baja energía, "térmico", interacciona con este isótopo de uranio se produce inicialmente la captura del neutrón formándose un núcleo excitado de ^{236}U



cuya energía de excitación es igual a la de unión liberada por el neutrón capturado (la pequeña energía cinética del mismo, unos 0,025 eV, es despreciable). El núcleo excitado, cuya vida media es del orden de 10^{-14} s, deberá perder esta energía para alcanzar la estabilidad. Esto lo podrá hacer de dos formas; bien emitiendo radiación γ o bien por fisión. La probabilidad para que se dé cada uno de estos dos procesos está expresada por las secciones eficaces relativas $\sigma_{n,f}$ y $\sigma_{n,\gamma}$.



De este modo de cada siete núcleos de ^{235}U que capturan neutrones, seis producirán fisión y uno de ellos llegará, por captura neutrónica a ^{236}U en estado fundamental tras la emisión de radiación γ [20-21].

La expresión "fisión por bombardeo neutrónico" no es del todo correcta ya que el ^{235}U no se fisiona directamente, sino que forma un compuesto intermedio que se desintegra parcialmente por fisión.

De acuerdo con un modelo de gotas [21], la fisión tiene lugar tal y como muestra la figura 1.3.1.

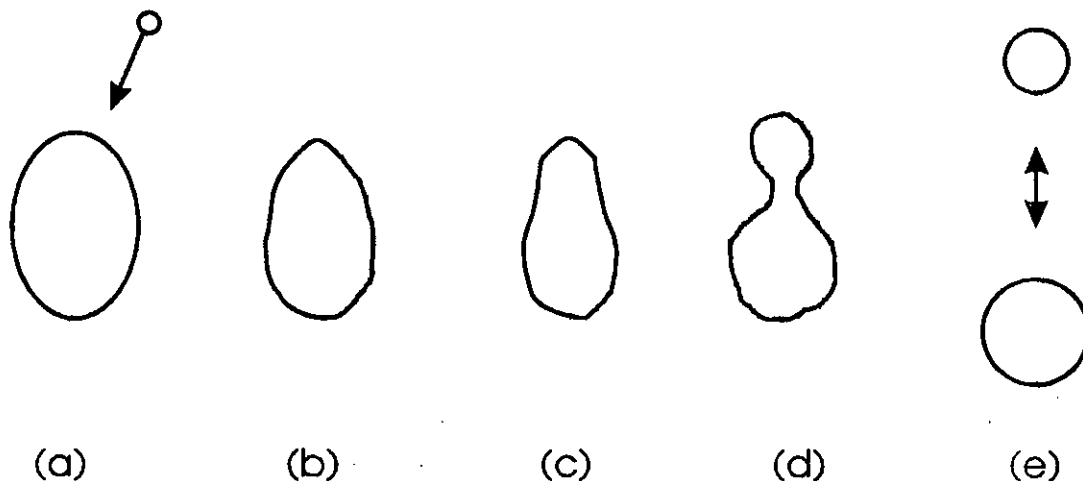


Figura 1.3.1 . Modelo de gotas para la fisión de un núcleo pesado tras la captura de un neutrón.

El núcleo de uranio, casi elíptico en estado fundamental (a) comienza a oscilar después de la captura de un neutrón, es decir, después del aporte de energía, y comienza a deformarse. Si la energía de excitación es suficientemente elevada, se alcanza un estado en el que el núcleo comienza a estrecharse (c). La repulsión coulombica de los dos lóbulos los separa (d), hasta que se escinde en dos núcleos (e), produciéndose la fisión. Cuando la energía de excitación no es suficientemente elevada, la deformación inicial se hace reversible, liberándose la energía aportada en forma de emisión γ .

En el momento de la formación de los fragmentos de fisión se liberan neutrones rápidos. El número de neutrones liberados por reacción de fisión aumenta con la masa atómica de núcleo fisionado y con la energía de los neutrones incidentes. Para fisiones inducidas por neutrones térmicos, este número varía entre dos y tres. En el caso de una energía neutrónica de 1,25 MeV, el ^{235}U produce por fisión una media de 2,64 neutrones rápidos según la siguiente distribución [20]:

Neutrones	Fisiones (%)
0	2
1	11
2	30
3	41
4	10
5	6

Aunque la fisión produce normalmente dos fragmentos, se ha observado también la fisión en tres productos, siendo el tercero de ellos una partícula ligera (^3H , $^4,5,6\text{He}$, ^6Li ó ^{10}Be).

Los neutrones formados por fisión podrían inducir nuevas reacciones y así sucesivamente hasta llegar a una reacción automantenida. Sin embargo, para que esto ocurra, los neutrones deben tener una determinada energía, deben ser moderados y además debe haber suficiente material fisible para que se induzcan nuevas reacciones de fisión. Esto lleva a establecer los conceptos de moderación y enriquecimiento.

1.3.1.2 Moderación de los neutrones rápidos producidos por fisión

A energía bajas ciertos núcleos, como el ^{235}U , pueden producir sólo reacciones de fisión. Sin embargo los neutrones producidos en un reactor pueden no sólo dar lugar a fisiones sino además a otras reacciones como la captura neutrónica y la difusión. Reducir la energía cinética de los neutrones liberados conduciría a favorecer la fisión del ^{235}U ya que la probabilidad de que un neutrón induzca una fisión, dada por la relación $\sigma_f/(\sigma_f+\sigma_c)$, es más alta para neutrones de baja energía. Basándose en esta probabilidad, se define el factor de fisión η como el rendimiento de neutrones por absorción:

$$\eta = \nu / (1 + \alpha) \quad (1.3.1)$$

siendo ν la media de los neutrones liberados por fisión y α el cociente σ_c/σ_f ó Σ_c/Σ_f según el número de núcleos susceptibles de producir una reacción neutrónica. Para

un combustible de uranio en el que hay que tener en cuenta además de la fisión del ^{235}U las reacciones de captura neutrónica del ^{238}U , tendremos para neutrones térmicos y para un combustible de uranio natural el siguiente factor de fisión:

$$\eta = 2,42 / (1 + 0,82) = 1,33 \quad (1.3.2)$$

Esto significa que las reacciones de fisión generan más neutrones de los que las reacciones de captura son capaces de absorber; a bajas energías neutrónicas es posible, por tanto, que se produzca una reacción en cadena para ciertos núcleos fisibles. Será por tanto necesario frenar los neutrones, es decir, moderarlos [27-28].

Los neutrones pierden su energía cinética por difusión en un medio llamado moderador. Un buen moderador debe tener la siguientes propiedades:

- Masa atómica próxima a la del neutrón, para así producir un intercambio energético máximo tras la colisión elástica.
- Sección eficaz de difusión lo más alta posible para obtener alta probabilidad de colisiones elásticas.
- Baja sección eficaz de captura para reducir al máximo las pérdidas de neutrones.

Los neutrones pierden energía cinética hasta que vuelven al equilibrio térmico, por esta razón se habla de neutrones moderados, termalizados o térmicos.

Los moderadores más utilizados son el grafito, el agua pesada y el agua ligera, siendo esta última, teniendo en cuenta varios factores como el coste, la más utilizada, a pesar que su sección eficaz de captura es más elevada.

1.3.1.3 Enriquecimiento

Se ha visto que los neutrones emitidos en cada fisión tienen la energía suficiente para producir la fisión de núcleos como el ^{238}U [20]. Estos neutrones se denominan rápidos debido a su elevada energía cinética. Los pocos núcleos de este

isótopo que se fisionan aumentan el número total de neutrones susceptibles de participar en la reacción en cadena; este aumento está cuantificado por el factor de fisión rápida ϵ .

Los neutrones difunden a través del combustible y del material en el que está encapsulado, pasando por el moderador y perdiendo su energía por choques. Durante este proceso, los neutrones de energía comprendida entre 1 y 10^4 eV aproximadamente (neutrones epitérmicos), tienen un elevado riesgo de ser capturados por el ^{235}U o el ^{238}U , debido a los picos de resonancia de sus secciones eficaces (Figura 1.2.3). Se define el factor p a la probabilidad de que los neutrones escapen a las capturas debidas a los picos de resonancia.

Los neutrones que aún queden pierden su energía cinética por difusión en el medio moderador, siendo termalizados, por lo que son susceptibles de ser absorbidos por reacciones de captura en el moderador, los materiales estructurales o los productos de fisión, que juegan un importante papel durante la irradiación. El factor de utilización térmica f representa la probabilidad de escapar a estas capturas.

Se producirá, por tanto, una reacción en cadena si al menos un neutrón producido por fisión da lugar a una nueva fisión. Esta condición queda definida por el factor de multiplicación k , relación entre el número de neutrones de una generación respecto a los de la generación precedente:

$$k = \eta \epsilon p f \quad (1.3.3)$$

Para un combustible de uranio natural moderado por grafito o D_2O , k es superior a la unidad, es posible la reacción en cadena. Cuando el moderador es agua ligera, k es inferior a la unidad debido a que el factor f es demasiado pequeño, por tanto se producirán demasiadas capturas de neutrones térmicos en el moderador como para poder mantener la reacción en cadena.

De los cuatro parámetros que forman el factor de multiplicación k , sólo uno de ellos, el factor de fisión f puede ser modificado de forma que lleve a que k sea igual o mayor que la unidad en un reactor de agua ligera. En efecto, η es inversamente proporcional a $(1+\alpha)$, donde α es la relación entre las secciones eficaces macroscópicas Σ_c/Σ_f . Estas son calculadas a partir de:

- las secciones eficaces de captura del ^{235}U y del ^{238}U ,
- la sección eficaz de fisión inducida del ^{235}U por neutrones térmicos ,
- las fracciones atómicas del ^{235}U y del ^{238}U .

Un aumento en la fracción atómica del ^{235}U en el combustible de uranio incrementa ligeramente el número de capturas ($\sigma_c[^{235}\text{U}]$ es superior a $\sigma_c[^{238}\text{U}]$), pero aumenta mucho el número de fisiones. De este modo α se hace más pequeño y η mayor. El proceso que consiste en aumentar la fracción atómica de un isótopo se conoce como enriquecimiento y está basada en costosos métodos de separación isotópica como la difusión gaseosa o la centrifugación [24]. Estas técnicas se aprovechan de las ligeras diferencias entre las masas atómicas de los diferentes isótopos para obtener el enriquecimiento de uno de ellos. Las tasas de enriquecimiento vienen habitualmente dadas en porcentaje en peso de ^{235}U y van desde el 0,72% del uranio natural (para reactores moderados por agua pesada), 3-4% (uranio ligeramente enriquecido para reactores de agua ligera), hasta el 90% para usos militares.

1.3.2 Combustibles nucleares

1.3.2.1 Materiales combustibles

Combustible nuclear es todo aquel material que contiene isótopos fisionables. En la mayoría de los reactores se utiliza como material fisible el ^{235}U . Sin embargo, el ^{239}Pu está siendo utilizado cada vez con más frecuencia.

Se utilizan tres tipos de combustibles: metálicos, cerámicos (óxidos y carburos) y los aglomerados de partículas dispersas en matrices metálica o de grafito. El grado de enriquecimiento y el tipo de combustible están determinados por el tipo de reactor donde se vayan a utilizar. Los combustibles líquidos han sido estudiados pero actualmente no se utilizan en ningún reactor comercial.

En la tabla 1.3.I se muestran los tipos de reactores y los combustibles utilizados en cada uno de ellos.

Tabla 1.3.I. Tipos de reactores con los combustibles cerámicos utilizados en cada uno de ellos.

<u>Reactor</u>	<u>Nombre</u>	<u>Refrigerante</u>	<u>Combustible</u>	<u>Control</u>
<u>Agua ligera</u>	BWR	H ₂ O	UO ₂ , (U-Pu)O ₂	B ₄ C, UO ₂ -Gd ₂ O ₃
	PWR	H ₂ O	UO ₂ , (U-Pu)O ₂ , (U-Th)O ₂	Al ₂ O ₃ -B ₄ C
<u>Agua pesada</u>	HWR	D ₂ O	UO ₂ , (U-Th)O ₂ , (U-Pu)O ₂	B ₄ C
<u>Moderados por grafito</u>	AGR	CO ₂	(U-Pu)O ₂ , (U-Th)O ₂	-
	HTGR	He	UC ₂ , (ThO ₂), (UO ₂)	B ₄ C
<u>Reactores regeneradores</u>	GCFR	He	(U-Pu)O ₂	B ₄ C
	LMFBR	Na	(U-Pu)O ₂	B ₄ C
	LWBR	H ₂ O	(U-Th)O ₂	-

Abreviaturas

BWR Reactor de agua a ebullición

PWR Reactor de agua a presión

HWR Reactor de agua pesada

AGR Reactor de gas avanzado

HTGR Reactor de gas a alta temperatura

GCFR Reactor rápido refrigerado por gas

LMFBR Reactor rápido regenerador de metal líquido como refrigerante

LWBR Reactor regenerador de agua ligera

a. Criterios de fabricación.

En la fabricación de combustibles nucleares han de cumplirse los siguientes objetivos:

1. Alta calidad y fiabilidad. El fallo de una varilla de combustible durante la operación produce la liberación de los productos de fisión formados al refrigerante. Si fallan más varillas de las previstas (unas pocas por ciclo), sería necesaria una parada del reactor, con el perjuicio económico que esto conlleva.

2. Alta capacidad de producción. Un reactor de agua ligera consume unas 30 Tm anuales de combustible. Este es colocado en el reactor formando una red con 30000 ó 40000 varillas.

3. Posibilidad de fabricar combustibles con el ^{233}U y el ^{239}Pu procedentes del reciclado de combustibles gastados.

4. Rentabilidad económica.

b. Tipos de materiales combustibles

Como ya se ha apuntado anteriormente, existen tres tipos de materiales combustibles. El primero en desarrollarse fue el combustible de uranio metálico pero en seguida se encontró que tenían una inaceptable estabilidad dimensional bajo irradiación. También se desarrollaron aleaciones, óxidos y carburos.

El óxido de uranio es actualmente el combustible más utilizado ya que posee varias ventajas sobre el carburo y el uranio metal. Su estabilidad mecánica debido a la ausencia de transformaciones metálicas de fase, mayor compatibilidad química y su menor hinchamiento durante la operación así lo indican. Además su microestructura puede ser controlada para minimizar la liberación de los productos gaseosos de fisión [29-30].

Los aglomerados de partículas combustibles liberan mayor cantidad de gas pero su resistencia puede hacerles interesantes en el futuro. Este tipos de combustibles constan de esferas submicroscópicas de combustible recubiertas de carbono o carburo de silicio.

Podemos distinguir varios tipos de combustibles:

- **Combustibles metálicos**

1. El bajo punto de fusión y la alta presión de vapor son una desventaja en caso de accidente:
2. Las transformaciones de fase a baja temperatura llevan al hinchamiento y a la inestabilidad mecánica. Para superar este defecto habría que ir a aleaciones 10Mo-90U [30-31].

- **Combustible cerámicos**

- 1. Combustibles tipo carburo (UC)**

- Reacciona químicamente con vainas de acero inoxidable.
- El hinchamiento y las fracturas pueden presentar problemas.
- El carburo es un material extremadamente duro que puede dañar la vaina.

- 2. Combustibles tipo óxido (UO₂)**

- La pastilla se rompe durante la operación debido a las tensiones térmicas, sin embargo el hinchamiento no se presenta como un gran problema.
- Se puede controlar la microestructura limitando la liberación de los gases de fisión.
- Su alto punto de fusión da un margen adicional de seguridad.

- **Aglomerados de partículas combustibles**

- Es difícil de conseguir alta densidad en las microesferas.
- Tienden a liberar una mayor cantidad de gases de fisión.

De todos ellos, el más utilizado actualmente en reactores comerciales es el combustible tipo óxido.

c. Combustible tipo óxido

El combustible más ampliamente utilizado en la actualidad es el UO₂ esencialmente puro. Sólo algunas veces se le añaden "venenos" como el Gd₂O₃ o el

Eu_2O_3 para compensar el exceso de reactividad al comienzo de la operación principalmente en los reactores BWR. Los combustibles de este tipo que contienen plutonio proveniente del reciclado poseen de un 3 a un 7% de PuO_2 . En los reactores LMFBR el contenido de este óxido aumenta hasta el 30%.

Antiguamente los combustibles se fabricaban con la máxima densidad, es decir sin porosidad, pero pronto se demostró que esto era un problema debido a la aparición de los productos de fisión. Por cada átomo de uranio fisionado, se producen dos nuevos átomos. De este rendimiento del 200%, el 100% son metales, el 40% gases a alta presión y el resto cesio y otros elementos volátiles que producen el hinchamiento del combustible. Este efecto junto al crecimiento anisotrópico debido a la naturaleza cristalina de la matriz de uranio, producen fallos en los elementos combustibles a grados bajos de quemado.

El problema se solucionó dejando un huelgo entre la vaina y el combustible y fabricando éstos a una densidad del 94-96% de su densidad teórica. De este modo los huecos permiten que los gases escapen de la matriz y que el huelgo permita algo de hinchamiento antes de que el combustible alcance y rompa la vaina [30].

Los combustibles deben tener la siguientes características:

1. 94-96% de su densidad teórica.
2. Los gases y elementos volátiles deben abandonar la matriz.
3. La matriz debe hincharse lo menos posible.
4. Los huecos existentes en la matriz deben recoger los productos de fisión.

1.3.2.2 Encapsulado

En todos los reactores comerciales el combustible nuclear está contenido en una vaina que lo recubre [21]. Este recubrimiento se utiliza con objeto de evitar la corrosión de las pastillas de combustible y sirve de barrera frente a la liberación de los productos radiactivos de fisión. La mayoría de los reactores en funcionamiento utilizan como material para la vaina el Zircaloy, aunque en algunos reactores LWR utilicen acero inoxidable al igual que algunos LMFBR.

El material con el que se fabrica la vaina debe reunir la siguientes características:

1. Compatibilidad mecánica y química con el combustible y con el refrigerante del reactor. Cuando se utiliza UO_2 y agua como refrigerante la vaina es necesaria para prevenir la corrosión y mantener fijo el UO_2 que carece de fuerza estructural.
2. Capacidad de soportar grandes cargas de calor sin fundirse y sin perder la integridad mecánica ya que la capacidad eléctrica del reactor es directamente proporcional a la temperatura alcanzada por el combustible.
3. Capacidad de acomodarse al efecto negativo producido por la irradiación. Esto permite una alta utilización del combustible y largos ciclos de operación.

Una vez diseñado el sistema combustible-vaina se forman los elementos combustibles que son introducidos en el reactor para la generación de energía. En los siguientes apartados se explican los fenómenos que ocurren durante la irradiación así como los efectos que se producen en el combustible y que dan lugar a un profundo cambio en muchas de las propiedades de estos materiales.

1.3.3 Quemado del combustible en el reactor

1.3.3.1 Formación de productos de fisión.

Se llaman productos de fisión primarios a los nuevos átomos que proceden de la fisión del uranio o del plutonio, y son origen de cadenas o series radiactivas. Los productos de fisión secundarios son los que proceden de la desintegración radiactiva de los anteriores. En la figura 1.3.2 se muestra un ejemplo de reacción de fisión con formación de productos primarios.

Todos los núcleos formados por fisión son inestables debido a su exceso de neutrones, y por tanto, radiactivos, y dan origen a diferentes cadenas de desintegración por emisión sucesiva de partículas β^- .

La fisión del ^{235}U se produce en más de 40 formas diferentes, originando así más de 80 productos de fisión primarios [20]. Cada uno de estos productos es origen de una cadena o serie radiactiva que consta, en general, de dos o tres elementos,

obteniéndose por tanto más de 200 núclidos de la fisión del ^{235}U . El hecho de que los productos de fisión sean radiactivos es, como ya se ha comentado, a que contienen un número excesivo de neutrones, y buscan la estabilidad por emisión de partículas beta negativas.

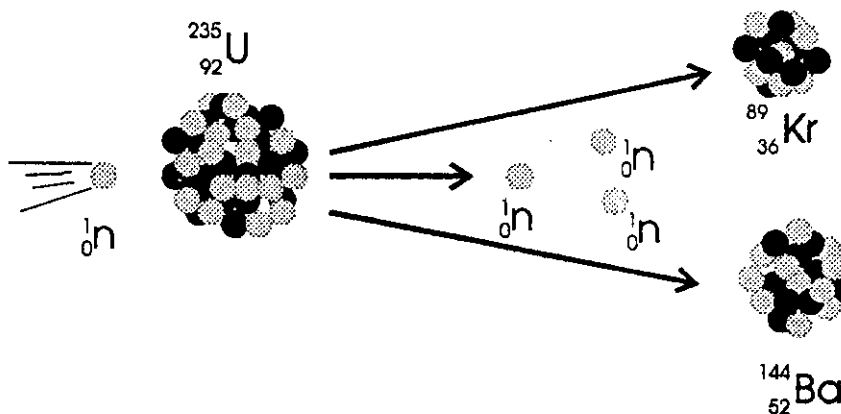


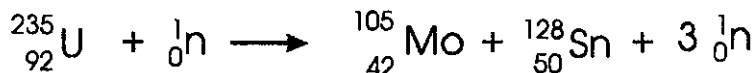
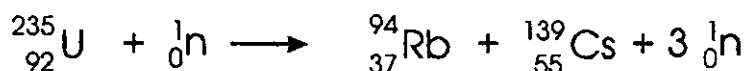
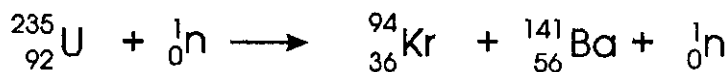
Figura 1.3.2. Ejemplo de reacción de fisión con formación de productos primarios

Los productos de fisión primarios del ^{235}U están comprendidos entre los intervalos:

$$72 \leq A \leq 160$$

$$30 \leq A \leq 63$$

siendo muy similares los intervalos del ^{235}U y del ^{239}Pu . Unas reacciones típicas de fisión son las siguientes:



Si una muestra de uranio es sometida a un flujo Φ_n de neutrones térmicos, se producirán $\Sigma_f \Phi_n$ fisiones por segundo y cm^3 . Lo importante es saber cuántas de estas fisiones serán en la forma descrita en la primera ecuación, cuántas en la segunda etc. Interesan conocer, por tanto, los porcentajes relativos de cada forma de fisión, que son prácticamente constantes si se considera un número muy elevado de fisiones de modo que pueda prescindirse de fluctuaciones estadísticas.

Estos porcentajes relativos se han determinado con gran precisión para los tres materiales fisibles por neutrones térmicos, ^{235}U , ^{239}Pu y ^{233}U . Tomando las masas atómicas en abscisas y los porcentajes relativos en ordenadas, se obtienen los puntos que se muestran en la figura 1.3.3.

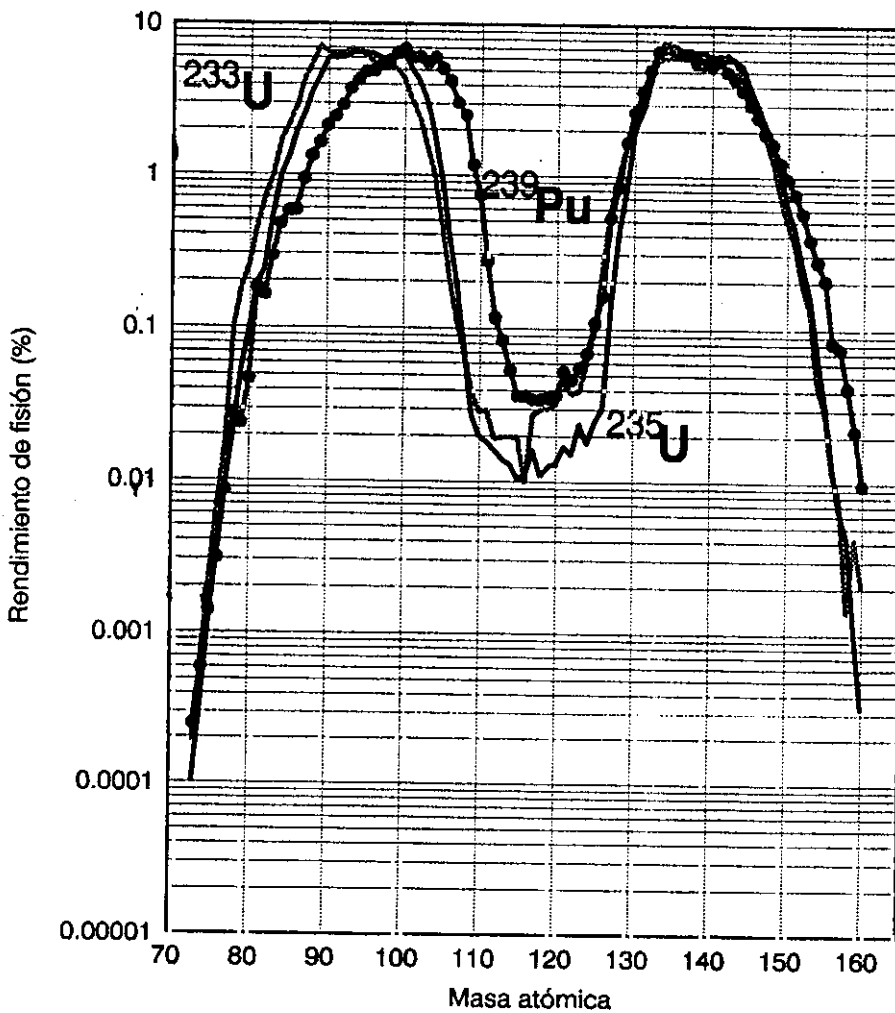


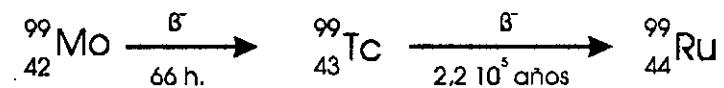
Figura 1.3.3. Porcentajes relativos de fisión para neutrones térmicos.

Como puede observarse se forma una curva casi continua, tomando los porcentajes en escala logarítmica ya que éstos varían enormemente (del 10⁻⁴% al 6%). El máximo porcentaje, es decir, el modo más frecuente de fisión en el ²³⁵U corresponde a unos números de masa A₁=95 y A₂=139, que es 600 veces más probable que una fisión simétrica (A₁=A₂=117).

Hay que matizar que los puntos indicados en la figura anterior corresponden a fisiones con neutrones térmicos (lentos). Para fisiones con neutrones rápidos las curvas son diferentes siendo más frecuentes las fisiones simétricas.

Se ve que tanto en un caso como en otro los productos de fisión forman dos grupos, el ligero (masas entre 75 y 120) y el pesado (120 y 160).

Algunas series radiactivas tienen interés, por ejemplo la cadena

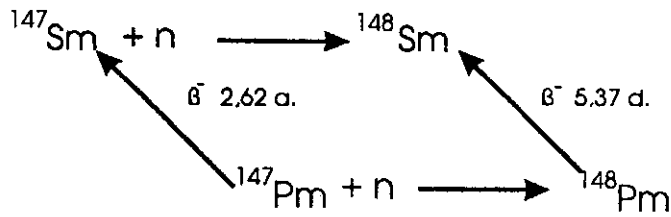


ha permitido la obtención del elemento tecnecio, que no se encuentra en la naturaleza y cuyo periodo de semidesintegración es de 2,2 10⁵ años.

Desde el punto de vista nuclear, hay dos productos de fisión que tienen una importancia especial, el ¹³⁵Xe y el ¹⁴⁹Sm, ya que ambos poseen secciones eficaces de absorción neutrónica muy elevadas y cuando aparecen en cantidades importantes restan neutrones disponibles para la reacción en cadena produciendo lo que se denomina envenenamiento del reactor [23].

Las reacciones de captura neutrónica por los productos de fisión tienen gran importancia, ya que, en algunos casos, producen isótopos de elementos que no se producirían directamente por fisión. Así, por ejemplo, el producto principal de fisión de la cadena de masa atómica 148 es el ¹⁴⁸Nd. Los rendimientos de fisión para este cadena, tanto del ²³⁵U como del ²³⁹Pu son aproximadamente iguales, por lo que este isótopo de neodimio se utiliza para la determinación del grado de quemado del combustible.

Sin embargo, el ¹⁴⁸Sm se puede producir en el reactor nuclear por la serie de capturas neutrónicas:



La presencia de ${}^{148}\text{Sm}$ en el inventario de fisión dificulta la determinación de ${}^{148}\text{Nd}$ por espectrometría de masas, siendo necesaria una separación química de ambos elementos.

1.3.3.2 Formación de elementos transuránidos

Además de las reacciones de fisión se producen reacciones de captura neutrónica que producen la transformación de unos elementos en otros (transmutación) dando lugar a elementos transuránidos cuyos números atómicos son mayores que el del uranio. En la figura 1.3.4 se muestra cómo se forman los elementos transuránidos en el reactor a partir de los dos isótopos de uranio.

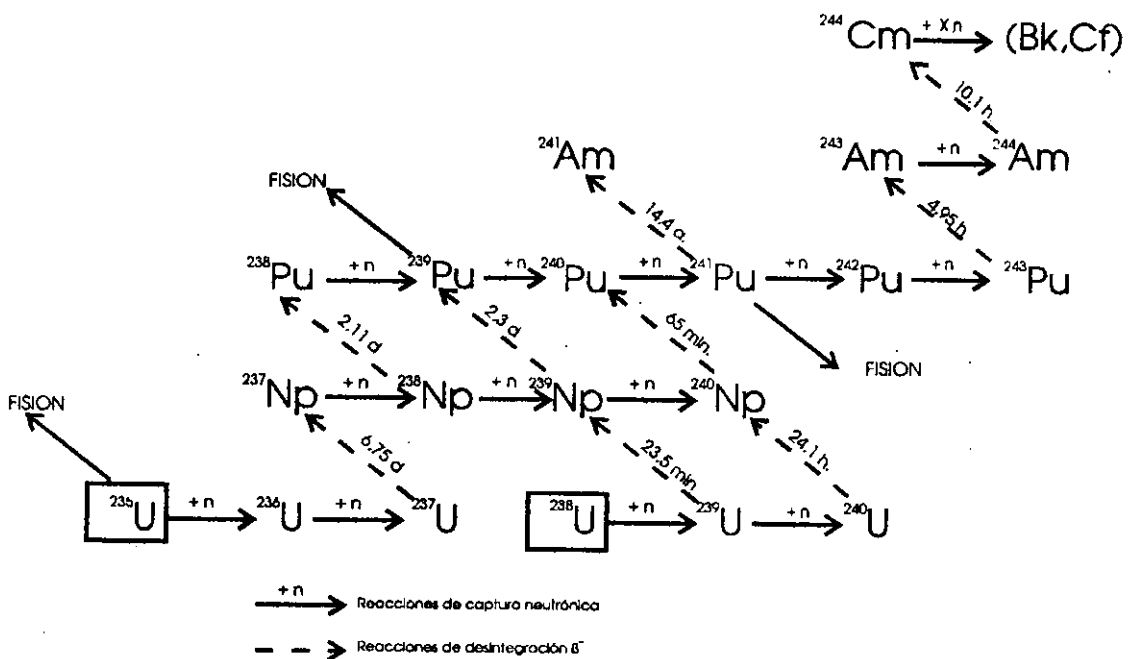


Figura 1.3.4. Formación de elementos transuránidos a partir de ${}^{235}\text{U}$ y ${}^{238}\text{U}$.

En los reactores reproductores se buscan este tipo de reacciones, ya que dan lugar en algunos casos a elementos fisibles, pero en otros casos dan lugar a elementos no fisionables de vida media muy larga (algunos isótopos de uranio, neptunio, plutonio, americio, curio, berkelio y californio) y que se consideran como residuos radiactivos, lo que crea problemas de almacenamiento. En la Tabla 1.3.II se muestran los periodos de semidesintegración de algunos de estos isótopos.

Al suspenderse el flujo neutrónico presente durante la operación del reactor y con él la producción de nuevos núcleos transuránicos, únicamente restará la vía de la desintegración radiactiva de los productos formados, que será muy larga en muchos de ellos [3,23].

Tabla 1.3.II Periodos de semidesintegración de algunos transuránicos formados en un reactor nuclear.

Isótopo	Vida media	Tipo de desintegración
^{237}Np	$2,14 \cdot 10^6$ a.	α , fis. espont.
^{238}Pu	87,74 a.	α , fis. espont.
^{239}Pu	$2,411 \cdot 10^4$ a.	α , fis. espont., fis.
^{240}Pu	6550 a.	α , fis. espont.
^{241}Pu	14,4 a.	β^- , fis. esp., fis., α
^{242}Pu	$3,763 \cdot 10^5$ a.	α , fis. espont.
^{241}Am	432,6 a.	α , fis. espont.
^{243}Am	7370 a.	α , fis. espont.
^{244}Cm	18,11 a.	α , fis. espont.

1.4 EL COMBUSTIBLE NUCLEAR IRRADIADO

1.4.1 Consideraciones generales sobre el combustible gastado

El combustible nuclear produce en el reactor, durante el periodo de su irradiación, calor y neutrones. Los elementos de combustible son descargados del reactor una vez alcanzado el tiempo de operación. Estos elementos, normalmente denominados combustible gastado (CG), contienen productos de fisión, una gran proporción del material fisible original así como nuevo material fisible, y elementos radiactivos producidos por activación neutrónica.

Los productos de fisión, así como los elementos radiactivos de elevado periodo de semidesintegración, representan un peligro potencial para el ser humano y el medio ambiente por lo que deben ser aislados de la biosfera un periodo muy largo de tiempo, probablemente mediante su almacenamiento en formaciones geológicas profundas o en sedimentos en el fondo del océano. Las estrategias de almacenamiento y gestión del combustible pueden ser diferentes, de este modo existen en la actualidad varias alternativas:

- Reprocesado o reelaboración. Del CG se separa el material fisible y el uranio empobrecido para ser reutilizados como nuevo combustible que podrá ser irradiado en reactores rápidos regeneradores o en reactores térmicos; los productos de fisión y una pequeña proporción de los actínidos son acondicionados para su almacenamiento geológico.
- Almacenamiento directo. Después de un periodo de tiempo adecuado el CG se encapsula en contenedores especiales y se almacena.
- Una solución intermedia entre las dos opciones anteriormente mencionadas consiste en reprocesar el combustible y después de volver a irradiarlo (combustibles de óxidos mixtos de uranio y plutonio, MOX), no volver a reprocesarlo de nuevo y almacenarlo directamente con la parte del combustible que no puede ser reprocesada.

La decisión tomada por cada estado depende de los programas nucleares específicos de cada país así como de consideraciones económicas, políticas e

históricas, teniendo en común la seguridad de la población de acuerdo con los principios de protección radiológica internacionalmente aceptados [32].

1.4.1.1 Tipos de combustible gastado

Para esta clasificación se considera combustible gastado (CG) como el material fisible contenido en una vaina que haya sido irradiado en un reactor nuclear para la producción de energía.

Existen varios tipos de CG, en función del tipo de reactor en el que se haya quemado. Se pueden distinguir: combustibles de PWR, BWR, óxidos mixtos (MOX), CANDU (Canadian Deuterium Uranium), y otros combustibles de reactores de agua pesada a presión (PHWR) como el reactor de alta temperatura (HTR) y el reactor de gas avanzado (AGR).

La situación de los combustibles de agua ligera cambiará en el futuro en Europa donde se está favoreciendo el incremento de los grado de quemado hasta 60000 MWd/tU (Megawatios.día/Tonelada de metal pesado cargado al reactor), así como el desarrollo del plutonio como material fisible en los combustibles MOX. Ambas tendencias podrían dar lugar a combustibles gastados de características diferentes a los combustibles convencionales de UO₂.

La disponibilidad de información de referencia de muestras representativas de estos futuros tipos de combustible está bastante restringida, por lo que sólo algunas de sus características pueden ser previstas a la hora de hacer un estudio actual de las propiedades del combustible gastado.

a. Combustibles de agua ligera LWR (PWR y BWR)

Este combustible consiste en pastillas de óxidos de uranio enriquecido (del 1 al 4% en ²³⁵U) encapsuladas en un tubo de Zircaloy bajo presión de helio. La densidad del óxido de uranio después de irradiado es del 94-95% de su densidad teórica, siendo la relación O/U de 2,001. El tamaño de grano es uniforme (2-4 µm de diámetro), aunque se han llegado fabricar de tamaños mayores. En la Tabla 1.4.I se muestran las características físicas de los elementos LWR.

Tabla 1.4.I Características físicas de elementos PWR y BWR.

	BWR	PWR (900MWe)
Longitud total del elemento (m)	4,470	5,059
Sección transversal (cm)	13,9 x 13,9	21,4 x 21,4
Longitud de la varilla (m)	4,064	3,851
Longitud activa del combustible (m)	1,252	3,658
Distancia entre varillas (cm)	1,252	0,950
Fuel rod array	8 x 8	17 x 17
Varillas por elemento	63	264
Peso total del elemento (kg)	319,9	657,9
Incluyendo:		
Peso de uranio (kg)	183,3	461,4
Peso de UO ₂ (kg)	208,0	523,3
Peso de Zircaloy (kg)	103,3	108,4
Peso de otros materiales (kg)	8,6	26,1
Peso total de metal (kg)	111,9	134,5
Volumen nominal por elemento (m ³)	0,0864	0,186

b. Combustible MOX

Durante los últimos años y debido a la evolución de la tecnología del reprocesado se ha podido disponer de cantidades significativas de plutonio, dando lugar al desarrollo y utilización de combustibles de óxidos mixtos (MOX) UO₂-PuO₂ en reactores de agua ligera. Estos combustibles han sido irradiados en reactores PWR y BWR. Las varillas y los elementos de este tipo de combustible tienen una estructura análoga a las de los dos tipos de reactores antes descritos [33].

c. Combustible CANDU

Existen diferencias significativas entre este tipo de combustible y los tipo LWR. Las pastillas de combustible CANDU tienen una densidad más alta que los anteriores (97% de la densidad teórica); están fabricadas a partir de uranio natural (²³⁵U= 0,72% en peso), siendo su pureza y su relación O/U idénticas a las anteriores. El tamaño de grano varía de 5 a 10 μm y las vainas están fabricadas de Zircaloy-4.

d. Combustibles HTR (Reactor de alta temperatura)

El combustible cargado a este tipo de reactores consiste en pequeños núcleos esféricos de óxido de uranio-torio altamente enriquecido en uranio (10% de ^{235}U), recubiertos con carbono pirolítico (en los que contienen uranio altamente enriquecido) o carbono pirolítico con una capa de carburo de silicio (óxido de uranio). De 10 a 20000 partículas con esta estructura forman una esfera de 6 cm de diámetro en una matriz de grafito.

e. Combustibles AGR (Reactor avanzado refrigerado por gas)

Las pastillas de UO_2 de este tipo de reactores son anulares estando el uranio enriquecido al 2,06%. Su densidad es de $10,65 \text{ g cm}^{-3}$. Las pastillas están encapsuladas en una vaina de acero inoxidable austenítico 20Cr-25Ni-Nb.

1.4.1.2 Cambios estructurales producidos en el combustible por la irradiación

El combustible nuclear expuesto al flujo de neutrones dentro del reactor nuclear sufre una serie de cambios estructurales y de composición química. Este hecho da lugar a alteraciones generalmente irreversibles que llevan finalmente al fallo del elemento combustible [34]. Los dos procesos primarios que se dan en el combustible bajo irradiación son:

1. Los átomos de los productos de fisión, que llevan la mayor parte de la energía de fisión, interaccionan fuertemente mediante ionizaciones y choques con los átomos de las redes que los rodean. Tiene lugar una cascada de reacciones hasta que el proceso se detiene. Cualquier producto de fisión deja detrás de él defectos en la red sólida por la que ha pasado.

2. Se produce un cambio continuo en la composición química. Los átomos fisibles de ^{235}U van desapareciendo y son sustituidos por los otros elementos que van apareciendo: los productos de fisión. El combustible de uranio después de un quemado de un 3% contiene aproximadamente un 6% atómico de elementos nuevos. De esta última porción, un 15% son productos gaseosos de fisión, como el xenon y el

kripton, además de otros productos volátiles como yodo y cesio, el resto son sólidos [30].

Estos dos efectos primarios, dan lugar a las siguientes alteraciones y efectos negativos en el combustible:

a) Alteración nuclear: El contenido en elementos fisibles en el combustible disminuye y se produce un aumento significativo de la absorción neutrónica debido a la presencia de productos de fisión con secciones eficaces de captura neutrónica elevadas (p.e. ^{149}Sm)

b) Cambios en la red y en la estructura: Aparecen distorsiones en la red, vacantes, depósitos en los límites de grano y finalmente porosidad y fractura. Los gases nobles de fisión, insolubles en la matriz, nuclean en forma de burbujas de aproximadamente 20 Å de diámetro a lo largo de los límites de grano y migran a través de la matriz de combustible hasta quedar sujetos por una dislocación de red.

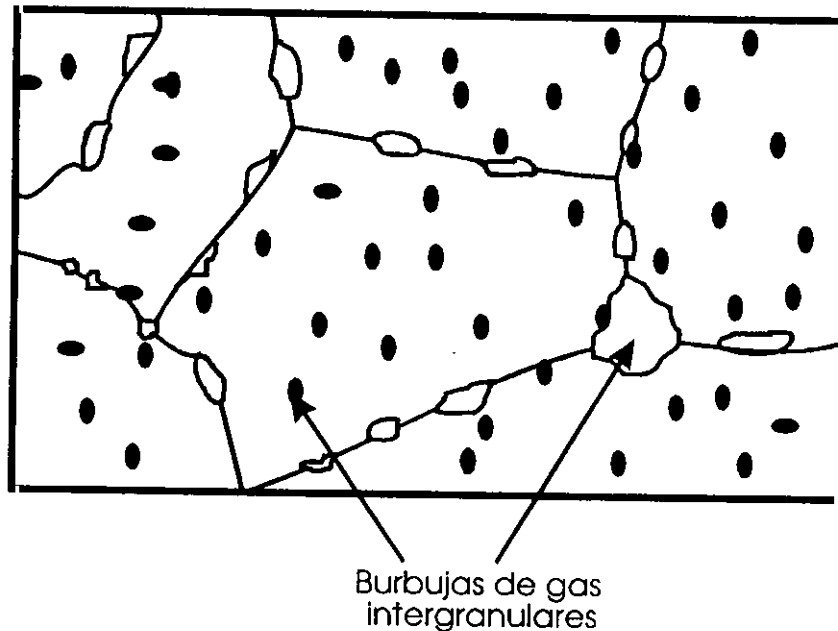


Figura 1.4.1. Esquema de las burbujas de gas formadas en los granos y en los límites de grano

Las burbujas se mantienen ahí hasta que alcanzan un tamaño crítico y arrastran a la dislocación hasta el límite de grano. Por otro lado, aparece un aumento del tamaño de grano.

c) Segregaciones: Debido al gradiente de temperatura se produce una migración de los productos de fisión volátiles (p.e. Cs) y de los átomos fisibles, así como una liberación de los gases de fisión.

d) Alteraciones térmicas: Debido a las alteraciones producidas en las redes, la conductividad térmica se reduce, así como el flujo de calor hacia afuera del combustible. Esta reducción de la conductividad térmica es debida a que los productos de fisión no volátiles tienen propiedades físicas diferentes al UO_2 . También cambia el punto de fusión del combustible.

e) Cambios en la estequiometría: Los productos de fisión tienen una valencia diferente a la de los átomos fisibles de los que provienen, teniendo por tanto, menor afinidad por el oxígeno que el uranio. En un combustible como el UO_2 el potencial de oxígeno aumenta de forma que el combustible se hace hiperestequiométrico durante la irradiación.

f) Ataque por corrosión de la vaina: El yodo, producto de fisión, además de hacer variar la estequiometría, ataca al circonio de la vaina (si ésta es de Zircaloy) formando ZrI_4 , así como a los principales componentes del acero inoxidable, en el caso de que la vaina sea de este material, formando FeI_2 , CrI_2 y NiI_2 . Este ataque se favorece debido a que en la vaina la temperatura es inferior después de que el yodo se haya difundido hasta el huelgo formado entre la vaina y el combustible. De este modo la vaina se corroe y puede fallar.

La corrosión es particularmente acusada en los límites de grano de modo que si aparece tensión en la vaina, ésta falla rápidamente. En circunstancias adversas el FeI_2 formado puede ser transportado hacia el combustible, liberando yodo que atacaría de nuevo a la vaina. Por ello, puede decirse que sólo una pequeña cantidad de yodo produce un efecto negativo bastante significativo en el combustible. De todas formas este efecto se mitiga parcialmente por la tendencia del cesio, diez veces más abundante, a formar CsI [30].

g) Alteraciones mecánicas: Como consecuencia de los defectos producidos en la red, el combustible se fragiliza.

h) Cambios dimensionales. Hinchamiento: Por cada átomo que se fisiona, aparecen dos nuevos átomos. Entre estos nuevos átomos se encuentran gases nobles de fisión insolubles en la matriz del combustible que son liberados y quedan retenidos en el hueco que existe entre la vaina y el combustible. Este hecho produce un hinchamiento en el combustible con el consiguiente cambio dimensional.

i) Formación de compuestos que implican gran riesgo radiológico: Como anteriormente se explicó, entre los productos formados en el reactor se encuentran los productos de activación, los elementos transuránicos de elevada vida media formados por capturas neutrónicas y los productos de fisión. Todos ellos plantean gran riesgo radiológico, lo que hace del combustible irradiado, un material de difícil y peligroso manejo.

Entre los productos de fisión formados cabe destacar el papel del cesio, uno de los más abundantes entre ellos. Entre los isótopos de cesio formados se encuentran algunos muy activos como el ^{137}Cs . Este elemento forma cationes monopositivos que se combinan con otros elementos como el yodo para formar CsI , o telurio para formar Cs_2Te hasta que estos dos últimos se agotan. Estos elementos tienden a migrar desde el interior del combustible (más caliente) hacia las regiones más frías de la superficie. Se pueden observar cristales de CsI en la superficie de la vaina. El cesio restante parece que queda en forma de uranato (Cs_2UO_4) o molibdato (Cs_2MoO_4) [30].

1.4.1.3 Efectos generales de la irradiación sobre el combustible gastado.

En la sección 1.3 se explicó que durante la irradiación de los elementos combustibles parte del material fisible original (uranio, plutonio) se transforma en productos de fisión y en actínidos de mayor número atómico debido a la activación neutrónica. Los materiales estructurales, incluyendo la vaina, también desarrollan productos de activación durante y debido a la irradiación en el reactor. El inventario exacto de núclidos, la radiactividad resultante y el potencial térmico del combustible dependerán de la composición del combustible y de los materiales estructurales, así como del grado de quemado (una función del flujo neutrónico integrada a lo largo del tiempo de irradiación).

La distribución de los núclidos dentro del CG y su microestructura están relacionados tal y como se explicará más adelante. Los factores más importantes que afectarán a estos dos factores serán la temperatura durante la irradiación y el grado de quemado, siendo la primera dominante a quemados intermedios. A partir de quemados más altos (mayores de 45000 MWd/tU) existe la evidencia de un cambio en la microestructura y en la distribución del inventario debido al quemado.

La temperatura está relacionada con la potencia lineal del combustible, es decir, el grado de producción de energía por unidad de longitud de la varilla de combustible. Las potencias lineales para diferentes combustibles no son comparables directamente debido a diferencias dimensionales y las distintas conductividades térmicas en cada uno de ellos. Por ello, para discutir el efecto de la temperatura se citan habitualmente las magnitudes de potencia lineal y la temperatura en el centro del combustible TC.

En combustibles de agua ligera las potencias lineales medias son del orden de 15 a 25 kW/m ($800^{\circ}\text{C} < \text{TC} < 1200^{\circ}\text{C}$), teniendo los combustibles CANDU un valor mucho más alto, 20-55 kW/m ($800^{\circ}\text{C} < \text{TC} < 1700^{\circ}\text{C}$). Aproximadamente el 65% del combustible está irradiado a potencias lineales menores o iguales a 43 kW/m ($\text{TC} \rightarrow 1300^{\circ}\text{C}$).

Los combustibles tipo AGR están irradiados a 7-20 kW/m dependiendo de la posición del elemento, lo que corresponde a una TC de 800-1100 °C quedando una proporción muy pequeña a 1200 °C. En los combustibles MOX sin embargo, la distribución heterogénea del plutonio dentro del combustible puede llevar a efectos adicionales en la microestructura y distribución de los productos de fisión.

El otro parámetro importante, como ya se ha mencionado, es el grado de quemado. En combustibles tipo LWR éste va de los 8000 a los 40000 MWd/tU habiéndose incrementado gradualmente en los últimos años, proyectándose alcanzar los 60000 MWd/tU en los años 90 [34-38]. En los combustibles CANDU el quemado es menor (6000-12000 MWd/tU) estando el valor medio en 8000 MWd/tU.

a. Inventario de radionúclidos y características de la desintegración

Como ya se ha mencionado, los elementos combustibles sufren cambios químicos durante la operación en el reactor: formación de productos de fisión a partir del ^{235}U y formación de productos de activación neutrónica. Esta última puede afectar también a las impurezas como es el caso de la formación de ^{14}C a partir de ^{14}N .

La abundancia absoluta de productos de fisión es función del quemado del combustible, mientras que la producción de transuránidos por activación (captura) neutrónica y de otros productos de activación depende del flujo y del espectro de energía de los neutrones dentro del combustible.

Las composiciones isotópicas y químicas del CG se pueden predecir en función del grado de quemado [39]. Estos modelos predictivos están generalmente basados en un número de mecanismos individuales (por ejemplo captura neutrónica y desintegración radiactiva) que se combinan en un esquema global. Muy habitualmente los mecanismos y los métodos por los que son combinados están basados en una variedad de suposiciones. El nivel de confianza de los cálculos depende mucho de la fiabilidad de la información relativa a la historia de irradiación del combustible.

Desafortunadamente sólo están disponibles una pequeña cantidad de datos adecuados para la verificación de estos modelos, especialmente en los reactores LWR, siendo una de las mayores dificultades la falta de datos de irradiación del CG.

En la tablas 1.4.II y 1.4.III se muestra la variación del inventario de radionúclidos previsto en función del tiempo de descarga para un combustible PWR irradiado a 33000 MWd/tU utilizando el programa de ordenador KORIGEN [17].

En estas tablas están dados los productos de fisión y de activación que contribuyen en más del 0,1% a la actividad total en unidades de curios por tonelada de metal pesado. Los productos de activación incluyen las impurezas de los materiales estructurales de bajo número atómico. Entre los actínidos se incluyen átomos pesados, sus productos de desintegración y los núcleos estables finales.

Tabla 1.4.II Variación de la radiactividad (Ci/tU; 1Ci= $3,7 \times 10^{10}$ Bq) para núclidos procedentes de fisión y activación en función del tiempo desde la descarga para un quemado de 33000 MWd/tU.

Isótopo ^a	Tiempo desde la descarga (años)					
	1	10	100	1000	10000	100000
H-3 ^b	7,69+2	4,64+2	2,97+2	-	-	-
C-14 ^c	4,55+0	1,55+0	1,53+0	1,38+0	5,63-1	
Mn-54 ^c	3,91+2	-	-	-	-	-
Fe-55 ^c	4,28+3	3,89+2	-	-	-	-
Co-60 ^c	6,97+3	2,12+3	-	-	-	-
Ni-59 ^c	5,15+0	5,15+0	5,15+0	5,11+0	4,72+0	2,17+0
Ni-63 ^c	6,97+2	6,52+2	3,31+2	3,76-1	-	-
Zn-65 ^c	4,72+1	-	-	-	-	-
Se-79	-	-	-	-	3,67-1	1,41-1
Kr-85	8,69+3	4,85+3	1,44+1	-	-	-
Sr-89	5,72+3	-	-	-	-	-
Sr-90	7,08+4	5,72+4	6,71+3	-	-	-
Y-90	7,08+4	5,72+4	6,71+4	-	-	-
Y-91	1,49+4	-	-	-	-	-
Zr-93 ^b	1,93+0	1,93+0	1,93+0	1,93+0	1,92+0	1,84+0
Zr-95 ^b	3,14+4	-	-	-	-	-
Nb-93m ^b	-	-	-	1,83+0	1,83+0	1,75+0
Nb-94 ^c	-	-	-	1,24+0	9,10+1	4,21-2
Nb-95	7,07+4	-	-	-	-	-
Tc-99	1,31+1	1,31+1	1,30+1	1,30+1	1,26+1	9,43+0
Ru-103	2,59+3	-	-	-	-	-
Ru-106	2,68+5	5,50+2	-	-	-	-
Rh-106	2,68+5	5,50+2	-	-	-	-
Pd-107	-	-	-	1,12-1	1,12-1	1,11-1
Ag-110m	1,52+3	-	-	-	-	-
Sn-119m ^b	2,14+3	-	-	-	-	-
Sn-126	7,76-1	7,76-1	7,76-1	7,71-1	7,42-1	3,88-1
Sb-125 ^b	1,22+4	1,29+3	-	-	-	-
Sb-126	-	-	-	1,08-1	1,01-1	5,44-2
Sb-126m	-	-	-	7,71-1	7,24-1	3,88-1
Te-125m	2,98+3	3,14+2	-	-	-	-

I-129	3,15-2	3,15-2	3,15-2	3,15-2	3,15-2	3,14-2
Cs-134	1,08+5	5,22+3	-	-	-	-
Cs-135	-	-	-	3,45-1	3,44-1	3,44-1
Cs-137	1,01+5	8,21+4	1,03+4	-	-	-
Ba-137m	9,56+4	7,77+4	9,71+3	-	-	-
Ce-144	4,51+5	1,49+2	-	-	-	-
Pr-144	4,51+5	1,49+2	-	-	-	-
Pr-144m	5,41+3	1,79+0	-	-	-	-
Pm-147	1,02+5	9,48+3	-	-	-	-
Sm-151	3,55+2	3,31+2	1,66+2	1,62-1	-	-
Eu-154	9,69+3	4,69+3	3,32+0	-	-	-
Eu-155	5,62+3	1,60+3	-	-	-	-
Otros	6,81+3	3,80+1	8,70-1	9,90-1	6,70-2	5,60-2
Subtotal						
P.A.	1,95+4	3,48+3	3,40+2	8,38+0	6,36+0	2,46+0
P.F.	2,16+6	3,04+5	3,36+4	1,92+1	1,86+1	1,42+1
Total	2,18+6	3,07+5	3,39+4	2,76+1	2,49+1	1,67+1

P.A. : Producto de activación. P.F. Producto de fisión a : Núclidos que aportan más del 0,1%. b: PF y PA. c: Sólo P.A.

Entre los productos de fisión se incluyen todos aquellos átomos producidos a partir de la reacción de fisión así como los formados por captura neutrónica a partir de los anteriores. Los inventarios de combustibles gastados tipo BWR, CANDU y AGR contienen básicamente los mismos núclidos en similares cantidades relativas.

Los radionúclidos que más contribuyen a la actividad total del CG después de un año de almacenamiento pertenecen a cuatro cadenas de desintegración ($^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y} \rightarrow ^{90}\text{Zr}$; $^{106}\text{Ru} \rightarrow ^{106}\text{Pd}$; $^{137}\text{Cs} \rightarrow ^{137}\text{Ba}$ y $^{144}\text{Ce} \rightarrow ^{144}\text{Pr} \rightarrow ^{144}\text{Nd}$), además de un isótopo adicional de cesio (^{134}Cs) y un actínido (^{241}Pu). Después de 100 años la actividad total habrá caído 40 veces, siendo el ^{90}Sr y el ^{137}Cs los isótopos que contribuyen al 80% de la radiactividad total.

Los actínidos de período largo de semidesintegración serán los responsables del 98% y 94% de la actividad 1000 y 10000 años respectivamente después de la descarga. Los actínidos predominantes son ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Am después de 1000 años y ^{237}Np , ^{239}Np , ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{243}Am después de 10000 años. Para tiempos de almacenamiento extemadamente largos (100 000 años) la mayor parte de la actividad

vendrá dada por un producto de fisión (^{99}Tc), por un actínido producido en el reactor (^{239}Pu) y por los productos de desintegración presentes en la cadena natural del uranio. Es conveniente recordar que la actividad no representa potencia térmica o radiotoxicidad, ya que estos factores dependen, en parte, del modo y de la energía de desintegración.

Tabla 1.4.III. Variación de la radiactividad (Ci/tU; $1\text{Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$) para los actínidos más significativos en función del tiempo desde la descarga para un quemado de 33000 MWd/tU.

Isótopo ^a	Tiempo desde la descarga (años)					
	1	10	100	1000	10000	100000
Ra-226	-	-	2,66-5	3,12-3	1,34-1	1,07+0
U-234	-	-	-	2,03+0	1,99+0	1,61+0
Np-237	-	-	-	9,99-1	1,18+0	1,14+0
Np-239	1,71+1	1,71+1	1,69+1	1,56+1	6,68+0	-
Pu-238	2,45+3	2,33+3	1,15+3	1,08+0	-	-
Pu-239	3,13+2	3,13+2	3,12+3	3,05+2	2,38+2	1,80+1
Pu-240	5,26+2	5,27+2	5,26+2	4,78+2	1,84+2	-
Pu-241	1,20+5	7,76+4	1,02+3	-	-	-
Am-241	3,08+2	1,69+3	3,75+3	8,93+2	-	-
Am-243	1,71+1	1,71+1	1,69+1	1,56+1	6,68+0	-
Cm-242	1,04+4	5,72+0	3,78+0	-	-	-
Cm-243	2,06+1	1,66+1	1,86+0	-	-	-
Otros	2,74+2	2,60+1	1,56+1	2,68+0	4,30+0	1,68+1
Total	1,36+5	8,39+4	6,85+3	1,72+3	4,44+2	3,90+1

Las partes contaminadas que no están en los elementos de CG representan una proporción mínima de la actividad total en comparación con las varillas de combustible. No obstante deben ser tenidas en cuenta en el caso de su almacenamiento en formaciones geológicas profundas.

El desmontaje de elementos LWR produce dos tipos de residuos: los provenientes de materiales estructurales (parrillas espaciadoras, muelles, etc.) en los elementos BWR y PWR y los canales de combustible BWR. En estos casos el ^{60}Co proporcionará la mayor parte de la actividad en los primeros 50 años; el ^{59}Ni y el ^{63}Ni

hasta los 1000 años y el ^{14}C , ^{59}Ni , ^{93}Zr y ^{94}Nb a partir de los 1000 años de la descarga.

b. Generación de calor y salida térmica.

El calor generado por un CG es un factor a tener en cuenta para el aislamiento y la contención del mismo como forma final del residuo. En un CG de grado de quemado de 33000 MWd/tU la generación de calor inicial está primeramente producida por los productos de fisión. Después de 60 a 70 años los actínidos proporcionan una actividad equivalente. Los productos de activación contribuyen sólo en una mínima parte del calor generado (2% en las primeras décadas). Durante periodos intermedios (100 a 1000 años) los actínidos de importancia son ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Am ; ^{239}Pu y ^{240}Pu hasta los 10000 años y ^{239}Pu a partir de ese tiempo.

c. Estado fisicoquímico del combustible gastado

Durante la irradiación de las pastillas cilíndricas de combustible se producen una serie de modificaciones en su estructura entre las que destacan fracturas, crecimientos de grano y formación de nuevas fases sólidas y gaseosas. Estas modificaciones físicas pueden ser de gran importancia en la redistribución de los núclidos dentro del CG.

c1. Efectos de la radiación en el estado sólido

La amplia aceptación del UO_2 como combustible para reactores se basa, en parte, a su falta de susceptibilidad a las transformaciones de fase y al desordenamiento cuando está sujeto a una intensa radiación donde se producen multitud de desplazamientos por átomo. Incluso a elevados grados de quemado, el único efecto estructural observado mediante difracción de rayos X es un ligero ensanchamiento de los máximos de difracción.

La magnitud del defecto de red, 0,16%, es comparable al inducido por la disolución de un 7% de torio en el UO_2 [40]. Cualquier efecto de este tipo es mitigado por el recocido a la temperatura a la que está sometido el combustible durante la irradiación. Sin embargo, en la descarga del combustible se produce un descenso

de la temperatura debido a la paralización de la reacción de fisión, por lo que el combustible es más propenso a un incremento del deterioro estructural por la acción de la desintegración alfa.

A temperatura ambiente el UO_2 puede ser dañado por la acción de partículas, dependiendo de la pérdida de energía de las mismas por unidad de longitud. A valores altos de transferencia de energía por partícula parece que se produce un mayor grado de autorecocido, de donde se deduce que a energías menores se produce un aumento relativo del parámetro de red de UO_2 .

c2. Efectos químicos

Muchos de los elementos producidos por fisión son insolubles en el UO_2 , siendo habitual la formación de fases secundarias [41-43]. El grado de segregación es función del sistema termodinámico UO_2 /productos de fisión y de las condiciones de irradiación del combustible.

Se pueden predecir los estados de valencia de varios productos de fisión y de los actínidos en el CG calculando el número total de cationes producidos por fisión y equilibrándolos con el oxígeno disponible en el orden de estabilidad termodinámica. El método clásico de representación de estos datos se realiza mediante el diagrama de Ellingham, donde está representada la energía libre molar parcial de Gibbs frente a la temperatura [44].

El potencial de oxígeno del combustible es función de la relación O/U. Los análisis realizados en combustibles irradiados confirman que la estequiometría después de la irradiación está muy cerca de $\text{UO}_{2,000}$ [45]. El ligero incremento esperado en la relación O/U al aumentar el grado de quemado es aparentemente reducido por la reacción del exceso de oxígeno con el cesio, el molibdeno y, probablemente, con el circonio de la vaina.

Del diagrama de Ellingham (figura 1.4.2) se puede deducir que los productos de fisión cuyas energías libres de formación estén por encima de la zona $\text{UO}_{2,000-2,001}$, estarán presentes en forma metálica, mientras que los que se encuentren por debajo lo harán en forma de óxidos.

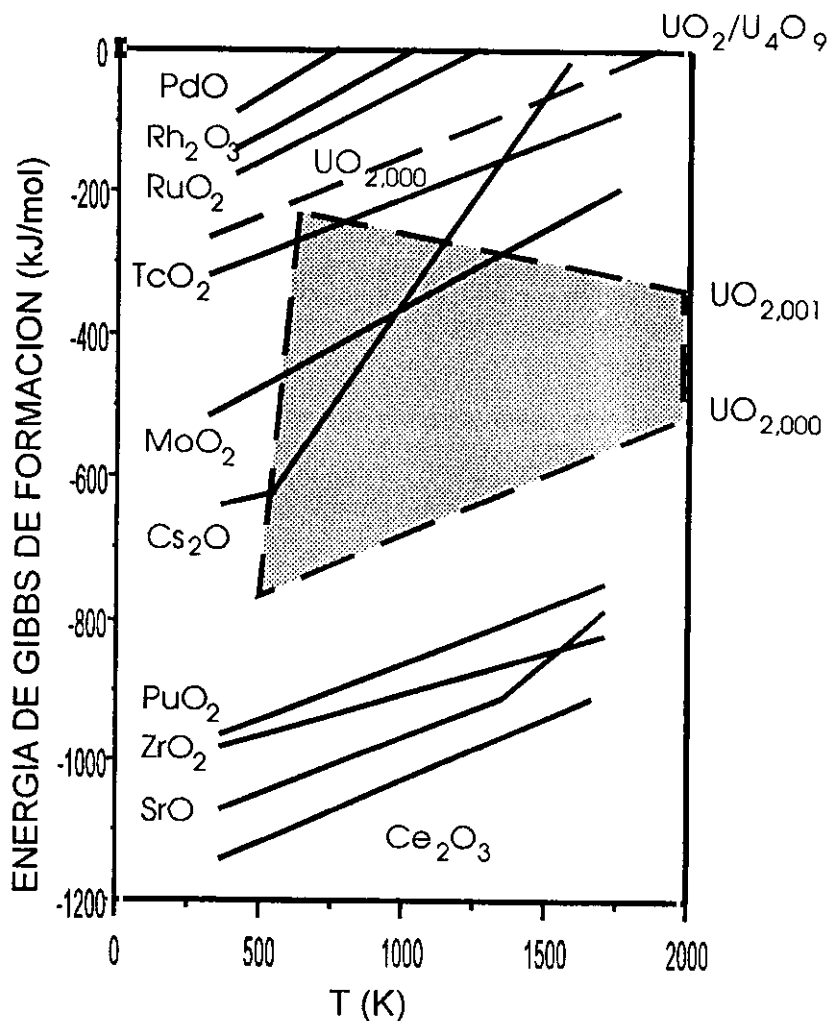


Figura 1.4.2. Diagrama de Ellingham para algunos productos de fisión y actínidos

En el grupo de los productos de fisión más ligeros, solamente se espera que formen óxidos el Sr, Y, Zr y Nb bajo las condiciones de potencial de oxígeno y temperatura del combustible durante la irradiación [42]. Entre los más pesados, el bario y las tierras raras formarían óxidos. El cesio y el molibdeno empiezan a oxidarse a valores de potencial de oxígeno cercanos a los existentes durante el periodo de operación del combustible, mientras que los actínidos y los lantánidos forman soluciones sólidas con el UO₂ [40,46]. Su distribución en el combustible vendrá determinada por el gradiente del flujo neutrónico y estará posiblemente modificada por una redistribución térmica.

En las cercanías de la vaina se observa un aumento anormal en la concentración de plutonio y de otros actínidos debido a la captura de neutrones de resonancia. En estas zonas el contenido en Pu, Am, Np y Cm, así como el grado de

quemado puede ser de un 50 a un 100% superior que en el resto del combustible [45].

Los productos de fisión no formadores de óxidos muestran una tendencia por la segregación de la matriz durante la irradiación. Se han observado inclusiones de la aleación Mo-Tc-Ru-Rh-Pd y precipitados de xenon en combustible tipo LWR y CANDU.

El comportamiento químico del cesio, yodo y telurio en el combustible de UO_2 es más complejo que muchos otros productos de fisión debido a su reactividad y volatilidad a las temperaturas de irradiación. Termodinámicamente el CsI es un fase estable pese a que su existencia en el CG no ha podido ser demostrada convincentemente [41]. Se cree que el cesio reacciona con el uranio y el exceso de oxígeno (si existiera), para formar uranatos de cesio, o con molibdeno para formar molibdatos, aunque estas fases no hayan podido ser identificadas en este tipo de combustibles.

La consistencia de las predicciones termodinámicas y los datos analíticos disponibles en combustibles de UO_2 es generalmente buena. Sin embargo el grado de segregación de fases y la localización de dichos depósitos (si son intergranulares, intragranulares, en fracturas abiertas o si están en el huelgo vaina-combustible) son quizá datos de mayor importancia que el estado químico de las especies de interés. Estos factores están fuertemente gobernados por la temperatura, ya que ésta afecta a la microestructura del combustible y a la movilidad de los productos de fisión.

c3. Fractura de las pastillas de combustible

El óxido de uranio no irradiado es un material cerámico duro que presenta clivaje intergranular a la fractura. Sin embargo, en el UO_2 irradiado la acumulación de productos de fisión en los límites de grano produce un cambio en las propiedades de este material frente a la fractura.

Después de los primeros gradientes térmicos generados en el combustible, se produce una fractura de las pastillas. El tamaño de los fragmentos resultantes dependerá de la potencia, el número de cambios y de la historia del combustible. Estas fracturas proporcionan caminos para la migración de productos de fisión

volátiles hacia afuera de las pastillas. Sin embargo, el aumento de las fracturas no está relacionado con el grado de quemado del combustible [47].

c4. Reestructuración del combustible

La reestructuración del combustible conlleva cambios físicos y químicos en la varilla de combustible por lo que la estructura original puede experimentar crecimientos de grano, formación de huecos, formación y liberación de burbujas de gas, formación de inclusiones metálicas y migración de los componentes volátiles dependiendo de sus presiones de vapor.

A bajas temperaturas del centro de la pastilla ($TC < 1000^{\circ}\text{C}$), no se producen cambios microestructurales como el crecimiento de grano. Los productos de fisión se quedan cerca de donde se han formado debido a que sus coeficientes de difusión en la matriz de óxido de uranio son normalmente inferiores a $10^{-21} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [48].

Sin embargo, al aumentar TC los coeficientes de difusión se incrementan lo suficiente como para permitir la migración de los productos insolubles de fisión a través de los granos de UO_2 y la acumulación de productos volátiles de fisión en poros inter e intragranulares. La intersección de fracturas en pastillas de combustible con porosidad intergranular y la formación de canales de salida para los gases de fisión atrapados facilita la liberación de especies volátiles (Xe, Kr, Cs y I) a los espacios vacíos de la varilla de combustible.

c5. Formación de fases de productos de fisión

A partir de una TC de 1200 a 1300°C , comienza a ser importante la segregación de fases de productos de fisión. Para temperaturas de aproximadamente 1800°C , se han observado inclusiones de metales nobles de hasta 10 μm de diámetro [45]. En este caso hasta el 50% del molibdeno se encuentra en forma de inclusiones metálicas, quedando el resto submicroscópicamente distribuido.

A temperaturas menores de 1200°C debido a los bajos coeficientes de difusión y al crecimiento de grano limitado, es muy probable que la segregación de fases de productos de fisión se produzca en una escala más fina. Se han observado

inclusiones de productos de fisión en los límites de grano del orden de 10-20 nm, mucho más pequeñas que a potencias más altas [49]. La fase predominante a estos niveles térmicos es la quíntuple aleación hexagonal compacta Mo-Ru-Tc-Rh-Pd.

También se encuentra xenon en algunas partículas de productos de fisión lo que puede indicar la presencia de inclusiones condensadas debido a las altas presiones. No se encuentran otros productos de fisión en partículas de fases secundarias o en los límites de grano. Los tamaños medios de las partículas de los productos de fisión son (para elevados grados de quemado y potencia térmica) alrededor de tres veces mayores en el centro de la pastilla que en las cercanías de la vaina.

Parece probable, sin embargo, que a bajas temperaturas de operación en reactores LWR y AGR, los productos de fisión insolubles en la red de UO₂ estén atrapados dentro de los granos de combustible y en los límites de grano. A temperaturas más altas esta segregación se produce en mayor grado.

Observaciones realizadas recientemente en UO₂ irradiado con quemados superiores a 33000 MWd/tU indican la presencia de una zona porosa de 300-400 µm en la parte exterior de la pastilla [10].

c6. Liberación de gases de fisión

Existen una serie de productos de fisión (Xe, Kr, Cs y I) que son volátiles a las temperaturas de operación del reactor. Se puede producir la liberación de estos componentes volátiles por difusión a los límites de grano, crecimiento de grano y reestructuración acompañada de *sweeping* en el límite de grano, *lincaje* de burbujas de gas e intersección de las burbujas con las fracturas en la matriz de UO₂.

Los productos de fisión atrapados en el huelgo que separa la vaina del combustible constituyen otra fuente de radionúclidos dentro del CG. En la mayor parte del combustible PWR se produce una liberación de gas menor del 1%, estando el valor medio en el 0,2% para quemados de 28000 MWd/tU. En combustibles antiguos BWR la liberación de gases puede haber sido mucho más alta. De la misma forma, los combustibles CANDU tienen un valor medio del 2% siendo el rango de

liberación en función del grado de quemado del 0,05 al 15%, mucho mas amplio que para los LWR [50].

El grado de quemado también afecta a la microestructura y al comportamiento de los productos volátiles de fisión. Un incremento del mismo a igual potencia incrementa el crecimiento de grano con un efecto pequeño sobre la liberación de cesio. Los perfiles radiales de liberación de este último elemento para estos combustibles indican una pérdida del mismo en el centro de la pastilla con el aumento del grado de quemado, siendo despreciable este efecto en combustibles LWR para quemados y potencias lineales moderadas.

c7. Integridad de la vaina

La integridad física de la vaina puede actuar para prevenir o limitar la liberación de radionúclidos del CG como forma final del residuo. Sólo una pequeña fracción de ellas son defectuosas en las condiciones normales de operación. Por ejemplo, la proporción de vainas defectuosas está estimada en menos de una por cada 10000 varillas.

1.4.2 Estudio de la composición del combustible nuclear gastado

Una parte fundamental en los estudios de caracterización del combustible nuclear gastado es la determinación de la composición final del mismo. Para ello se puede recurrir a métodos de análisis químico y físico. Sin embargo, debido a la dificultad de caracterizar completamente estos materiales no siempre es posible disponer de toda la información necesaria de los mismos con objeto de comparar datos experimentales. Esta información puede obtenerse mediante programas informáticos que simulan el comportamiento del combustible durante el periodo de su irradiación en el reactor. A continuación se describen ambos tipos de estudios.

1.4.2.1 Simulación mediante el código KORIGEN

A principios de los años 70 se desarrolló en el centro nuclear de Oak Ridge (EE.UU.) el programa ORIGEN (acrónimo de Oak Ridge Isotope GENERation and depletion code). Este programa fue desarrollado con objeto de estimar la características cualitativas y cuantitativas de los residuos radiactivos y de los combustibles nucleares durante y después de la irradiación de los mismos para de este modo prever la medidas necesarias para su manipulación, su transporte y su almacenamiento.

Las predicciones que este programa era capaz de proporcionar se aplicaban para los reactores que en esa época estaban en funcionamiento en Estados Unidos y aportaban información sobre la determinación de grados de quemado, calor producido o concentraciones de los diferentes isótopos. Debido a su relativa flexibilidad y simplicidad ORIGEN tuvo gran éxito y fue, a principio de los 80 la referencia básica para el desarrollo de programas derivados como el ORIGEN2 y el KORIGEN, este último desarrollado en el centro nuclear de Karlsruhe (Alemania) [17,51-53].

Las modificaciones de estos dos últimos, más que estrictamente informáticas, fueron orientadas a la mejora de las predicciones así como a la adaptación del programa a otros tipos de reactores.

KORIGEN, al igual que todos los programas análogos, es un programa de simulación sin dimensión, es decir, asimila al reactor en un punto. No se habla de

flujo neutrónico propiamente sino de cierto número de neutrones susceptibles de reaccionar. Una situación como esta se traducirá en la realidad por una densidad idéntica en todo el reactor. Basándose en un "flujo" neutrónico o de la potencia térmica (que son los datos que se requieren), el programa organiza el cálculo del número de fisiones que se producen en un intervalo de tiempo considerado (dato) a partir de la composición en moles por unidad de combustible (dato). Teniendo en cuenta las diferentes reacciones (captura, desintegración, etc.), el programa permite resolver, por aproximación, para cada nucleido, las ecuaciones de formación y desaparición de cada isótopo antes de pasar al siguiente intervalo.

El programa tiene en cuenta, para cada tipo de reactor, las secciones eficaces de fisión y de captura, los rendimientos de fisión, los tipos de desintegración y los periodos de vida media etc., y además contiene numerosos archivos de datos nucleares. Ciertas librerías, cuya utilización es facultativa, contienen, para las reacciones importantes, secciones eficaces evolutivas en función del grado de quemado: las secciones eficaces efectivas. Estas librerías son aplicables para un reactor en particular y un enriquecimiento inicial determinado.

También hay que tener en cuenta la simulación de la evolución de las secciones eficaces en función de la energía de los neutrones incidentes, que varía igual con la formación y la fisión del plutonio en el reactor. Los datos de estos archivos están calculados por medio de programas del tipo HAMMER o KARBUS, y tienen en cuenta la posición en el reactor, las variaciones de densidad y del espectro neutrónico y, en el caso de los reactores PWR, las modificaciones en la concentración de ácido bórico en el circuito primario.

Comparando los datos que se obtienen mediante este programa con datos experimentales, se obtienen errores relativos:

- del orden del 1-3% para isótopos importantes como ^{235}U , ^{236}U , ^{239}Pu ;
- entre el 5 y el 10% para otros isótopos de plutonio (^{238}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu);
- entre el 1 y el 10% para la abundancias isotópicas de los productos de fisión.

Hay que apuntar que las comparaciones entre la simulación por ordenador y las medidas experimentales son poco frecuentes en la literatura a pesar de que el uso de estos programas está muy extendido. Las primeras comparaciones de ORIGEN y ORIGEN2 con datos experimentales fueron del mismo orden de magnitud. No obstante con la utilización de bancos de datos más recientes o más específicos los errores se redujeron al 5%.

Parámetros necesarios para la obtención de los datos teóricos.

Para obtener una simulación de la composición de un combustible irradiado, será necesario introducir los siguientes parámetros:

- el tipo de reactor
- la composición inicial del combustible
- las condiciones de irradiación (duración de la misma, flujo neutrónico, potencia térmica)
- tiempo de enfriamiento (después de la irradiación)

Es muy importante prestar atención particular en las unidades utilizadas ya que, por ejemplo, la potencia térmica se expresa en MWth (megavatios térmicos) por unidad de combustión y el grado de quemado en MWd/tU (megavatios día por tonelada de uranio metálico). En este programa la potencia se expresa por tanto en MW/tU, y del mismo modo, la composición inicial del combustible está dada en número de moles del núclido considerado por tonelada de uranio.

1.4.2.2 Técnicas de análisis utilizadas para la caracterización de combustible nuclear irradiado

a. Análisis por microsonda electrónica (EMPA)

En el análisis por microsonda electrónica se bombardea la muestra con electrones para generar rayos X. A partir de la longitud de onda y de la intensidad de las líneas en el espectro de rayos X, los elementos presentes pueden ser identificados y cuantificados. La utilización de un haz de electrones finamente enfocado permite el análisis de pequeñas superficies [54].

Para un análisis cualitativo es necesario que el espectro sea recogido por un espectrómetro de rayos X en el rango de longitudes de onda dentro del cual están presentes las líneas relevantes (1-12 Å). Las líneas pueden ser identificadas mediante una tabla de longitudes de onda de referencia.

En el análisis cuantitativo las intensidades de las líneas de rayos X de cada especie son comparadas con las de muestras estándar de composición conocida. Las intensidades medidas requieren ciertas correcciones instrumentales que dependen de las características de medida del sistema, así como una corrección del fondo espectral, cuya mayor fuente es el espectro de rayos X. La composición en el punto analizado se calcula a partir de las intensidades corregidas aplicando las "correcciones de matriz" que tienen en cuenta los diferentes factores que gobiernan la relación entre composición e intensidad.

Los electrones tienen generalmente una energía cinética de 10-30 keV y penetran en la muestra alrededor de 1 µm, dispersándose lateralmente una distancia similar. Esto impone un límite más bajo al área analizada. Si se redujera la energía de los electrones no se mejoraría la resolución ya que los electrones deben poseer la energía suficiente como para producir la excitación adecuada. Por ello, en la mayoría de las aplicaciones la resolución es de 1 µm. La exactitud que se obtiene actualmente en la medida de las concentraciones es generalmente mejor del 2%.

El análisis por microsonda electrónica es una técnica bien caracterizada y con grandes aplicaciones en el campo nuclear (por ejemplo para conocer distribuciones radiales elementales en pastillas de combustible irradiado) con una gran resolución lateral [55-59]. Sin embargo no proporciona información isotópica y su precisión para

medir concentraciones inferiores al 0,1% no es la más adecuada para la determinación de elementos como los productos de fisión que, en la mayoría de los casos se encuentran a concentraciones inferiores. Esta técnica se aplica, en este tipo de materiales, fundamentalmente a la determinación de U, Pu, Nd, Xe y Cs.

b. Espectrometría de masas de ión secundario (SIMS)

El funcionamiento de la espectrometría de masas de ión secundario se basa en las siguientes funciones [60]:

- + Bombardeo de la muestra con iones primarios enfocados con un arranque de las capas atómicas más superficiales.

- + Separación espectrométrica de masas de las especies secundarias ionizadas (átomos arrancados, moléculas, "clusters") de acuerdo con su relación masa/carga.

- + Los iones secundarios ya separados se recogen en un espectro de masas cuantificable, como perfiles en profundidad o superficiales, o como imágenes de distribución de la superficie arrancada.

Los iones primarios son producidos normalmente por un duoplasmatrón de fuente gaseosa (O_2^+ , O^+ , N_2^+ , Ar^+), por ionización superficial (Cs^+ , Rb^+) o por emisión iónica de metales líquidos (Ga^+ , In^+). Los iones son acelerados y enfocados sobre un área de impacto preseleccionada. Los iones secundarios de la muestra son extraídos y llevados a un espectrómetro de masas. Los iones con una relación masa/carga dada y dentro de un cierto intervalo (window) de energía cinética, son recogido para ser medidos, para dar una imagen óptica y para el procesado de los datos. Se pueden distinguir tres tipos de aparatos de espectrometría de ión secundario:

1. Sondas iónicas sin imagen, utilizadas para el perfil en profundidad o lateral de especies homogéneas (a menudo como accesorio a otros sistemas de análisis superficial tales como AES, ESCA o microscopía electrónica) o para estudios especializados en las capas más superficiales (SIMS estático).

2. Microsondas iónicas con imagen. Utilizan un estrecho haz ($<10\mu\text{m}$) de iones primarios. La resolución lateral depende esencialmente del tamaño del haz. Mediante un sistema de televisión es posible obtener una imagen de la superficie. Este tipo de microsondas iónicas han recibido un nuevo impulso con el desarrollo de nuevas fuentes iónicas de metal líquido con las que se obtiene un haz muy estrecho.

3. Microscopios y microanalizadores de imagen directa, basados en haces primarios relativamente anchos (5-300 μm). Se consigue la función del microscopio mediante un equipo de lentes ópticas.

Esta técnica tiene gran sensibilidad para la detección de isótopos a bajas concentraciones, pudiéndose realizar análisis cuantitativos y semicuantitativos la mayoría de los elementos de la tabla periódica, incluidos los más ligeros. Sin embargo la ventaja más importante es la información topográfica (radial y en profundidad) capaz de proporcionar con elevada resolución.

Debido a la dificultad de análisis de muestras de radiactividad alta, sólo existe un instrumento SIMS en el mundo que ha sido aplicado a la caracterización del combustible gastado. Este equipo está instalado en el Instituto Paul Scherre, Suiza [61]. Debido a las dificultades de cuantificación que presenta esta técnica (formación de iones poliatómicos y multiionizados), el tratamiento de los datos es complejo [60] y la información capaz de proporcionar es limitada.

c. Espectrometría gamma

Los rayos gamma son radiación electromagnética de muy pequeña longitud de onda (10^{-16} a 10^{-12} m). Se les pueden llamar rayos X duros. Sin embargo el origen de la radiación gamma es diferente ya que ésta es emitida por un núcleo cuando se produce una transición desde un estado excitado a otro de menor energía. En la desintegración, el núcleo formado queda generalmente en un estado excitado como consecuencia de la desintegración alfa o beta de los núcleos formadores. De este modo el nuevo núcleo vuelve a su estado normal de excitación emitiendo rayos gamma, por eso esta radiación sigue a la desintegración alfa o beta [62].

La radiación gamma puede ser considerada como fotones de naturaleza corpuscular cuya energía está cuantizada. Por tanto rayo gamma de una frecuencia

determinada tendrá un cuanto de energía dado por la ecuación de Planck. Este cuanto corresponderá a la diferencia de energía entre los dos estados donde se ha producido la transición. Esta energía es diferente en todos los radionúclidos emisores gamma, por ello detectando y midiendo esta magnitud se puede determinar qué radionúclido emisor está presente en una muestra.

Para la medida de la energía fotónica se utilizan detectores cuyo funcionamiento es el siguiente:

- Conversión de la energía fotónica en energía cinética de electrones (y positrones) por absorción fotoeléctrica, dispersión Compton o producción de pares.

- Producción de pares electrón-ión, electrón-hueco o de estados moleculares excitados por estos electrones.

- Recogida y medida de las cargas de luz emitida en la desexcitación de los estados moleculares.

Mediante un detector multicanal, por ejemplo, se obtiene un espectro de energía (impulsos/segundo para cada energía) característico de cada radionucleido emisor. De este modo se puede distinguir un radioisótopo de otro conociendo la energía a la que emite cada uno de ellos.

Con espectrometría gamma es posible hacer estudio de distribución radial de radionúclidos en un combustible irradiado. Para ello se posiciona un colimador submilimétrico frente a una superficie pulida de la muestra. Tomando espectros en sucesivos punto a tiempo constante se obtienen distribuciones de energía con el radio. Para estos estudios se miden los picos de ^{137}Cs en cada espectro, obteniéndose una concentración relativa en función de la distancia al centro de la pastilla de combustible irradiado. La información de la concentración de ^{137}Cs se utiliza también para medir el grado de quemado del combustible a lo largo de la vaina [63-64].

Sin embargo la espectroscopía gamma no ofrece la posibilidad de obtener información de isótopos estables o no emisores. Además tiene gran dificultad en detectar a bajas energías, por lo que puede considerarse un técnica limitada solamente al ^{137}Cs .

d. Espectrometría de masas por ionización térmica (TIMS)

Para la determinación de relaciones isotópicas de algunos elementos de interés en el campo nuclear y, concretamente, en la caracterización del combustible nuclear irradiado se utiliza la espectrometría de masas por ionización térmica (TIMS), que combinada con el método de dilución isotópica (ID-TIMS), ofrece una elevada exactitud y precisión en sus medidas, utilizándose a menudo para comparar datos obtenidos mediante otras técnicas como ICP-MS [65].

El gran problema que presenta esta técnica es la necesidad de separación de los elementos presentes en la muestra, lo que dificulta en muchos casos su aplicación, además de no poder ser aplicada a todos los elementos debido al comportamiento diferente que presentan frente a la fuente de ionización.

Un equipo TIMS consiste esencialmente en una fuente de iones, un sector magnético como analizador (filtro de masas) y un sistema colector de los iones. La fuente de iones suele consistir en dos filamentos de renio. El primero de ellos, en cuya superficie se encuentra la muestra, es calentado por una corriente eléctrica para producir la vaporización de la muestra. El segundo de ellos, también calentado por el paso de una corriente, ioniza los átomos que llegan a su superficie.

Los iones formados son extraídos y focalizados por un sistema de lentes iónicas para ser enviados al separador magnético. Para todo este proceso es necesario un vacío de 1 a $4 \cdot 10^{-4}$ torr ($5 \cdot 10^{-8}$ en reposo) que se consigue mediante una bomba turbomolecular así como de un criostato de nitrógeno líquido que tiene la función de retener la fracción no ionizada de las muestras evaporadas.

El sector magnético se basa en que el radio de curvatura de la trayectoria de los iones bajo un campo magnético es función, entre otras, de la relación m/z (masa/carga):

$$r = 143,5 \cdot H^{-1} ((m/z) \cdot U)^{1/2}$$

donde

r es el radio de curvatura (m),

H es el valor del campo magnético (T),

U es el potencial de aceleración de los iones (V) y

m/z es la relación entre la masa del ión (m) y el número de cargas (z)

Dejando fija la posición de los detectores es posible hacer variar H o U con objeto de seleccionar los iones a enviar a los detectores. Para un potencial de aceleración U de 10 kV, las variaciones de H hasta un límite de 1 Tesla abarcan un intervalo de masas comprendido entre 1 y 280 uma. La resolución de masas, $x/\Delta x$, es aproximadamente 500, lo que significa que se podría distinguir la masa 500 de 501 o 50,0 de 50,1. Esta resolución no es, sin embargo, suficiente para resolver interferencias isobáricas.

El sistema de detección consiste en un multicolector que puede contener hasta nueve cabezales cuya geometría es fijada para todos según los requerimientos del operador. Cada cabezal funciona como un contador de iones independiente según el principio de la caja de Faraday, descargándose hacia un amplificador termoestático para garantizar una mayor estabilidad.

Para ciertas aplicaciones como por ejemplo la medida de relaciones isotópicas de productos de fisión [65], esta geometría no es conveniente, siendo más interesante la adquisición de los datos mediante un solo colector en modo "jumping", es decir con un salto automático de un valor determinado del campo magnético al siguiente para dejar pasar secuencialmente por el colector los diferentes isótopos. Este método es obviamente más lento que cuando se utiliza el multicolector, pero por otro lado tiene la ventaja de que el flujo de iones es más estable con el tiempo.

Esta técnica se distingue por la fiabilidad elevada de sus medidas, no siendo extraño encontrar medidas de relaciones isotópicas con desviaciones estándar inferiores a 0,002. La principal fuente de errores está relacionada por consiguiente con la preparación de las muestras.

En la Tabla 1.4.IV se puede observar la exactitud que proporciona esta técnica en combinación con el método de dilución isotópica aplicada a materiales nucleares de referencia [65]. La calidad de las medidas que puede llegar a proporcionar la aplicación de esta técnica hace que se utilice en muchos casos como método de certificación de materiales de referencia.

Tabla 1.4.IV. Ejemplo de aplicación de TIMS en un solución de Pu de referencia

Número de masa	239	240	241
Valor de referencia (% at)	97,634	2,321	0,042
Número de análisis	40	40	40
x medio (% at)	97,648	2,324	0,023
s (at %)	0,022	0,022	0,004
sr	0,0002	0,0093	0,1771
error (%)	+ 0,0014	+ 0,13	- 45,2
valor mínimo (at %)	97,545	2,203	0,004
error (%)	- 0,040	- 5,08	- 90,5
valor máximo (at %)	97,779	2,347	0,028
error (%)	+ 0,134	+ 1,12	- 33,3

En resumen, se trata de una técnica de un análisis destructivo que proporciona buena precisión y exactitud. En el campo del estudio del combustible nuclear irradiado se aplica a la determinación de relaciones isotópicas de U, Pu (inventario de material fisible) y Nd, utilizándose éste último para la determinación del grado de quemado [13].

e. Ensayos de pasivación neutrónica

Los ensayos de pasivación neutrónica se aplican a la caracterización del combustible nuclear irradiado como una técnica de ensayo no destructivo complementaria a la espectrometría γ [9]. Esta última técnica se viene aplicando como ensayo no destructivo para la determinación del grado de quemado y tiempo de enfriamiento de combustibles nucleares irradiados a partir de las medidas de indicadores radiactivos del grado de quemado (^{95}Zr , ^{137}Cs , ^{144}Ce - ^{144}Pr) o de las relaciones de actividad de algunos de estos isótopos radiactivos ($^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ o $^{154}\text{Eu}/^{137}\text{Cs}$).

Los problemas más importantes con los que se encuentra esta técnica son la migración de algunos de estos radionucleidos, especialmente los de cesio, como consecuencia de las altas temperaturas, la atenuación de la radiación y debida a la

elevada densidad del combustible. Con ello, este tipo de ensayo no destructivo (END) es sensible únicamente a las partes más externas del combustible. Por ello es importante contar con alguna técnica de END capaz de proporcionar información sobre la capas más internas del combustible nuclear irradiado.

En un elemento combustible la emisión neutrónica aparece a partir de la fisión espontánea de los isótopos pares de plutonio y de curio así como de la reacción (α, n) en el óxido producida a partir de la emisión alfa de varios de los isótopos de plutonio, americio y curio.

A partir de la determinación del grado de quemado mediante la medida del ^{148}Nd [13] y de la medida por espectrometría de masas de los isótopos de los elementos transuránicos [65] en combustibles irradiados con grados de quemado diferentes se conoce con una apreciable exactitud el inventario de actínidos en función del grado de quemado. Estos cálculos se han de realizar mediante métodos destructivos, como la espectrometría de masas, sobre todo para la determinación de los isótopos de curio, cuya fisión espontánea es la mayor fuente de emisión de neutrones pasivos, debido a que los cálculos teóricos proporcionan resultados con gran incertidumbre debido a que las secciones eficaces de estos isótopos no están bien establecidas [9].

Del resultado de estos cálculos a partir de medidas experimentales del inventario de radionucleidos en función del grado de quemado se establece que la emisión de neutrones pasivos del combustible gastado depende de la acumulación de ^{242}Cm y ^{244}Cm que además es función del grado de quemado.

Por tanto, mediante la utilización de cámaras de fisión a temperatura ambiente para la detección de los neutrones emitidos por pasivación se pueden realizar medidas del grado de quemado de un combustible irradiado. De este modo el grado de quemado será función de los neutrones emitidos lo que permite el estudio del quemado de un una varilla de elemento combustible en sentido axial.

1.5 EL ICP-MS Y SU ADAPTACIÓN COMO TÉCNICA DE ANÁLISIS DE SÓLIDOS (LA-ICP-MS)

1.5.1 Características del ICP-MS

1.5.1.1 Orígenes de la técnica

La aplicación de la espectrometría de masas (MS) al análisis inorgánico no es un hecho reciente [66]. Desde los primeros espectrómetros de masas utilizados a principios de siglo para la determinación de las abundancias isotópicas [67] hasta su aplicación al análisis elemental pasaron alrededor de 50 años.

Después de la Segunda Guerra Mundial las técnicas de espectrometría de masas comenzaron a aplicarse al análisis inorgánico utilizando fundamentalmente como fuente de iones una chispa de corriente continua (Spark Source MS) [68]. Entre los años 50 y 70 se fueron desarrollando otras fuentes de iones que también encontraron aplicación en el análisis inorgánico. Entre estas fuentes encontramos la Ionización Térmica (Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS)[69], la Ionización con Fuente Láser (Laser Ionization Mass Spectrometry, LIMS) [70] y, más recientemente la Ionización por Iones Secundarios (Secundary Ion Mass Spectrometry, SIMS) [60].

Todas estas fuentes fueron aplicadas con mayor o menor éxito al análisis inorgánico [66]. Por desgracia, la mayoría de las mismas daban lugar a iones poliatómicos complejos, caso de SSMS y SIMS, lo que dificultó enormemente su generalización como técnicas de análisis inorgánico.

Por otro lado, las técnicas basadas en la ionización térmica (TIMS) requerían una escrupulosa preparación de las muestras con el fin de separar el elemento a determinar de los otros elementos presentes que causaban interferencias en el proceso de ionización térmica [65,69]. El elevado precio de los equipos y las dificultades prácticas de su manejo redujeron las técnicas de espectrometría de masas a un número reducido de laboratorios de investigación avanzados.

Paralelamente, las aplicaciones de la espectrometría de masas al análisis orgánico sufrieron un espectacular desarrollo en esos años, lo que dió lugar a que en la actualidad la espectrometría de masas sea considerada casi exclusivamente como una "técnica de análisis orgánico". De hecho, los departamentos de Química

Orgánica son los encargados de enseñar esta disciplina en la Universidades españolas.

En los que se refiere al análisis inorgánico, las técnicas de espectrometría atómica óptica se desarrollaron rápidamente, siendo la Absorción Atómica en llama y horno de grafito, la Emisión Atómica en Plasmas ICP y la Fluorescencia de Rayos X las técnicas más utilizadas hoy en día para el análisis inorgánico.

A partir de los trabajos de Fassel [71] y Greenfield [72] el plasma de acoplamiento inductivo (ICP) comenzó a utilizarse como fuente de excitación en espectrometría de emisión atómica [73]. Desde los primeros años se vino observando que para muchos elementos, las líneas de emisión más sensibles correspondían a transiciones electrónicas en iones positivos más que en iones neutros [74].

Dada la elevada temperatura del ICP se calculó, basándose en la ecuación de Saha, que el ICP de argón era capaz de ionizar, en un grado elevado, a la práctica la totalidad de los elementos de la Tabla Periódica [75].

Los primeros estudios de extracción de iones de un plasma a presión atmosférica los realizó Alan Gray en 1975 [76] siendo Sam Houk y colaboradores en 1980 el primer grupo de investigación que publicó un trabajo utilizando un ICP como fuente de ionización en espectrometría de masas [77-78]. El primer instrumento comercial, el Sciex ELAN 250, se presentó en la Pittsburgh Conference de 1983. Al año siguiente se presentó el VG PlasmaQuad.

El instrumento utilizado para la realización de la presente Tesis Doctoral es un Sciex ELAN 250 de segunda generación instalado en el Instituto de Elementos Transuránicos de Karlsruhe en 1987 [79].

1.5.1.2 Instrumentación

a. La fuente de iones: El plasma de acoplamiento inductivo

a.1 La antorcha y el plasma

El plasma de acoplamiento inductivo es una descarga sin electrodos en un gas a presión atmosférica que se mantiene mediante la energía acoplada a ella a

través de un generador de radiofrecuencias. El acoplamiento se produce mediante una bobina que funciona como transformador primario de radiofrecuencias siendo el secundario creado por la misma descarga en sí. El gas que se utiliza normalmente es el argón, siendo utilizados otros sólo en determinadas ocasiones. El plasma se genera en el interior del final abierto de un sistema de tubos de cuarzo denominado antorcha. En la figura 1.5.1 se muestra la configuración típica de una antorcha de ICP.

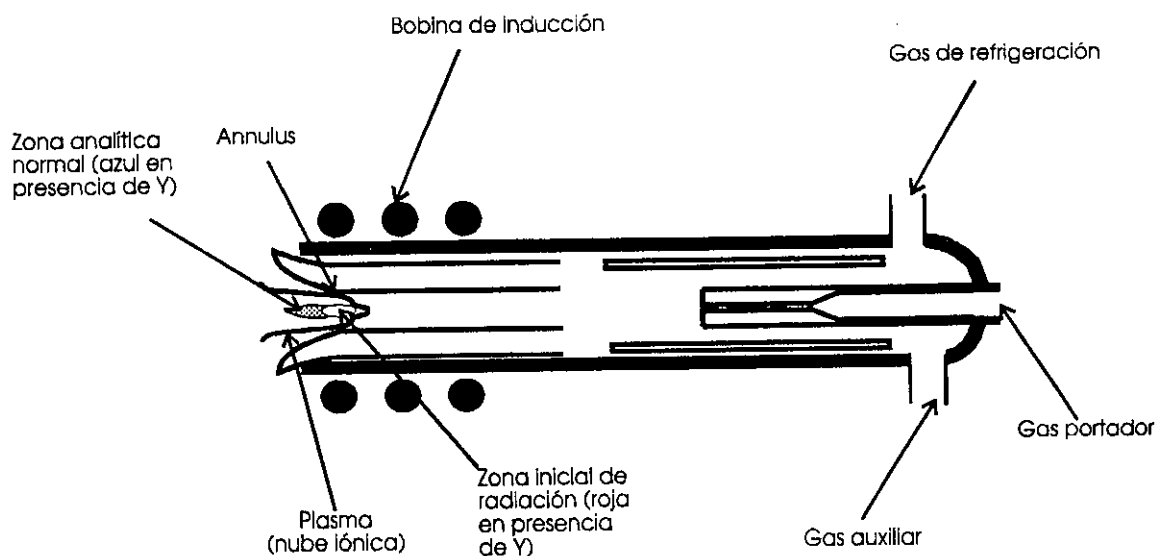


Figura 1.5.1. Esquema de la antorcha de plasma

La antorcha más habitualmente utilizada está basada en el diseño "Scott Fassel" [71] y consiste en un tubo exterior de 18 mm de diámetro y 100 mm de longitud. En su interior se encuentran dos tubos concéntricos (diámetros 13 y 1,5 mm respectivamente) que llegan hasta casi el final de la antorcha. Cada región anular formada por los tubos se produce por un gas que entra tangencialmente de forma que crea un flujo vorticular.

El tubo central, a través del cual se introduce la muestra en el plasma, sale al exterior a lo largo del eje. El flujo de gas exterior (10-15 l/min), denominado flujo de refrigeración, protege las paredes del tubo y actúa como abastecedor principal de gas al plasma. El segundo flujo, llamado auxiliar, se utiliza básicamente para controlar la posición del plasma en la antorcha. Por último, el flujo mediante el cual entra la muestra en el plasma suele ser habitualmente de 1 l/min, suficiente para producir un

chorro de gas a alta velocidad que origina una zona fría axial al plasma, denominada canal central, que permite la introducción de muestras en el plasma.

La bobina de inducción se forma mediante el acoplamiento de un tubo fino de cobre (de dos a cuatro vueltas) alrededor de la antorcha. Este tubo de cobre está refrigerado por agua o por gas y se encuentra situado a unos pocos milímetros de la boca de la antorcha. La corriente de radiofrecuencias producida en el generador origina un campo magnético que varía con el tiempo a la frecuencia del generador, generalmente de 27,12 ó 40,68 MHz.

La descarga se inicia habitualmente mediante la chispa producida en una bobina Tesla. Esta pequeña descarga proporciona los electrones libres necesarios para que se produzca el acoplamiento con el campo magnético. Los electrones se mueven en una órbita circular alrededor de las líneas del campo magnético, de forma que la energía eléctrica suministrada a la bobina se convierte en energía cinética de los electrones. A presión atmosférica el electrón libre recorre sólo 10^{-3} mm antes de la colisión con el átomo de argón, al cual transfiere la energía y con ello se produce el calentamiento del plasma, formando una descarga muy brillante de forma toroidal. La mayoría de la energía se acopla en la parte anular del plasma (zona de inducción).

El flujo frío de gas que lleva la muestra forma un canal en el centro del plasma. Este canal se calienta principalmente por radiación y conducción desde el *annulus* por lo que mientras en la zona de inducción del plasma la temperatura es de 10000 K, en este canal varía entre 5000-7000 K en la boca de la antorcha. Existe, por tanto, una diferenciación física entre la muestra y la zona que transfiere el calor, lo que evita una gran cantidad de interferencias como ocurre en otras fuentes espectroquímicas.

a.2 Introducción de muestras en el plasma

Para el análisis con fuente ICP, la muestra se introduce por el canal central antes mencionado, como gas, vapor, aerosol de partículas o partículas sólidas a presión atmosférica. Existen una gran variedad de métodos de introducción de la muestra en el plasma [78] siendo el nebulizador neumático el más utilizado para muestras líquidas. La introducción de muestras sólidas se suele llevar a cabo mediante el proceso de ablación por láser como veremos posteriormente.

a.3 Propiedades de plasma

Los procesos que ocurren en el interior del plasma a los elementos presente en él se ilustran en la figura 1.5.2. La muestra, normalmente en forma de aerosol acuoso, se vaporiza, atomiza, excita e ioniza al atravesar la zona central del plasma.

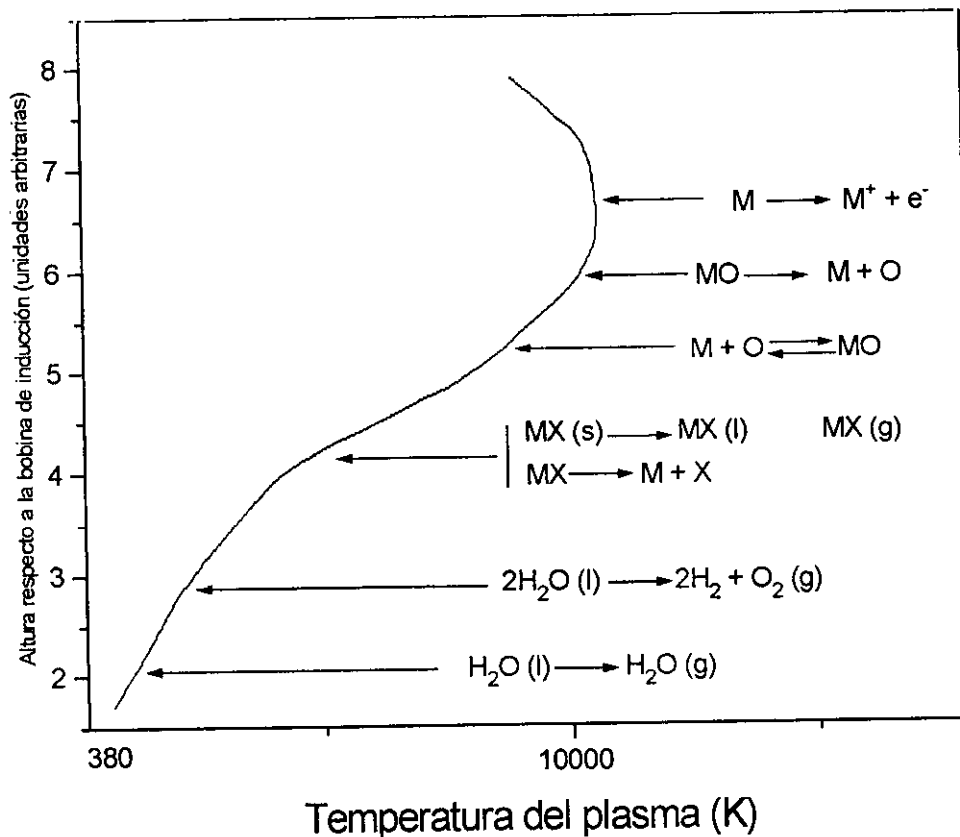


Figura 1.5.2. Procesos producidos en el plasma en función de la temperatura

En lo que se refiere a la ionización en el plasma, proceso que nos interesa, ésta viene regida por la ecuación de distribución de Saha. La reacción



tendrá una constante de equilibrio S_n

$$S_n = \frac{n_e \cdot n_i}{n_{at}} \quad (1.5.1)$$

donde n_e , n_i y n_{at} son la concentración de electrones, de iones y de átomos, respectivamente, en el plasma. El grado de ionización, α , vendrá definido como la fracción de átomos ionizados respecto al número total de átomos n_t .

Siendo

$$n_t = n_i + n_{at} \quad (1.5.2)$$

entonces

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_{at}} = \frac{S_n}{S_n + n_e} \quad (1.5.3)$$

La constante de distribución de Saha define la constante de ionización S_n de la forma

$$S_n = 2 \left(\frac{Z_i}{Z_a} \right) \cdot \left(\frac{2\pi m K}{h^3} \right)^{3/2} \cdot T_{ion} \cdot e^{-\frac{E_{ion}}{KT_{ion}}} \quad (1.5.4)$$

donde Z_i y Z_a son las funciones de partición electrónica del ión y del átomo respectivamente [75], m es la masa del átomo o ión, K es la constante de Boltzman, h la constante de Planck, T_{ion} la temperatura de ionización del plasma y E_{ion} el potencial de ionización del elemento considerado.

Conocidos la temperatura del plasma (T_{ion}) y la densidad electrónica (n_e), se puede calcular el grado de ionización. Houk y colaboradores [75] calcularon el grado de ionización para la mayoría de los elementos de la Tabla Periódica para un plasma típico con una temperatura T_{ion} de 7500 K y una densidad electrónica n_e de $1 \cdot 10^{15}$ electrones \cdot cm⁻³. Los resultados obtenidos se observan en la Figura 1.5.3.

H																	He
0,1																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
100	75											58	5	0,1	0,1	10 ⁻³	10 ⁻⁵
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
100	98											98	85	33	14	0,9	0,04
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
100	<i>1</i> 99	100	99	99	98	95	96	93	91	90	75	98	90	52	33	5	0,6
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
100	<i>4</i> 96	98	99	98	98		96	96	93	93	85	99	96	78	66	29	8,5
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
100	<i>9</i> 91	<i>10</i> 90	98	95	94	93	78		62	51	38	100	<i>0,01</i> 97	92			
Fr	Ra	Ac															
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
<i>2</i> 98	<i>10</i> 90	<i>*</i> 99		<i>3</i> 97	<i>*</i> 100	<i>7</i> 93	<i>*</i> 99	<i>*</i> 100		<i>*</i> 99	<i>9</i> 91	<i>8</i> 92					
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw				
100		100	100	100	100	100											

Figura 1.5.3. Valores calculados para el grado de ionización M^+ y M^{+2} (en cursiva) a $T_{ion}=7500\text{ K}$, $n_e=1\cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$. Los elementos señalados con asterisco producen una cantidad significativa de M^{+2} pero sus funciones de partición no están disponibles.

Como puede observarse, la mayoría de los elementos se ionizan en el plasma en más de un 90%. En el caso que nos ocupa, combustible nuclear irradiado, para los productos de fisión (Kr-Cd, Te-Gd) y actínidos (U-Cm) la ionización es prácticamente cuantitativa con las excepciones de Kr, Te, I y Xe, cuya ionización es menor. Sin embargo, tanto el Te como el I y el Xe podrán ser detectados sin problemas por medio de ICP-MS; no así el Kr cuyo grado de ionización es muy inferior.

b. La extracción de iones a un espectrómetro de masas

El hecho de que los iones sólo puedan ser analizados a alto vacío introduce un problema de acoplamiento entre la fuente de iones (a presión atmosférica) y el espectrómetro de masas (ente 10^{-5} y 10^{-6} torr). Este problema se solucionó utilizando una interfase de extracción a presión intermedia (1-2 torr) cuyo diseño típico se muestra en la figura 1.5.4.

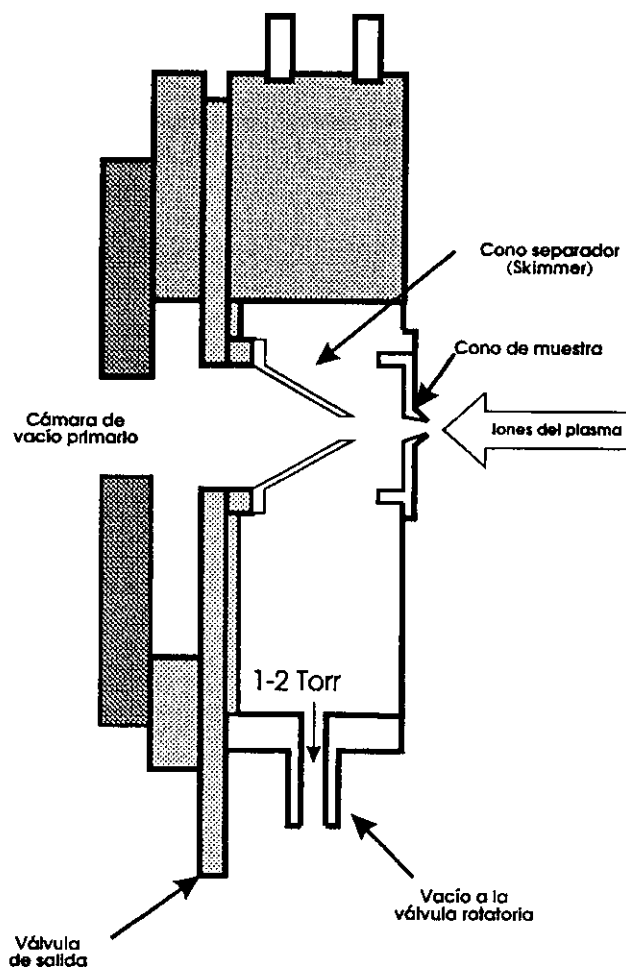


Figura 1.5.4 . Esquema de la interfase de extracción de iones.

Los iones fluyen inicialmente a través de un orificio de muestreo, cuyo diámetro es de aproximadamente 1 mm en un cono refrigerado (sampler), hacia un sistema de bombeo mecánico donde se forma una corriente de chorro supersónica. La sección central del chorro fluye entonces a través del orificio o cono separador (skimmer) de 0,75 mm de diámetro.

El gas extraído que contienen los iones alcanza velocidades supersónicas y se expande en la cámara de vacío, llegando al "skimmer" en microsegundos. De esta forma los iones de la muestra apenas cambian en su naturaleza y proporciones relativas durante el proceso de extracción.

La velocidad de los iones después de la extracción será la misma para todos debido a que ésta se ha obtenido en función de la expansión supersónica del gas en el vacío.

c. Enfocado de los iones

Después de que los iones hayan abandonado el cono separador o skimmer, deberán converger hacia el analizador de masas: para ello se utilizan las lentes iónicas. Los principios básicos de estas lentes son similares a las de las lentes electrónicas utilizadas en los aparatos de televisión o en las microsondas electrónicas y tienen además características comunes con las lentes ópticas.

c.1 Operación de las lentes iónicas

La figura 1.5.5 muestra el problema genérico de la transmisión y el enfocado de iones a través de una lente iónica. Suponiendo que un ión positivo de carga z se forman en una zona de potencial $V_{inicial}$, su potencial será $z_{inicial}$.

Este ión se moverá a través de una región dada, siempre y cuando el potencial de ese área sea inferior a $V_{inicial}$, ya que de otra manera giraría y volvería hacia la fuente. De esta forma el ión de la figura 1.5.2.3 viajará hacia la derecha si los potenciales V_1 y V_2 son inferiores a $V_{inicial}$.

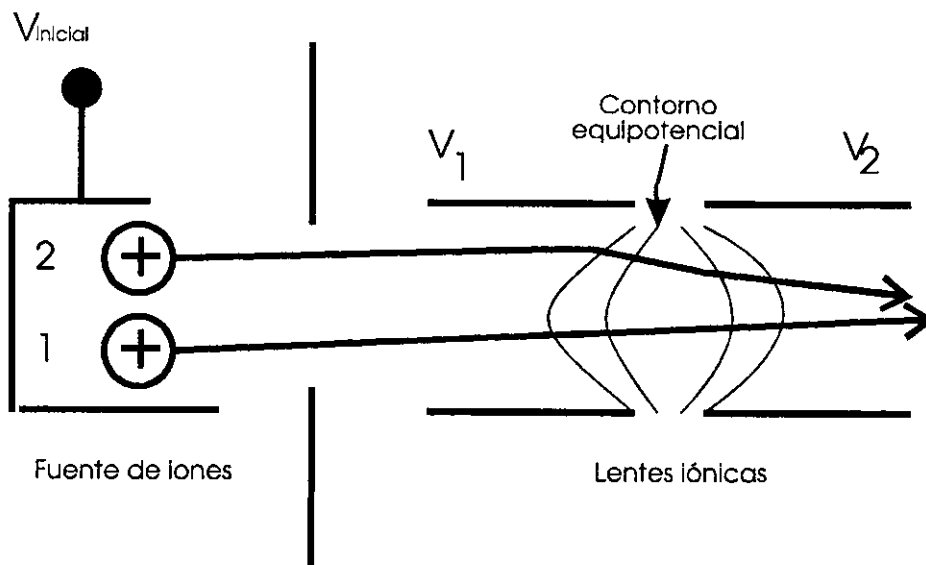


Figura 1.5.5. Esquema de la operación de las lentes iónicas.

Cuando el ión se mueve en una zona de potencial V , su energía cinética será $z(V_{inicial}-V)$ y su velocidad mínima:

$$v = \left[\frac{2z(V_{inicial} - V)}{m} \right]^{1/2} \quad (1.5.5)$$

El potencial de esa región podrá establecerse por medio de un electrodo (que puede ser una malla o un cilindro) suspendido en el sistema de vacío a lo largo del camino que se desea que recorra el ión. Una vez que el ión se encuentre dentro del cilindro, experimentará un potencial uniforme y se moverá a velocidad constante en la misma dirección con la que ha entrado al cilindro. Si al ión se le da una velocidad dirigida, la lente lo llevará hacia el analizador de masas reteniéndolo en el sistema de vacío mientras que las partículas neutras no deseadas fluirán hacia la bomba de vacío. Según se vaya acercando el ión a la salida del primer cilindro, entrará en un nuevo campo que se podrá utilizar para "constrict" o enfocar el haz de iones. Este enfocado puede mejorar la fracción de iones que abandonan la fuente y son transmitidos hacia el analizador de masas.

Si se considera que la región que queda entre los dos cilindros de la figura 1.5.5 y si los potenciales $V_1 \neq V_2$, el potencial entre ambos cilindros varía según la posición. En esta figura pueden verse los contornos de la curva equipotencial de esa zona. Estas superficies curvas equipotenciales proporcionan el enfocado. El ión 1, por ejemplo, que deja la fuente por el centro, pasa directamente a través de las lentes, por lo que es recogido fácilmente.

La mejora real está en el comportamiento del ión 2, que inicialmente abandona la fuente desplazado del eje de las lentes. Las fuerzas que actúan sobre el ión 2 no están equilibradas en la zona de los cilindros. Si V_1 y V_2 se ajustan correctamente, el ión 2 puede "deflectarse" más cerca del eje. Una vez dentro del segundo cilindro, el ión se mueve a lo largo de un camino recto, pudiendo cruzar el eje y volver a divergir. Se pueden utilizar más electrodos para proporcionar un mejor enfocado y para ajustar el camino a recorrer por el ión. Sería interesante, por ejemplo, posicionar un punto de cruce de forma que el haz de iones fuera enfocado en una apertura de bombeo diferencial entre las etapas separadas de vacío.

Como se ha indicado en la discusión anterior, la acción del enfocado de las superficies curvas equipotenciales dentro de las lentes mejora la transmisión y la sensibilidad de los iones al igual que las lentes curvas de unas lentes ópticas producen el efecto del enfocado mediante el fenómeno de la refracción. De hecho una lente iónica podría ser análoga a unas lentes ópticas especiales en las que los índices de refracción cambiarían continuamente con la posición dentro de la lente. Al igual que las lentes ópticas, las iónicas pueden convergerse mediante puntos focales, planos principales, etc. A diferencia de ellas, la transmisión y las propiedades focales de una lente iónica pueden variarse externamente cambiando el voltaje aplicado a los elementos de la misma.

El movimiento iónico a través de campos electrostáticos está gobernado por la ecuación de Laplace. El valor m/z no aparece en esta ecuación. Como primera aproximación, las propiedades focales de las lentes iónicas no deberían cambiar para iones de diferente relación m/z (masa/carga), por lo que sería fácil encontrar un juego de voltajes de lentes que transmitieran los iones de diferente m/z con una eficacia uniforme. Las lentes deberían también transmitir uniformemente iones de diferente m/z si éstos salieran de la misma posición y con igual energía inicial. Sin embargo, este comportamiento utópico se basa en suposiciones que no se dan en ICP-MS.

c.2 Lentes iónicas en ICP-MS

La lentes iónicas utilizadas en la mayoría de los instrumentos de ICP-MS se muestran en la figura 1.5.6. En cada lente se juntan varios electrodos para confinar los iones en su trayectoria al analizador de masas. Cada lente viene provista de un disco central que evita la entrada de los fotones formados en el plasma y que podrían alcanzar el detector. Sin embargo, es en esta zona donde se pierden del 50 al 80% de los iones, como se demuestra mediante medidas de corriente iónica cuando se quita este dispositivo separador de fotones.

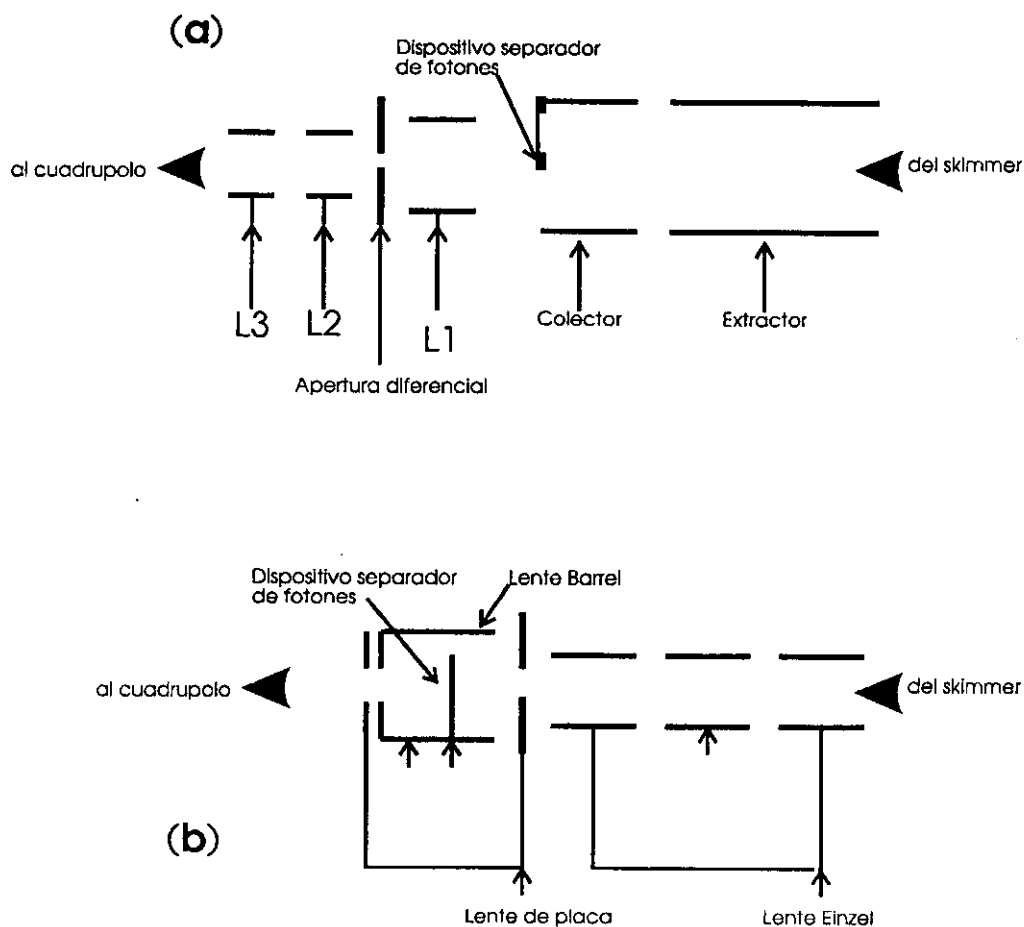


Figura 1.5.6. Sistemas típicos de lentes iónicas de instrumentos de ICP-MS (a) lentes utilizadas en aparatos VG PlasmaQuad (b) Lentes de los sistemas Elan.

Los iones ganan energía cinética durante la extracción por el efecto del gas dinámico en la expansión supersónica y porque el potencial del plasma es más alto que el del cono extractor. El haz produce también una dispersión de energía de

algunos electrón-voltios. De este modo, puede ser necesario un voltaje adicional en el cuadrupolo de +3 a +15 eV con objeto de parar los iones y determinar su energía. Dado que la velocidad inicial de los iones es constante, los iones de diferentes masas tienen energías cinéticas diferentes ($E = 1/2 m v^2$), siguiendo por tanto trayectorias distintas a través de las lentes.

La yuxtaposición de estas condiciones no ideales que se dan en ICP-MS significa que se requieran diferentes condiciones ópticas para poder transmitir iones de diferente m/z , por lo que la sensibilidad para cada masa no es la misma a lo largo de todo el rango de masas tal y como indicaría la eficiencia de ionización de los elementos en el plasma. Además, la magnitud y la posibilidad de que se produzca el efecto de discriminación de masas depende de los ajustes de las lentes iónicas y de la energía de los iones, pudiendo influir en esta última el potencial del plasma y las condiciones de operación del mismo.

Un método usual de minimizar estas complicaciones se presenta en la figura 1.5.7 donde se representa la señal frente al voltaje para la lente Barrel del ELAN 250. En esta figura se muestra que el voltaje necesario para alcanzar la máxima señal de Li^+ es diferente al requerido para los voltajes óptimos del Rh^+ ó el U^+ .

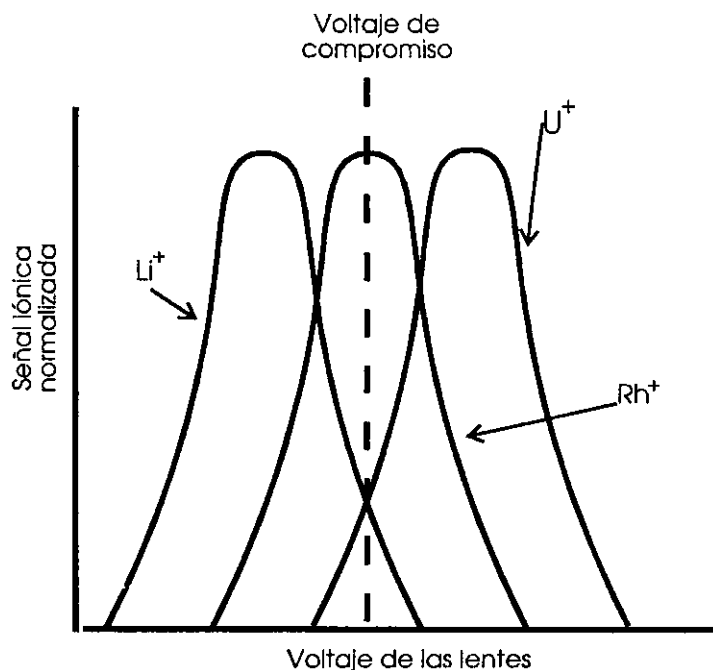


Figura 1.5.7. Representación de la señal iónica normalizada en función del voltaje de las lentes para iones de muy diferente m/z . La línea discontinua muestra el voltaje de compromiso para un análisis multielemental.

A menudo se optimizan las lentes para maximizar la señal de Rh^+ que se encuentra en el centro del rango de masas (en la figura 1.5.7 "voltaje de compromiso"), por lo que se sacrifican mejores sensibilidades para iones ligeros como el Li^+ o pesados como el U^+ . Por ello, para un análisis multielemental se puede optimizar para un sólo ión sin que los demás pierdan significativamente sus sensibilidades.

También es posible aislar eléctricamente los conos y aplicarles un voltaje igual a ambos. En este caso las energías cinéticas de los iones y los voltajes de las lentes necesarios para transmitir los iones siguen el voltaje compensado aplicado a la interfase. Esta es una de las formas de acelerar el haz de iones a elevadas energías cinéticas, siendo la técnica que se utiliza en aparatos ICP-MS de alta resolución que usan sectores magnéticos como analizadores de masas.

c.3 Efectos espacio-carga.

Durante el proceso de extracción se pierden por recombinación pocos iones. La corriente iónica a través del cono extractor es bastante alta (0,1 A), mucho mayor que la del cono separador (skimmer) (1 mA). Tanto en el plasma como en el chorro supersónico esta corriente está equilibrada por una corriente electrónica del mismo valor, de modo que el haz actúe más o menos como si fuera neutro.

Sin embargo, según el haz va abandonando el cono separador, el campo eléctrico establecido recoge los iones y repele los electrones. Los electrones ya no están presentes de modo que los iones quedan confinados en un haz estrecho, siendo súbitamente quasi-neutro y con una elevada densidad iónica. La repulsión mutua de iones de igual carga limita el número de iones que pueden ser comprimidos dentro un haz de un tamaño dado. Los efectos espacio-carga llegarían a ser importantes para corrientes del orden de 1 μA (tres órdenes de magnitud por debajo de la corriente antes mencionada). El tratamiento simple de las lentes iónicas mediante la ecuación de Laplace supone que los iones no interaccionan mientras se encuentran en las lentes, de forma que la elevada corriente iónica produce los efectos espacio-carga que hacen que el comportamiento de la óptica iónica en el ICP-MS no sea ideal.

El haz iónico se expande enormemente debido a este efecto, lo que impide recoger todos los iones que abandonan el cono extractor, siendo probablemente la

fuerza más importante de pérdida de iones en esta técnica. Además, este efecto es particularmente más acusado en iones ligeros que en pesados ya que los primeros son repelidos del haz iónico en mayor extensión. Esto produce una enorme pérdida de sensibilidad para los elementos ligeros e implica la utilización de diferentes voltajes de enfocado para iones ligeros y pesados.

Finalmente, la transmisión de las lentes iónicas depende ahora de la corriente total y de la masa de los iones que configuran el haz. Por ello, la existencia de iones pesados en la muestra, en cantidades apreciables, afectará a las trayectorias de los iones más ligeros. Incluso un pequeño cambio en la corriente iónica total producida por una modesta cantidad de elemento matriz puede cambiar la fracción de iones de analito que pasan a través de las lentes. Los iones pesados son deflectados en menor extensión y quedan más cerca del eje del haz, donde producen el mayor efecto negativo sobre los iones más ligeros.

d. El cuadrupolo como filtro de masas

Las lentes iónicas proporcionan una pequeña o nula separación m/z del haz iónico extraído. En la mayoría de los instrumentos ICP-MS esta función de separación se realiza con un analizador de masas denominado cuadrupolo.

d.1 Configuración del cuadrupolo

En la figura 1.5.8 se muestra la configuración típica de un cuadrupolo. Este consiste en cuatro cilindros suspendidos, rectos, metálicos o metalizados, paralelos y equidistantes a un eje. En condiciones ideales las superficies de estos cilindros deberían tener forma hiperbólica. Estos cilindros están fabricados y montados con altas tolerancias dimensionales (10 μm o menos). Los cilindros están conectados en pares opuestos aplicándose a cada uno de ellos una corriente continua y radiofrecuencias de amplitud U y V respectivamente. La corriente continua aplicada es positiva para un par y negativa para el otro. Los voltajes RF en cada par tienen la misma amplitud pero son de signo opuesto, es decir, tienen un desfase de 180° . Los iones a separar se introducen a lo largo del eje del cuadrupolo a las velocidades determinadas por su energía y su masa.

Las radiofrecuencias aplicadas deflectan todos los iones en caminos oscilatorios a través de los cilindros. Si los voltajes DC y RF aplicados se seleccionan

correctamente sólo los iones con una relación masa/carga determinada tendrán trayectorias estables a través de los cilindros y podrán atravesar el cuadrupolo. El resto de los iones chocarán contra los cilindros, ya que sus trayectorias no son estables, siendo así neutralizados. Todo esto significa que las dimensiones de las trayectorias iónicas relativas a los límites de los cilindros son críticas.

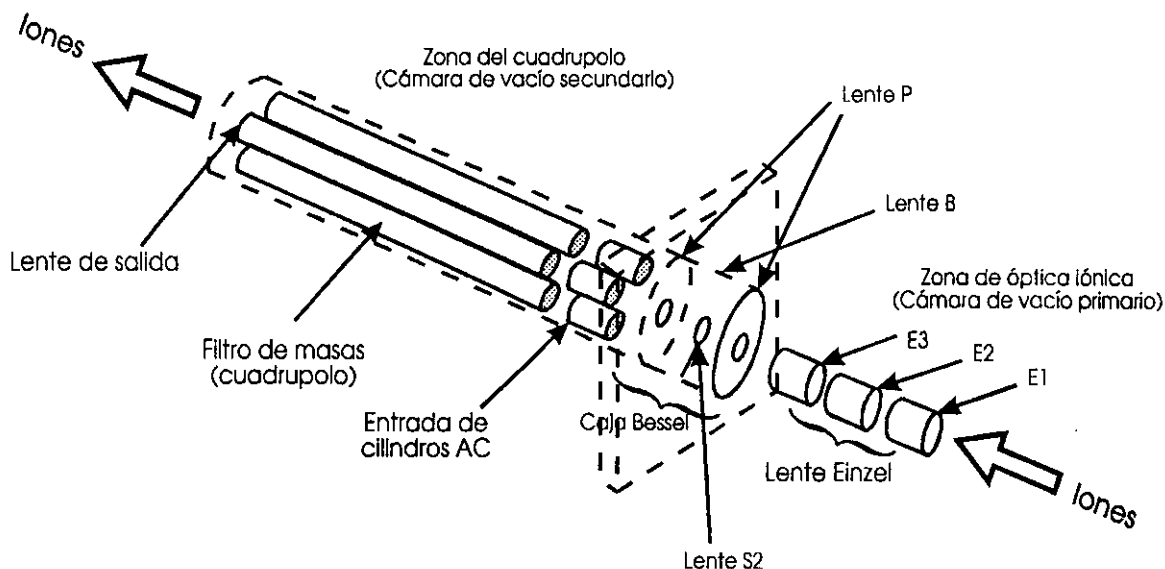


Figura 1.5.8. Configuración de un filtro cuadrupolo.

d.2 Características de los espectros de masas de los cuadrupolos.

La escala m/z es lineal con los valores de U y de V lo que simplifica el control por ordenador del equipo. Sin embargo, la forma del pico no es precisamente la misma a lo largo del rango m/z , por lo que es aconsejable una calibración y una verificación de las posiciones del pico con una solución que contenga iones diferentes a distintos intervalos de masa.

En la figura 1.5.10 se muestran las formas de los picos a diferentes resoluciones. Estos no son generalmente simétricos, ensanchándose algo en la parte baja. A baja resolución los picos están bastante curvados en la parte alta. Según va aumentando la resolución el pico se hace cada vez más agudo, juntándose cada vez

más cada lado del pico hasta que llega a no alcanzar su máximo. Esto significa que se llega a un compromiso entre sensibilidad y resolución.

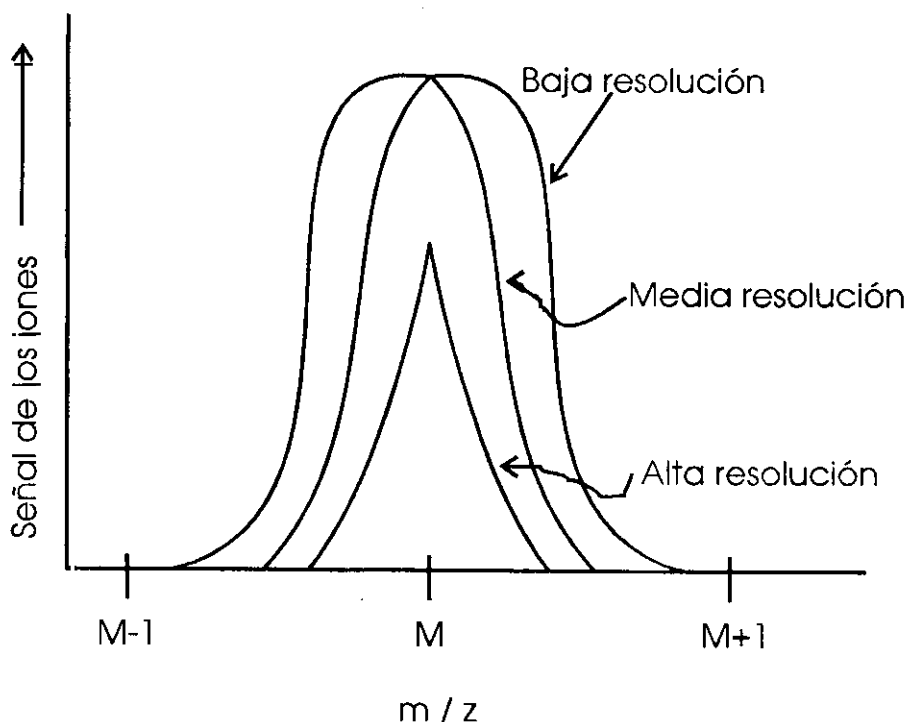


Figura 1.5.6 Formas de los picos obtenidos por un cuadrupolo

d.3 Medida y adquisición de datos.

La relación m/z transmitida por el cuadrupolo se determina mediante factores constantes tales como las dimensiones de los cilindros, las frecuencia RF y las variables U y V. El potencial que regula U y V puede ser controlado externamente mediante un voltaje DC controlado a su vez por un convertidor analógico digital.

Si U y V no cambian, el filtro de masas sólo transmite un valor continuo de una m/z dada. Este modo de operación se denomina control de ión seleccionado o *single ion monitoring*. Para el análisis multielemental los valores de U y V pueden cambiar continuamente para un barrido aunque normalmente sólo se cambia el voltaje DC. Se pueden modificar alternativa y rápidamente U y V con un ordenador entre valores discretos (*peak hopping*), o bien el cuadrupolo puede barrer repetidamente las m/z del rango de masas de interés (*multiscan*). Los dos últimos

métodos tienen la ventaja de poder equilibrar las fluctuaciones de la señal debido a la rapidez a la que se pueden seleccionar las masas, obteniéndose una mejor precisión. El tiempo de vuelo de los iones a través del cuadrupolo ($\sim 20 \mu\text{s}$) es el límite mínimo de tiempo para medir cada punto de la relación m/z (tiempo mínimo de medida por masa).

Existen muchos argumentos a favor del modo *peak hopping* frente al barrido multicanal. El primero de ellos necesita una elevada fracción de tiempo en los picos seleccionados y es generalmente mejor para la determinación repetitiva del mismo grupo de elementos.

Sin embargo, algunos picos importantes no incluidos en el programa informático pueden ser despreciados en este modo de operación, como por ejemplo las interferencias espectrales no presentes producidas por iones poliatómicos que no se observan utilizando este modo de operación. En el modo multicanal se analizan todos los picos seleccionados de una región dada, por lo que este último método es a menudo más interesante para proporcionar un espectro completo de la composición elemental de la muestra.

d.4 Otros espectrómetros de masas

Los cuadrupolo son compactos y competitivos económicamente como filtros de masas para fuentes ICP. Sin embargo, su resolución es insuficiente para separar químicamente diferentes iones con la misma relación m/z . Para poder evitar la mayoría de las interferencias debidas a iones poliatómicos sería necesaria una resolución del orden de 10000 que, sin embargo, no es suficiente para separar diferentes isótopos de elementos de igual m/z nominal.

Para alcanzar mayores resoluciones se utilizan espectrómetros de masas con sector magnético de doble enfoque, en los que la interfase está aislada eléctricamente de la cámara de vacío y conectada a un potencial positivo elevado que proporciona el voltaje necesario para la aceleración de los iones (4-8 keV) para formar un haz de iones correcto. El problema de este último tipo de espectrómetro es su elevado precio.

e. Detección de los iones

e.1 Multiplicador de electrones tipo chaneltron

Son los más utilizados en ICP-MS. Los principios de operación son los mismos que los de un fotomultiplicador con la excepción de que en este caso no hay dinodos discretos. En su lugar se utiliza un tubo de vidrio abierto con un cono. El interior del tubo y del cono están recubiertos con un semiconductor de óxido de plomo. Las conexiones eléctricas están fabricadas con tiras de material semiconductor. Para la detección de iones positivos el cono está conectado a un potencial negativo elevado (~ -3 kV) quedando la parte trasera del tubo cerca del colector a tierra.

Cuando se aplica un voltaje a través del tubo se produce un gradiente de potencial en función de la posición en el interior del tubo. Si un ión positivo abandona el analizador de masas, es atraído hasta el potencial negativo que hay en el cono. Cuando el ión choca con esta superficie salen despedidos uno o más electrones secundarios.

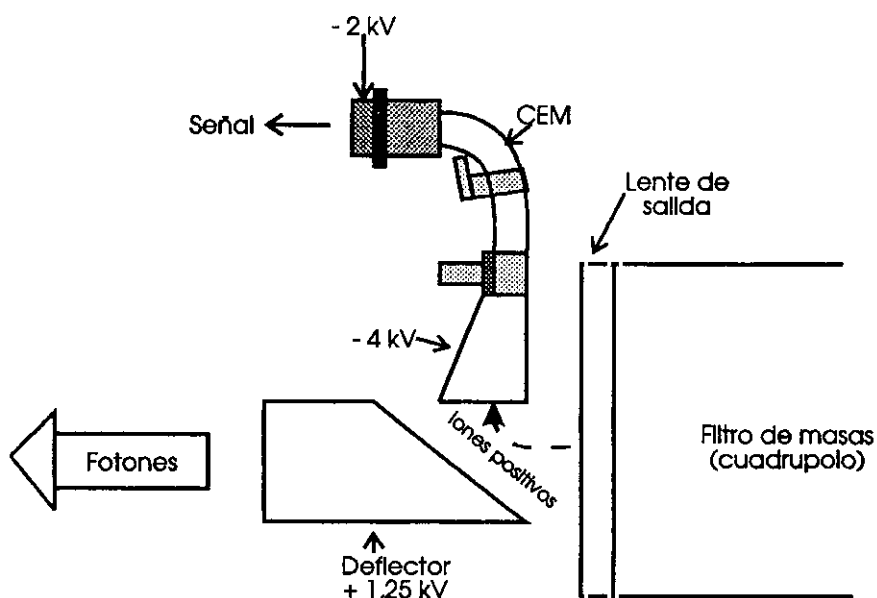


Figura 1.5.11. CEM instalado en un ICP-MS ELAN 250

En el interior del tubo el potencial varía continuamente con la posición, de forma que el o los electrones secundarios se moverán en el interior del tubo hacia las zonas más cercanas a la toma de tierra. Estos electrones secundarios chocan con otra sección del recubrimiento emitiéndose más electrones. El proceso se repite muchas veces según vayan los electrones pasando a lo largo del tubo, resultando un pulso discreto que contiene del orden de 10^8 electrones después de que un ión haya golpeado la boca del detector.

En la figura 1.5.11 se muestra un esquema del multiplicador instalado en un aparato de ICP-MS.

1.5.2 La ablación por láser como método de introducción de muestras al ICP-MS

Las muestras sometidas al análisis de trazas no se encuentran generalmente en las condiciones más idóneas para su introducción directa en un espectrómetro. Normalmente el modo de operación incluye la disolución de la muestra como paso previo a su introducción en forma de solución al plasma. En muchos casos sería deseable un análisis directo de las muestras con el fin de evitar los, en muchas ocasiones largos y complicados, procesos de preparación de las muestras en solución.

Para este tipo de análisis directo de sólidos se han desarrollado en las últimas décadas una gran variedad de técnicas, cada una con sus ventajas e inconvenientes. Más recientemente se ha comenzado a considerar la aplicación de la toma de muestra mediante ablación por láser acoplado a una variedad de técnicas entre las que se incluyen la absorción atómica (AA), el plasma inducido por microondas (MIP)-AES, espectrometría de plasma ICP de emisión atómica (ICP-AES) y espectrometría de masas con fuente ICP (ICP-MS). Una de las grandes ventajas de este método de introducción de muestras es la escasa o casi nula preparación de los especímenes a analizar, lo que da lugar a la posibilidad de analizar gran cantidad de muestras en un amplio margen de materiales con una buena resolución espacial.

Las técnicas que separan los procesos de introducción de muestra (realizados mediante ablación o vaporización por láser) de la atomización, excitación e ionización de la misma (mediante un horno separado, una descarga o un plasma), son de particular interés debido a que cada uno de los dos procesos (toma de muestra y excitación conveniente de la misma) pueden ser optimizados independientemente. De las técnicas anteriormente reseñadas, es quizá la ablación por láser para el análisis por ICP-MS, la más prometedora desde el punto de vista de su sensibilidad y, sobre todo de su capacidad de generar información isotópica, de gran interés en el campo de la investigación nuclear.

1.5.2.1 La toma de muestra con láser

Desde principios de los años 60 se vienen utilizando láseres de alta potencia para vaporizar materiales sólidos para su análisis químico. Los láseres pulsados pueden enfocarse sobre superficies sólidas de unas pocas micras cuadradas, lo que

genera densidades de potencia del orden de 10^{12} W/cm². Esta intensidad de luz interacciona con la mayoría de los materiales sólidos, convirtiendo la energía fotónica en energía térmica (cinética). Esta interacción da lugar a la vaporización y el arranque del material de la superficie expuesta del sólido a la acción del láser [80-82].

En las primeras aplicaciones analíticas de esta clase de toma de muestra se utilizaron láseres de rubí para vaporizar muestras sólidas. Con un espectrómetro óptico se recogía y analizaba la luz emitida por el plasma localizado justo encima de la muestra inducido por el láser. Pese a que esta aproximación fue útil para algunas aplicaciones, la técnica tenía a menudo grandes limitaciones de sensibilidad y precisión además de unos considerables efectos de matriz.

La utilización de la fuente ICP en conjunción con la toma de muestra con el haz láser tiene la ventaja de separar el proceso de ionización del de toma de muestra. Con ello, ambos procesos pueden ser optimizados y controlados separadamente. Además, como la fuente ICP opera a presión atmosférica no es necesario vacío en el proceso de toma de muestra con el láser.

El proceso puede describirse globalmente de la siguiente forma: un láser pulsado de alta frecuencia es enfocado sobre la muestra sólida localizada en una celda estanca (celda de ablación). El material vaporizado resultante de la interacción láser con la muestra es barrido con un flujo de argón hacia el espectrómetro ICP. El evento de la ablación puede seguirse, en muchos casos, con la ayuda de un videocámara y un monitor.

El láser de Nd:YAG se presenta como uno de los más seguros y fiables para su utilización en la toma de muestra por lo que es el que normalmente se incorpora en los instrumentos comerciales. Además tiene la posibilidad de ser manejado con la ayuda de un ordenador personal, por lo que se puede integrar en un sistema altamente automatizado. Este tipo de láseres puede operar en modo simple o continuo (10-20 Hz). La salida de estos láseres es estable y posee una energía disponible más que suficiente para tomar muestras en materiales para su análisis por ICP-MS. De hecho un láser normal de Nd:YAG operando a alta energía (500 mJ) puede saturar fácilmente el sistema de ICP-MS. Por ello la eficiencia del transporte [83-84] de la celda de ablación al ICP no es, generalmente, un factor limitante de la señal.

Existen muchos diseños descritos de la celda de ablación. La mayoría de ellos consisten en un flujo de argón tangencial, ortogonal o concéntrico a la pluma de vapor que barre el material hacia el ICP a través de un tubo. Debido a que las eficiencias en el transporte son menores de 1, se puede producir una redeposición de material en el tubo que conecta la celda de ablación con la fuente ICP. En general esto no produce efectos de memoria, salvo cuando el material vaporizado se deposita en la ventana de la celda de ablación por donde pasa el haz láser. De esta forma el haz podría revaporizar el material previamente depositado en la ventana interfiriendo el análisis. Para evitar este posible efecto negativo se han diseñado ventanas extraíbles de forma que puedan ser reemplazadas y/o limpiadas con facilidad.

La mayoría de los sistemas de toma de muestra con láser utilizan motores que permiten el posicionamiento de la muestra. Esto permite el estudio de amplias zonas de una muestra mediante la toma de muestra en pequeñas áreas concretas de la misma, por lo que se trata de una técnica muy útil para el estudio de materiales no homogéneos.

La aplicación de esta técnica implica un riesgo debido a la utilización de láseres de alta potencia, por lo que no pueden ser ignorados todos los aspectos de seguridad. La mayoría de los láseres del tipo descrito anteriormente están provistos de sistemas de seguridad adecuados para proteger al operador de la exposición al haz láser. Este hecho da lugar a que la técnica se vaya implantando sin problemas en laboratorios analíticos convencionales, lo que facilita el crecimiento y desarrollo de la técnica.

1.5.1.2 Comparación con otras técnicas.

Desde que Bunsen y Kirchhoff [85] publicaran sus primeros resultados la espectroscopía atómica ha ido desarrollando multitud de técnicas de análisis de sólidos sin que ninguna de ellas tenga una aplicación universal a todo tipo de materiales. En la Tabla 1.5.1 se comparan las técnicas de análisis de sólidos más habitualmente utilizadas en función de sus características [80].

Un parámetro que se tiende a valorar en un primer momento es la sensibilidad, sin embargo es necesario resaltar que las ventajas y limitaciones de

estas técnicas están enormemente influidas no sólo por el tipo de muestra que se pretende analizar sino también del tipo de información que se precisa de ella.

Tabla 1.5.I. Comparación entre diversas técnicas de análisis de sólidos

Técnica	Especies que producen la excitación	Especies medidas	Límite de detección (µg/g)	Ventajas	Inconvenientes
LA-ICP-MS	Fotones	Iones	0,005-0,5	Alta sensibilidad Análisis semicuantitativo Información isotópica	Perfilado moderado No completamente caracterizado
EPMA	Electrones	Rayos X	10-300	Alta resolución espacial Excelente perfilado	Moderada sensibilidad Muestra a vacío
SIMS	Iones	Iones	0,001-1000	Alta sensibilidad Información superficial Perfilado en profundidad	Variable sensibilidad Carga de la muestra Muestra a vacío
Espectros. Auger	Electrones	Electrones Auger	1000-10000	Inf. superf. y en prof. Buena imagen Especificidad química	Poca sensibilidad Carga de la muestra Carga a vacío
LAMMA	Fotones	Iones	0,2-20	Inf. orgánica e inorgánica	Pobre reproducibilidad
XRF	Rayos X	Rayos X	0,1-100	Gran precisión Bien caracterizada	Moderada sensibilidad Pobre resolución
ESCA	Rayos X	Fotoelectrones	1000-10000	Información química y superficial	Pobre sensibilidad Muestra a vacío
GDMS	Plasma	Iones	0,005-0,1	Alta sensibilidad Alta precisión	Muestras conductoras Espectro muy complejo
Arc/Spark OES	Plasma	Fotones	1-100	Información cualitativa	Cuantificación Muestras conductoras
SSMS	Chispa	Iones	0,001-0,1	Alta sensibilidad	Espectro complejo Muestras conductoras

Una de las ventajas principales que presenta el muestreo por láser es la posibilidad de analizar las muestras directamente, a menudo sin ningún tipo de preparación. Esta ventaja elimina o reduce el tiempo asociado a este proceso, que en muchos casos suele ser largo y tedioso, lo que repercute en el costo económico del análisis. Además también se reduce la posibilidad de contaminación de la muestra, por lo que en este sentido esta técnica está encontrando interesantes aplicaciones en los laboratorios analíticos.

Otra importante aplicación sería aprovechar esta técnica con sonda para estudiar la distribución lateral de elementos en muestras no homogéneas, incluso en algunos casos se pueden hacer estudios de gradientes en profundidad. La correlación entre la morfología y la composición es una ventaja clave común a todas las técnicas de análisis de sólidos comparadas en esta Tabla.

La resolución en profundidad es del orden de 1-10 μm por pulso láser, por lo que no es posible alcanzar la resolución disponible en otras técnicas (ESCA, SIMS, espectroscopía Auger). No obstante, sí se pueden obtener gradientes de concentración a escala micrométrica. Sin embargo, la calibración es determinante en este tipo de estudios y no siempre es posible para esta aplicación concreta.

A diferencia de muchas otras técnicas, el LA-ICP-MS utiliza luz en lugar de iones o electrones para tomar la muestra. Las partículas cargadas pueden cargar eléctricamente la muestra (especialmente las no conductoras) afectando negativamente el proceso de muestreo. Por ello se pueden analizar sin problemas muestras no conductoras directamente. De hecho, se estudian gran variedad de materiales independientemente de su estado físico (rugosos, transparentes, opacos o reflexivos). Además no se requiere vacío en el proceso de toma de muestra, por lo que el cambio de muestra se puede realizar en poco tiempo. Es importante resaltar que aunque los cráteres que se producen por la acción del láser para tomar la muestra sean muy pequeños (en muchos casos microscópicos), no se puede definir, en sentido estricto, el LA-ICP-MS como una técnica de análisis no destructivo.

Es quizá la elevada sensibilidad que es capaz de proporcionar esta técnica una de sus mayores ventajas y la que presenta más aplicaciones. En general los límites de detección quedan comprendidos entre 0,005-0,5 $\mu\text{g/g}$. En la tabla 1.5.11 se muestran como ejemplo los límites de detección obtenidos para esta técnica para varios elementos en una matriz de vidrio [80].

Esta elevada sensibilidad permite la caracterización de materiales ultrapuros como los utilizados, por ejemplo, en la industria de semiconductores [86]. Sin embargo, hay que resaltar que otras técnicas sondan áreas mucho más reducidas pese a poseer menor sensibilidad, por lo que ésta, en términos absolutos, puede ser mayor.

En la práctica, tanto los componentes mayoritarios como la trazas son de interés analítico. En muchos de los instrumentos comerciales de LA-ICP-MS pese a

que pueden medirse concentraciones desde el nivel de trazas hasta mayoritarios la información que es capaz de proporcionar es exclusivamente atómica por lo que no hay posibilidad de especiación química directa.

Tabla 1.5.II. Límites de detección típicos para LA-ICP-MS^a

Elemento	Masa	Límite de detección (ppm)*
B	11	0,3
Co	59	0,02
Sr	88	0,06
Pb	208	0,02
Th	232	0,006
U	238	0,006

^a medidos en una matriz de vidrio

* 3σ

Los factores de sensibilidad para LA-ICP-MS son relativamente uniformes en comparación con otras técnicas. Además, los espectros que producen son relativamente simples y las interferencias entre elementos fácilmente corregibles si se comparan con otras técnicas. Los espectros pueden ser estudiados manualmente pero permiten una rápida interpretación con la ayuda de un ordenador. Este hecho, unido a la uniforme sensibilidad antes mencionada proporcionan la posibilidad de obtención de análisis semicuantitativo un rápido y preciso en pocos minutos. Este área de desarrollo de la técnica es quizá la parte más importante de la misma.

Una gran ventaja es su capacidad de proporcionar información isotópica debido a su proceso de medida. Con ello se puede obtener información sobre los orígenes y distribución de los elementos en una determinada muestra lo que encuentra grandes aplicaciones en estudios geológicos [87-88]

1.5.3. Preparación de las muestras para el análisis

La mayoría de las muestras, estén en forma de gel, suspensión o sólida, se preparan para el análisis de trazas por combinación de digestión ácida y/o tratamientos de fusión. La solución resultante, que se supone es representativa de la muestra original, es aspirada al plasma. Por ello la precisión en la determinación dependerá no sólo de la capacidad de hacer una medida precisa de la muestra en

solución, sinoe además de la habilidad para preparar una solución que sea representativa de la muestra original.

Durante muchos años se han desarrollado numerosos métodos de preparación de gran variedad de muestras. No obstante y pese al desarrollo alcanzado, aparecen muchas veces dificultades durante los procesos de disolución y/o digestión que pueden reducir la efectividad de dichos métodos (insolubilidad, precipitación, pérdida de volátiles, contaminación, etc.). En muchos casos se requiere un esfuerzo adicional para superar estos problemas, lo que lleva a un aumento importante del tiempo de preparación de las muestras con el consiguiente incremento en el coste económico del análisis. Todas estas dificultades se hacen mayores al aumentar el número de elementos a determinar y disminuir la concentración de los mismos. Este hecho es de gran importancia en técnica tan sensibles como la de ICP-MS.

Resulta evidente que todos estos problemas se reducirían si el análisis se realizara directamente sobre el sólido original, con lo que se eliminaría prácticamente el tiempo de preparación. Sin embargo, esto no es posible en todas las muestras. Para el análisis por LA-ICP-MS la preparación de las muestras dependerá de su naturaleza y de la información que se busca de ellas. Se han desarrollado muchos métodos de preparación de muestras sólidas que son extremadamente útiles, cómodos y aplicables para este tipo de análisis, siendo, en general menos complicados que la preparación de muestras por vía húmeda [80-81].

Para las muestras que se encuentran en forma de polvo es útil estabilizarlo por compactación con o sin ayuda de aglomerantes, fundiéndolo en vidrio de borosilicato [89-90]. Para muestras no homogéneas en las que no es interesante la información lateral de las mismas es aconsejable una molienda antes de la estabilización. En muchos casos es mejor pulir y atacar la superficie del sólido a no ser que la correlación entre la superficie topográfica y la composición sea importante .

1.5.4. Caracterización de combustibles nucleares irradiados

El combustible nuclear irradiado presenta una características que le definen como un tipo de muestra ideal para el análisis por LA-ICP-MS. En primer lugar, la elevada radiactividad de la muestra requiere que los procesos de pretratamiento se

reduzcan al mínimo y que la muestra sea analizada, a poder ser, exclusivamente, en una celda caliente.

En segundo lugar, el combustible irradiado no presenta homogeneidad, tanto axial como longitudinal. El quemado de la varilla de combustible varía ligeramente en la dirección longitudinal y, de forma más apreciable en la dirección axial. Por otro lado, procesos de migración de especies volátiles (p.e. Cs y I) crean gradientes de concentración axiales.

En tercer lugar, los métodos de análisis destructivos, con disolución de la muestra, no son cuantitativos. El Kr, el Xe y el I producidos en la fisión se pierden durante el proceso de disolución, mientras que los metales nobles y seminobles (Ru, Rh, Pd, Zr, Mo y Zr) forman aleaciones metálicas insolubles en ácido nítrico [14] y por tanto no pueden ser analizados cuantitativamente salvo en condiciones especiales [91].

Por todas estas razones, la técnica de LA-ICP-MS puede ser una alternativa válida al análisis de este tipo de materiales aunque sí se han determinado relaciones isotópicas en el uranio mediante esta técnica [92]. Hasta el momento de la realización de esta memoria, no se ha publicado trabajo alguno sobre la aplicación de esta técnica a materiales irradiados tales como el combustible gastado, lo que incrementa el interés del trabajo realizado.

2. INSTRUMENTACIÓN, MATERIALES Y MÉTODOS

2. INSTRUMENTACIÓN, MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 INSTALACIÓN DEL EQUIPO DE LA-ICP-MS PARA EL ANÁLISIS DE MUESTRAS DE ALTA ACTIVIDAD

La técnica de ablación por láser para el análisis elemental por ICP-MS es, como ya se ha mencionado, una adaptación de esta última técnica analítica para el estudio de composiciones superficiales en sólidos. El equipo de toma de muestra por láser se ha venido utilizando como opción para el análisis de sólidos no sólo en ICP-MS sino en otras técnicas tales como ICP-AES.

La facilidad de adaptación del equipo de ablación por láser a los instrumentos de ICP-MS y su relativo bajo coste (en comparación con el coste global del equipo) hacen de esta nueva técnica una opción muy interesante para el análisis de todo tipo de sólidos. Sin embargo su utilización en materiales nucleares y más concretamente en la caracterización de combustible nuclear irradiado requiere la instalación del equipo de introducción de muestra en condiciones de protección contra la radiación alfa, beta y gamma, es decir en celdas calientes, por lo que hasta la instalación de esta instrumentación en este tipo de instalaciones en el Instituto de Elementos Transuránicos no se conocía ningún equipo de estas características ni ninguna referencia bibliográfica al respecto sobre la puesta a punto, desarrollo y aplicación de esta técnica en combustible gastado o, en general muestras nucleares.

El equipo instalado está ubicado en dos zonas, donde se produce la toma de muestra (en una celda caliente) y donde ésta es ionizada para su medida en el ICP-MS (en una caja de guantes). A continuación se describe la instalación tanto del equipo de medida (ICP-MS) en una caja de guantes como el equipo de toma de muestra (LA) en una celda caliente, así como las características, mantenimiento y condiciones de operación de la instrumentación utilizada.

2.1.1 Instalación del ICP-MS en una caja de guantes

2.1.1.1 Antecedentes

El análisis por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) es en principio una interesante técnica analítica para el estudio de la composición de materiales nucleares debido a su capacidad de proporcionar la

información isotópica que este tipo de materiales requiere. Además de esta capacidad, su alta sensibilidad da la posibilidad de analizar muestras muy diluidas (en el caso de muestras líquidas), lo que reduce enormemente el riesgo de radiación para el operador en comparación con otras técnicas de análisis químico que habitualmente se utilizan en el campo nuclear (ICP-AES, AAS).

A pesar de las enormes ventajas asociadas a la utilización de esta técnica para el análisis de este tipo de materiales, apenas se encuentra bibliografía al respecto. Solamente se ha descrito en la bibliografía algún artículo sobre su aplicación en óxidos de uranio no irradiados [93-94] o en aleaciones de circonio [95-97], así como en el análisis de radionúclidos de elevado periodo de semidesintegración [98-99].

Sin embargo, a pesar de las dificultades que la aplicación de esta técnica presenta, al igual que otras, en el ámbito del material irradiado, a partir de los años 90 se ha comenzado con el desarrollo y aplicación de la misma en estudios de corrosión de combustible gastado [100-101] y, con mayor utilidad en el estudio de campos más amplios de la tecnología nuclear, en el Instituto de Elementos Transuránidos de Karlsruhe [101-109].

Para el análisis de este tipo de muestras aparecen dificultades prácticas que vienen originadas por la naturaleza radiactiva de estos materiales. En primer lugar el operador debe estar protegido del material radiactivo mediante el uso de cajas de guantes (protección contra la radiación α y β) y/o celdas calientes (protección α , β , γ y neutrones) con manipuladores mecánicos. En segundo lugar, para evitar la contaminación de la zona de trabajo, los instrumentos analíticos deberán estar modificados para asegurar la contención del material radiactivo y evitar las posibles fugas del mismo al laboratorio.

Debido a la sensibilidad de las partes electrónicas de los instrumentos analíticos a la radiación, no es posible instalar la totalidad del equipo dentro de una caja de guantes o en una celda caliente, por lo que estas partes, las más sensibles deberán estar instaladas fuera del equipo de contención de la radiación, requiriendo un mantenimiento especial.

En la práctica sólo las partes del instrumento donde se encuentra la muestra y/o es manipulada están protegidas contra la radiación. Sin embargo para poder

instalar el equipo en las condiciones de estanqueidad requeridas muchas veces es necesario modificar los instrumentos originales.

2.1.1.2 El ICP-MS instalado en caja de guantes

El instrumento utilizado para la realización de este trabajo fue un ICP-MS ELAN 250 instalado en una caja de guantes. La caja de guantes está provista de un sistema de extracción, de refrigeración de agua y de filtros para todas las corrientes de argón. Los filtros absolutos (eficiencia mayor del 99,99%) están situados fuera y dentro de la caja de guantes que se encuentra en depresión con respecto a la atmósfera exterior (20 mm de columna de agua). Todos los elementos necesarios para la ionización de la muestra (plasma, nebulizador, bomba peristáltica, etc.) se encuentran ubicados dentro de la caja de guantes.

La interfase, con los dos conos (separador "skimmer" y de muestra "sampler") está montada en una de las paredes de la caja de guantes fabricada con acero inoxidable. La evacuación de la interfase se realiza mediante una bomba rotatoria adicional igual a la original, utilizándose esta última sólo para vacío y para la limpieza (cryoclean). También se instalaron filtros absolutos en la línea de vacío dentro de la caja de guantes con objeto de prevenir que cualquier material radiactivo proveniente del plasma pudiera contaminar la bomba primaria. En la figura 2.1.1 se muestra un esquema del equipo de ICP-MS instalado en una caja de guantes.

Las modificaciones anteriormente mencionadas apenas modifican la instrumentación suministrada por el fabricante. Sin embargo es en la zona que conecta la caja de guantes con el cuadrupolo donde se tuvieron que realizar modificaciones dimensionales para que el mantenimiento del equipo pudiera ser realizado sin problemas, manteniendo, con la interfase cerrada, la estanqueidad de la caja de guantes. Para ello, se tuvo que colocar una ceja entre el espectrómetro de masas y la interfase, lo que condujo a un alargamiento de 15 mm sobre la distancia original entre el cono separador y el juego de lentes iónicas.

El efecto analítico de este alargamiento se tradujo en una reducción de la transmisión de iones comparada con la del instrumento original, lo que llevó a una pérdida de sensibilidad. En la Tabla 2.1.1 se muestra este efecto comparando los valores medidos medios para seis elementos en solución acuosa en instrumentos de

ICP-MS ELAN 250 instalados fuera de caja de guantes en Alemania entre 1986 y 1988.

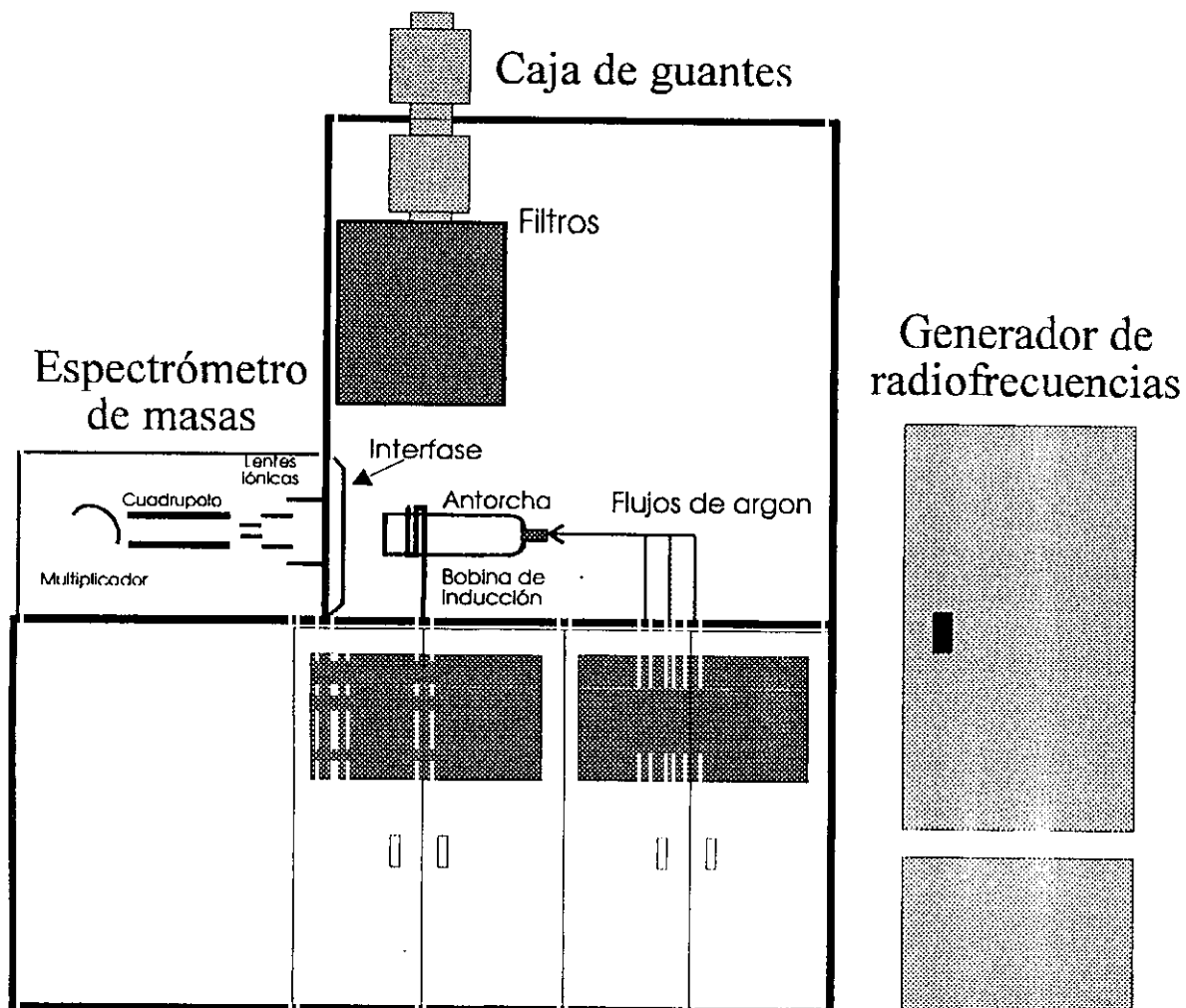


Figura 2.1.1 Esquema de la instalación del equipo de ICP-MS en una caja de guantes

Mantenimiento

Para el análisis por ICP-MS es necesaria una apertura del haz de iones procedente del plasma hacia el espectrómetro de masas. Esto significa que los iones que pasan a la interfase y al espectrómetro producen contaminación radiactiva. La mayor parte de esta quedará confinada en la interfase, que está situada dentro de la caja de guantes pero una fracción pasará al espectrómetro. Sin embargo, durante

una operación de cambio del multiplicador de electrones se comprobó que no aparecía contaminación radiactiva dentro del espectrómetro de masas. Asimismo tampoco se detectó contaminación en ninguna de las bombas de vacío. Solamente se encontró una ligera contaminación en el dispositivo que para los fotones dentro de las lentes iónicas.

Tabla 2.1.I Comparación de la sensibilidad para varios ELAN 250

Isótopo	Intensidades medias medidas (iones/s) ^a			
	Este instrumento	Otros Elan 250 ^b		
⁷ Li	2532	12500	8500	15380
⁶³ Cu	4725	9500	17000	31890
¹⁰³ Rh	12581	-	-	125400
¹¹⁴ Cd	2193	7000	9000	-
²⁰⁸ Pb	3915	12000	12000	18820
²³⁸ U	8275	-	-	-

^a Valores obtenidos para soluciones de 100 ppb de cada uno de los elementos

^b Instalados en Alemania fuera de cajas de guantes durante 1986/88. (fuente H. Wiesman)

2.1.2 Instalación del equipo de ablación por láser en una celda caliente

En la sección 1.4 donde se analizaban las características físicas y químicas del combustible nuclear irradiado se mencionó la elevada peligrosidad de este material debido a su alta actividad producida por los productos de fisión, activación y actínidos emisores de radiación alfa, beta y gamma. Este hecho hace imposible la manipulación de este material en laboratorios convencionales, por lo que éstos deben estar provistos de elementos para la protección de los operadores tales como celdas calientes con manipuladores mecánicos que faciliten las operaciones de preparación de este tipo de muestras. En la figura 2.1.2 se muestra la configuración de todo el equipo instalado. Los componentes del equipo son:

2.1.2.1 Fuente láser y periscopio

El equipo de toma de muestras sólidas por ablación con láser consiste en una fuente láser de infrarrojos cuyos parámetros (energía por pulso, frecuencia, tiempo de

ablación, etc.) están controlados por un ordenador compatible. Es la acción de este láser enfocado sobre la muestra lo que produce la vaporización de una parte de la misma (fenómeno de la ablación) y la formación de un aerosol seco que es lo que tras ionizarse en la fuente ICP es analizado y registrado en el espectrómetro de masas.

La fuente láser fue instalada de forma que el haz quedara perpendicular a la entrada de la celda caliente. Debido a la peligrosidad de la radiación láser se cubrió toda la trayectoria entre la fuente y la celda caliente con un tubo de PVC para evitar las posibles exposiciones al láser. El haz es dirigido hacia la muestra mediante la reflexión producida por un espejo IR ubicado en un periscopio que es la parte del equipo que conecta la celda caliente con el exterior.

En el interior del periscopio se instaló una cámara de vídeo que permite la visualización de la muestra en un monitor de TV antes y después de la acción del láser sobre ella. El haz láser y el haz de luz que permite la visualización de la muestra están en la misma trayectoria con objeto de que se pueda ver el lugar donde se quiere tomar la muestra, por lo que es imposible que ambos haces lleguen simultáneamente a la muestra. Esto impide la visualización de la muestra durante la ablación.

2.1.2.2 Celda de ablación

La celda de ablación se encuentra dentro de la celda caliente ubicada sobre una plataforma móvil que permite la selección de las zonas concretas de la muestra a analizar. Es en la celda de ablación donde se encuentra la muestra situada sobre uno o dos soportes de teflón. El flujo de argón, regulado por un controlador de caudal de gases electrónico situado en la zona de control, entra en la celda caliente por medio de una conexión y pasa a través de la celda de ablación. El gas que sale fluye a través de un tubo de aproximadamente ocho metros de PVC hasta la fuente ICP.

Todas las operaciones de colocación de la muestra en la celda de ablación, así como las de mantenimiento de la misma, de la plataforma móvil y de los tubos de gas, deben realizarse con la ayuda de manipuladores mecánicos en cuanto la contaminación de la celda caliente sea lo suficientemente elevada como para impedir la utilización de guantes. El uso de manipuladores dificulta enormemente operaciones que, con la posibilidad de usar guantes, serían más sencillas.

2.1.2.3 Plataforma móvil

El conjunto de la celda de ablación se encuentra sobre una plataforma móvil provista de un motor que permite el movimiento de la muestra en los ejes x-y-z. El eje z permite el enfocado del haz láser mientras que con los otros dos se seleccionan los puntos donde se desea hacer incidir el láser. El movimiento de los motores está servodirigido a través de una fuente situada en la zona de control conectada con un ordenador compatible. Estos motores pueden moverse en pasos de 0,05 mm.

2.1.2.4 Equipo informático

Para el control de todos los parámetros relativos a la toma de muestra por la acción del láser se hace uso de un ordenador compatible en el que se ha instalado el soporte informático suministrado por el fabricante. Con este programa se fijan simultáneamente todos los parámetros que afectan al láser, así como los que permiten seleccionar la zona de la muestra que, una vez visualizada en el monitor de vídeo, se pretende estudiar.

En la figura 2.1.2 se muestra el esquema global del equipo de LA-ICP-MS instalado para el análisis de muestras de alta actividad.

Para el control de los parámetros de medida mediante el ICP-MS, éste va provisto de un ordenador propio. Antes de comenzar con las medidas se fijan todos los parámetros (rango de masas, resolución, puntos por pico, tiempo de medida en cada pico, etc.) por medio de este ordenador en el que quedan registradas las medidas. Desafortunadamente, el sistema operativo de este ordenador no es compatible con el del PC que controla todos los parámetros de la ablación, por lo que el control del análisis de las muestras debe hacerse de forma separada.

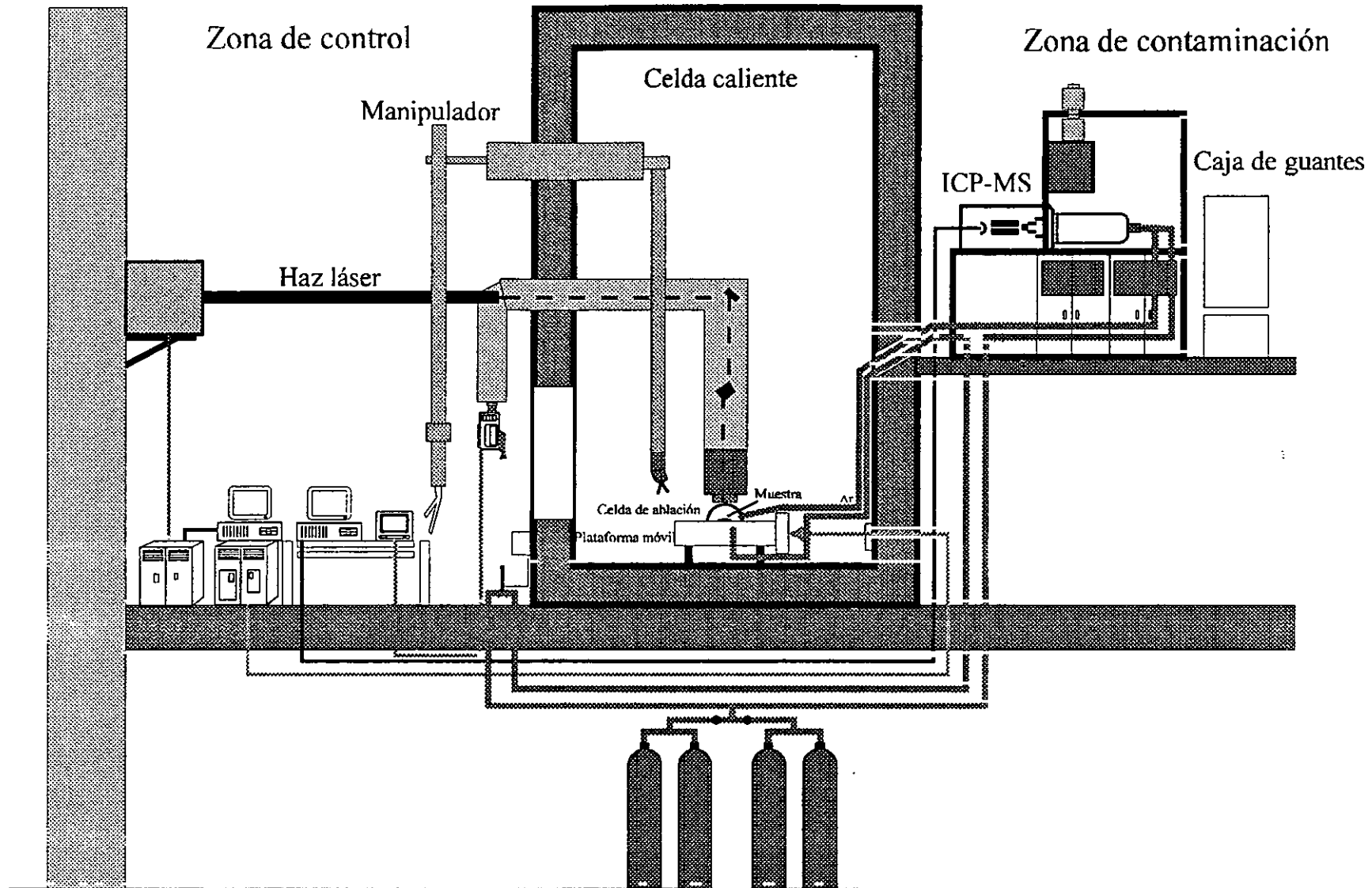


Figura 2.1.2 Instalación del equipo de LA-ICP-MS para el análisis de muestras de alta actividad.

2.1.3 Proceso de toma de muestra y adquisición de datos

2.1.3.1 Preparación de las muestras

Una de las ventajas de la aplicación de esta técnica es la facilidad de preparación de las muestras para su análisis. En general, las muestras de combustible gastado provienen casi siempre de muestras provenientes de estudios previos de metalografía o microscopía electrónica, por lo que no suele ser necesario ninguna preparación de las mismas.

Por norma general, los sólidos a estudiar mediante esta técnica están pulidos y colocados en un portamuestras estando sujetos mediante la acción de un pegamento endurecedor tipo Araldit. La utilización de portamuestras cilíndricos metálicos facilita su manejo con los manipuladores mecánicos, no siendo necesaria en muestras no activas manipulables en un laboratorio convencional. En la figura 2.1.3 se muestra un esquema de la forma final de una muestra preparada para su análisis por ICP-MS en celdas calientes.

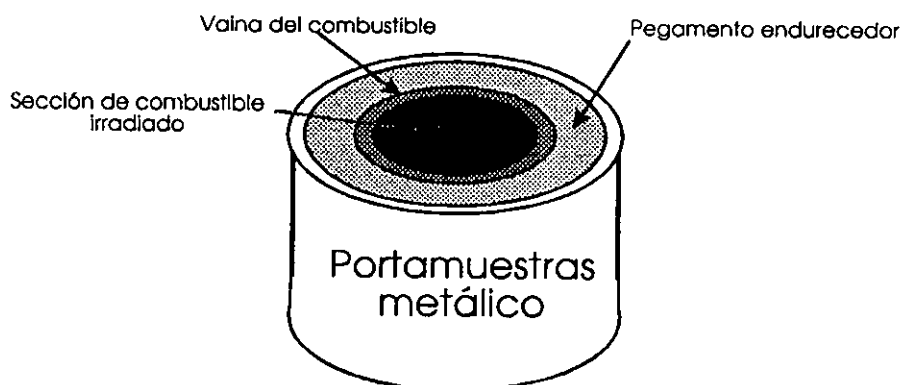


Figura 2.1.3 Esquema de la preparación de una muestra para el análisis por LA-ICP-MS

2.1.3.2 Condiciones de operación del equipo

Como anteriormente se ha mencionado, la fijación de los parámetros del espectrómetro de masas y del proceso de toma de muestra mediante la ablación por láser, debe realizarse separadamente.

En la tabla 2.1.II se muestran las condiciones habituales de operación del plasma así como las de las lentes iónicas del espectrómetro de masas.

Tabla 2.1.II Condiciones de operación del ICP-MS

Condiciones de operación de la fuente ICP	
Potencia RF	1200 W
Potencia reflejada	< 5 W
Flujo de argón de refrigeración	12 l/min
Flujo de argón auxiliar	1,4 l/min
Flujo de aerosol de muestra	1,2 - 2,0 l/min
Distancia de la bobina a los conos	25 mm (fija)
Presión de la interfase	2 torr
Presión del cuadrupolo	2×10^{-6} torr

Condiciones de operación de las lentes iónicas			
<u>Lente</u>	<u>Rango</u>	<u>Parámetro (% del rango)</u>	
		<u>A</u>	<u>B</u>
Caja Bessel B	0, +10V	70	90
Caja Bessel P	0, -60 V	15	15
Lente Einzel E1	0, -20 V	25	25
Photon Stop S2	0, -20 V	10	10

El valor de las lentes iónicas suele modificarse en función del rango de masas que se pretenda estudiar. En general todas las lentes mantienen los valores especificados en la tabla 2.1.II excepto para el valor de la caja Bessel B, cuyo valor normal (70) es el óptimo para estudiar rangos de masas comprendidos entre 88 y 160 (A). Sin embargo para el estudio de los actínidos es aconsejable asignarle un valor de 90 con objeto de minimizar el efecto negativo de discriminación de masas precisamente en esos elementos no naturales (a excepción de torio y uranio) en los que no siempre es posible su corrección debido al desconocimiento de las abundancias isotópicas de cada uno de ellos (B).

La fuente láser opera en modo "Q-switch" con una energía de la lámpara por pulso de 60-72 J y una frecuencia de 4 Hz (250 ms). El flujo de argón que atraviesa la celda de ablación varía, según el tipo de análisis, entre 1 y 2 l/min. Normalmente antes de la medida se toman entre 20 y 30 segundos de preablación con objeto de estabilizar la señal.

En la tabla 2.1.III se muestran las condiciones típicas de operación del equipo de ablación por láser.

Tabla 2.1.III Condiciones típicas de operación de la fuente láser

Energía de la lámpara por pulso láser	60-72 J
Frecuencia	4 Hz
Tiempo de ablación (estudios radiales)	1 min
Tiempo de ablación (estudios cualitativos)	5 min
Flujo de argón portador	1,0 - 2,0 l/min

La duración del tiempo de ablación depende del tipo de estudios que se pretenda realizar. Estos pueden ser cualitativos, en los que se hace incidir el haz láser durante 5 minutos en la misma zona de la muestra, recogiendo los datos en alta resolución (20 medidas por pico). Para los estudios espaciales este tiempo es menor, dependiendo del número de isótopos que se quiera estudiar.

2.1.3.3 Toma de datos y análisis de los resultados

El procedimiento seguido para el análisis de muestras en este equipo comienza con la inicialización de los motores que mueven la plataforma donde se ubica la celda de ablación.

En el siguiente paso será la colocación de la muestra con la ayuda de los manipuladores mecánicos dentro de la celda de ablación poniendo especial cuidado en no tapar, con la misma celda, los tubos de entrada del gas portador. No es posible encender la fuente ICP hasta que el gas que llegue a ella esté exenta de aire, por lo que una vez colocada la muestra se deja purgar todo el sistema de tubos que llevan

el gas portador al espectrómetro de masas con objeto de eliminar la porción de aire que quede dentro del sistema.

Realizada esta operación se enciende el plasma y se deja pasar algún tiempo hasta que éste se estabilice y se alcance la presión requerida en el cuadrupolo. Los parámetros de medida del ICP-MS (rango de masas, tiempo de integración, puntos por pico, tiempo de medida, etc.) pueden ser seleccionados en ese momento.

La fotografía de la figura 2.1.4 se muestra el equipo de muestra por ablación láser situado dentro de la celda caliente. La fotografía está tomada en el momento de la toma de muestra de un combustible irradiado por acción del láser. Se observa, sobre la plataforma móvil, la celda de ablación en la que se encuentra el combustible irradiado durante la ablación (zona más brillante sobre el portamuestras).

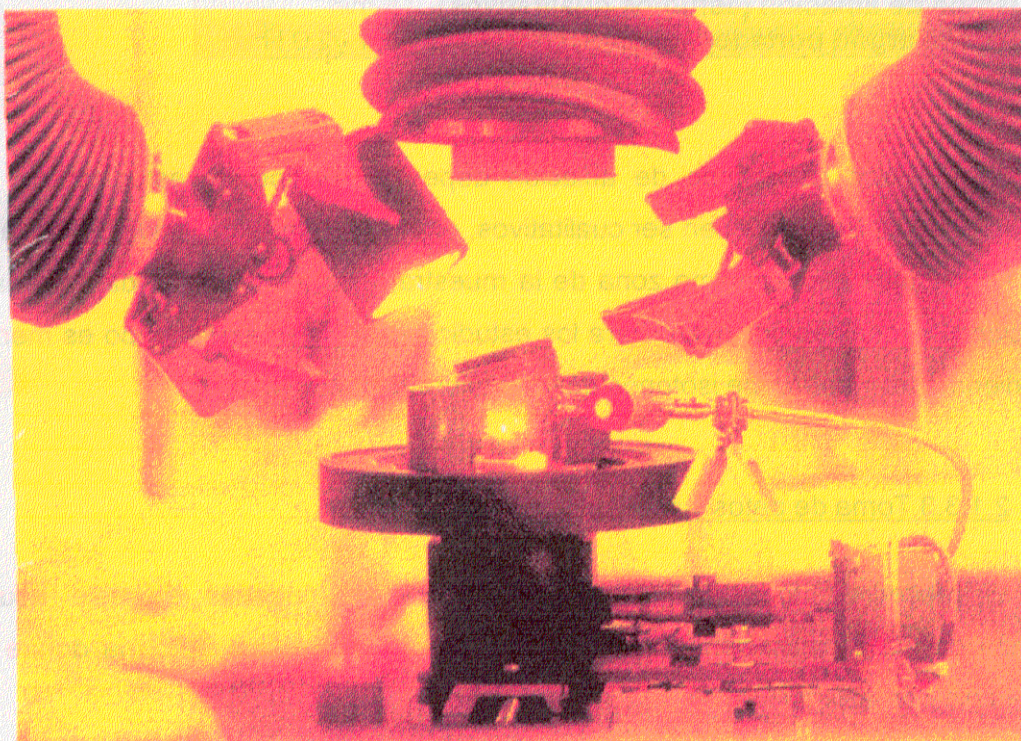


Figura 2.1.4 Detalle de la celda de ablación instalada dentro de la celda caliente mostrando los manipuladores, el periscopio y la plataforma móvil en el movimiento de la toma de muestra láser.

A partir de ese instante ya se puede comenzar a realizar las medidas. El siguiente paso sería seleccionar los parámetros del proceso de toma de muestra (parámetros del láser y zona de la muestra a analizar) con el uso del equipo informático. Una vez fijados todos los parámetros se dispara el láser sobre la muestra, esperando 20 ó 30 segundos antes de proceder a la medida (tiempo de preablación). Este tiempo se toma con objeto de coger la zona mayor estabilidad de la señal evitando el pico inicial.

El tiempo de medida, como ya se ha mencionado, depende del tipo de estudios que se pretendan realizar y de los isótopos a estudiar. Cuando la medida haya finalizado, el láser se desconecta y se espera un tiempo (entre 2 y 3 minutos) para que el sistema se purgue y se eviten de esta forma los posibles efectos de memoria en la siguiente medida.

Finalizado el estudio de la muestra, los datos tomados quedan almacenados en el ordenador del ICP-MS. En éste hay un soporte lógico instalado que permite el proceso de los datos. Sin embargo, debido a las propiedades de este tipo de análisis (abundancias isotópicas no naturales, modo de introducción de la muestra en el espectrómetro), no es posible realizar el análisis de los datos en el mismo ordenador, porque es necesario realizar una transferencia de los mismos a un ordenador compatible para poder estudiarlos con la ayuda de una hoja de cálculo.

Los datos transferidos son de dos tipos, masa/intensidad (iones/s) para cada isótopo o bien tiempo/intensidad. En la figura 2.1.5 se muestra un diagrama con el proceso seguido para la adquisición de datos.

2.1.3.4 Características técnicas del equipo

+ ESPECTRÓMETRO DE MASAS ELAN 250 SCIEX

+ EQUIPO DE TOMA DE MUESTRA POR ABLACIÓN POR LASER

Fuente láser: Láser de Nd:YAG (Neodimium Ytrium Arsenide Garnet). SPECTRO-PHYSICS

Motores de plataforma móvil: SLO-SYN Micro Series Control Indexer modelo 230 PI de SUPERIOR SERIES

Medidor de flujo de argón: Mass Flow Controller TYLAN RO 7010

Todos los sistemas fueron suministrados por PERKIN-ELMER. Tanto la instalación del espectrómetro de masas en caja de guantes como la del equipo de ablación por láser fueron realizadas en el Instituto de Elementos Transuránidos.

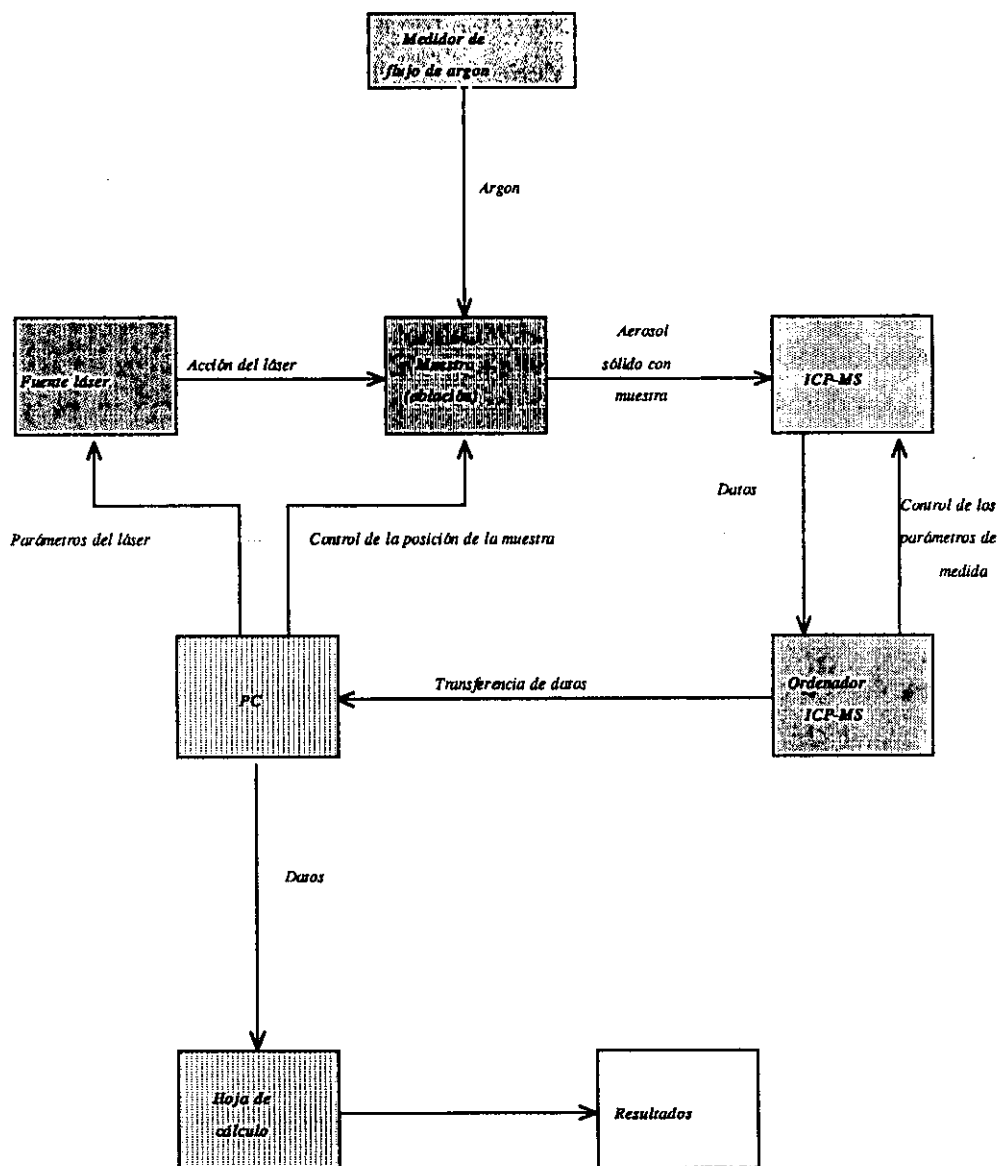


Figura 2.1.5. Esquema del procedimiento de medida

2.2 CARACTERÍSTICAS DE LAS MEDIDAS DE LA-ICP-MS

2.2.1 Medida del fondo espectral

Se ha explicado anteriormente que un flujo de argón forma un aerosol con las partículas vaporizadas y arrancadas por el láser y lleva la muestra hasta el ICP-MS [80-82]. Además, este mismo gas sirve como refrigerante de la antorcha, por lo que todas las especies presentes en este gas serán detectadas por el ICP-MS. Por ello es interesante conocer cuáles son las condiciones iniciales del sistema para saber qué posibles interferencias son debidas únicamente al gas portador.

Condiciones de trabajo.

Se hizo pasar el flujo de argón a través del sistema y después de esperar unos minutos para que desaparecieran las pequeñas cantidades de aire que aún quedaran, se encendió la fuente ICP. Sin disparar el láser, se realizó un barrido de masas para conocer las especies presentes y la magnitud de éstas. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

Flujo de argón refrigerante	12 l/min
Flujo de argón auxiliar	1,4 l/min
Flujo de argón portador	1,0 l/min
Potencia de radiofrecuencia	1200 W
Potencia reflejada	5 W
Presión en el cuadrupolo	$3 \cdot 10^{-6}$ torr
Presión en la interfase	2 torr

Resultados.

Los rangos de masas tomados fueron de 5-38 y de 42-240 evitando la masa atómica 40, correspondiente al ^{40}Ar cuya abundancia relativa es del 99,6% del argón total, con objeto de evitar la saturación del detector. Sí se midieron las intensidades de los otros dos isótopos de argón, ^{36}Ar (abundancia relativa del 0,0337%) y ^{38}Ar (0,063%). En la figura 2.2.1 se muestra el espectro obtenido.

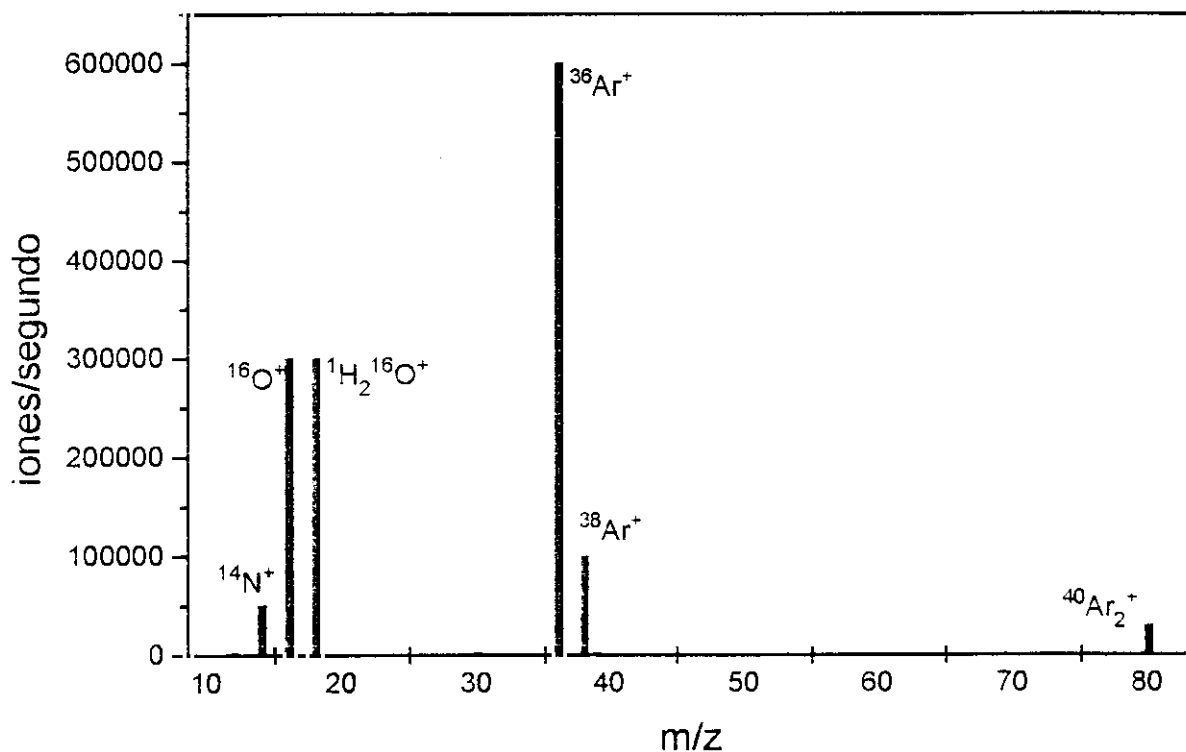


Figura 2.2.1. Fondo espectral LA-ICP-MS.

Las especies más abundantes son las siguientes:

$^{36}\text{Ar}^+$	600.000 iones/segundo
$^{38}\text{Ar}^+$	100.000 iones/segundo
$^{16}\text{O}^+$	300.000 iones/segundo
$^1\text{H}_2^{16}\text{O}^+$	300.000 iones/segundo
$^{14}\text{N}^+$	50.000 iones/segundo
$^{40}\text{Ar}_2^+$	30.000 iones/segundo

Como puede verse, las señales más intensas se obtienen para los dos isótopos de argón medidos (un 0.4% del argón total). La relación isotópica entre ambos es del orden de 6, tal y como se deduce de su relación isotópica 818-19]. Especies como el $^{16}\text{O}^+$ y el $^1\text{H}_2^{16}\text{O}^+$ provienen de la humedad residual que aún

quede en el sistema (celda de ablación, tubo). El $^{14}\text{N}^+$ proviene del aire que todavía queda en alguna parte del sistema.

Otras especies detectadas fueron:

$^{12}\text{C}^+$	3.000 iones/segundo
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	3.000 iones/segundo
$^{38}\text{ArH}^+$	2.000 iones/segundo
$^{58}\text{Ni}^+$	2.000 iones/segundo
$^{60}\text{Ni}^+$	1.000 iones/segundo

De estas últimas especies detectadas, únicamente es necesario tener en cuenta la aparición de los dos isótopos de níquel. Estos provienen del cono extractor de la interfase, fabricado con este metal. Este hecho tendría importancia sólo en el caso de que se realice un análisis de trazas de este elemento. A veces aparecen trazas de mercurio en el argón debidas a la contaminación producida durante la medida de presión del gas con manómetros de este elemento.

Puede decirse que en los rangos de masas pertenecientes a los productos de fisión (de 82 a 160) y a los actínidos (230 en adelante) no aparecen interferencias debidas al gas portador. Estas sí son importantes en el caso de medir calcio o potasio, debido a que sus masas atómicas son cercanas a las del argón.

2.2.2. Análisis semicuantitativo de una vaina de Zircaloy sin irradiar

Una primera aplicación de esta técnica fue el análisis de una vaina sin irradiar de Zircaloy con objeto de ir comprobando la sensibilidad del equipo y optimizando algunos de los parámetros que controlan el proceso de ablación. Para ello se hizo inicialmente un análisis por vía húmeda (ICP-MS) de virutas de esta aleación con objeto de construir una curva de respuesta aplicable a los datos proporcionados por LA-ICP-MS.

Para el análisis del sólido se realizó inicialmente una preablación del mismo durante tres minutos. Posteriormente se optimizaron algunos de los parámetros del proceso de ablación. Las condiciones experimentales, una vez optimizadas, fueron las siguientes:

Energía de la lámpara por pulso láser	70 J
Frecuencia	240 ms
Flujo de gas portador	1,2 l/m
Altura de la muestra	z=7
Potencia del plasma	1200 W
Modo de operación	Q-switched

Los isótopos seleccionados para el estudio de esta muestra fueron ^{96}Zr , ^{120}Sn , ^{56}Fe y ^{180}Hf . Se eligió el isótopo menos abundante del circonio con objeto de evitar la posible saturación del cuadrupolo ya que se trata de la matriz de la muestra. En cualquier modo, las señales observadas para este isótopo fueron mucho más bajas de las que cabría esperar. Se comprobó posteriormente que este efecto era debido a dos problemas básicos; la existencia de fugas en el sistema de tubos que llevan el aerosol formado por la acción del láser sobre la muestra hacia el espectrómetro de masas, y la inadecuada alineación del haz láser a través del tubo protector por el que el haz entraba en la celda caliente. Una vez solventados ambos problemas se obtuvieron valores muchos más altos de sensibilidad. En la figura 2.2.2 se observan la curvas de intensidad en función del tiempo para los isótopos estudiados.

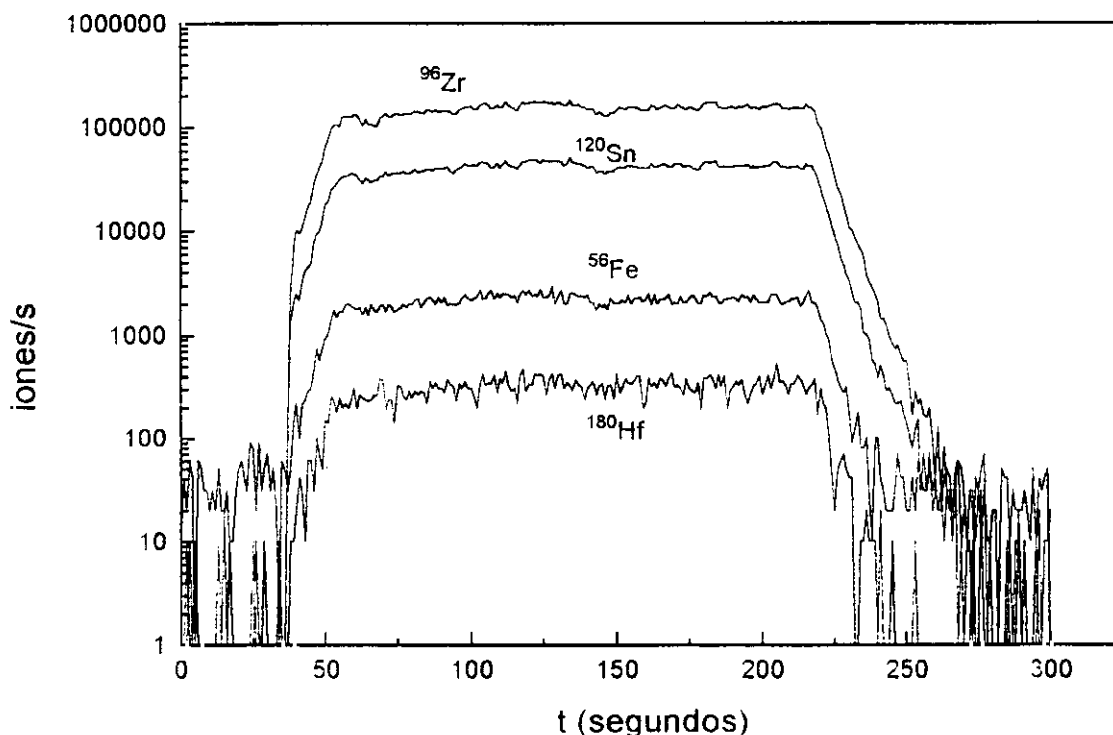


Figura 2.2.2. Intensidades en función del tiempo medidas en el Zircaloy.

A partir de la curva de respuesta obtenida por vía húmeda para las soluciones de calibrado medidas y tomando como referencia el circonio (aproximadamente un 98% de la muestra), se pudieron calcular semicuantitativamente las concentraciones de los elementos minoritarios de esta aleación a partir de los datos medidos por LA-ICP-MS.

En la Tabla 2.2.1 se comparan los resultados obtenidos por vía húmeda (ICP-MS) y por vía seca (LA-ICP-MS) para los componentes minoritarios. Como puede observarse, excepto para el hierro, los resultados pueden considerarse satisfactorios para un análisis rápido semicuantitativo.

Tabla 2.2.1. Análisis de Zircaloy por ICP-MS y LA-ICP-MS

	ICP-MS	LA-ICP-MS
<i>Elemento</i>	<i>ppm en el sólido</i>	<i>ppm en el sólido</i>
Sn	16540	18800
Fe	1970	600
Cr	1040	-
Ag	230	-
Hf	100	130

Como se desprende de la figura 2.2.3 y de la Tabla 2.2.1, se pueden detectar perfectamente en este material niveles de concentración del orden de 100 ppm (Hf).

2.2.3 Optimización de la señal con SIMFUEL

Para todos los estudios de optimización se obtuvieron las curvas de respuesta señal/tiempo. Para ello, se hizo incidir el haz láser sobre una muestra de SIMFUEL de composiciones conocidas correspondientes a los picos de relación masa/carga 90, 119, 140 y 235. Estos picos se asignan respectivamente a ^{90}Zr , $^{238}\text{U}^{2+}$, ^{140}Ce y ^{235}U . Tres de estos isótopos, presentes en el SIMFUEL, se encuentran en el combustible gastado. La elección de estos isótopos para la optimización se hizo porque cada uno de ellos es representativo de una zona importante del espectro de masas en el combustible gastado (^{90}Zr representa a los productos ligeros de fisión, el ^{140}Ce a los productos pesados de fisión y el ^{235}U a los actínidos) mientras que el pico a masa 119 se estudia para determinar su estabilidad en función de los diferentes parámetros

(condiciones de medida, del plasma, etc.) de la especie $^{238}\text{U}^{2+}$ con vistas a su posible elección como patrón interno en estudios semicuantitativos.

En la figura 2.2.3 se muestra la curva intensidad-tiempo obtenida para los isótopos antes mencionados. En la figura se observa una zona que se denomina tiempo de preablación, donde se obtienen las intensidades más altas para todas las especies determinadas. Esta zona, a pesar de ser en la que se obtendría una mayor sensibilidad, presenta una inestabilidad elevada, por lo que para la optimización, como para el estudio multielemental la zona a estudiar será la que sigue inmediatamente después a ésta, que denominaremos tiempo de medida, donde se observa una mayor estabilidad en las señales.

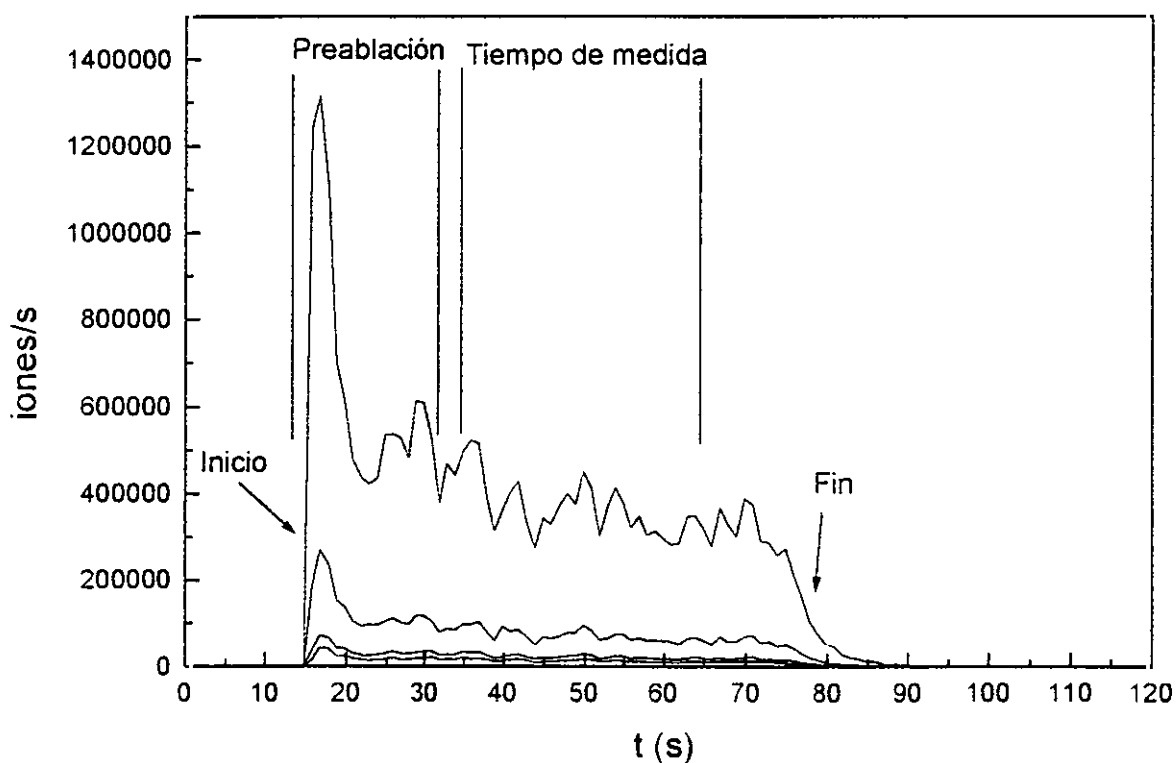


Figura 2.2.3. Curva típica intensidad-tiempo.

Para la optimización de todos los parámetros que influyen en el proceso de toma de muestra se operó del mismo modo, obteniéndose gráficas intensidad-tiempo para cada una de las cuatro especies. El criterio tomado para la optimización fue el de máxima intensidad media medida tras el periodo de preablación. De este modo, se obtuvieron los valores medios de la señal para cada isótopo durante los treinta segundos posteriores a la preablación. Así, se obtienen gráficos en los que se

representan las intensidades medias de cada especie en función de la variable a optimizar.

La secuencia seguida para la optimización de las variables que influyen en la ablación por láser comienza con la optimización de la distancia de enfocado. Una vez optimizada esta distancia, se siguió con los parámetros de la fuente láser, continuando posteriormente con el resto de los parámetros (flujo de argón portador, potencia de la fuente ICP, etc.). Para cada una de las optimizaciones se obtuvieron gráficas como la que se muestra en la figura 2.2.3 y a partir de éstas los valores óptimos.

2.2.3.1 Optimización de la distancia de enfoque

El primer parámetro a estudiar es la distancia de enfocado. La muestra a analizar se encuentra colocada dentro del sistema conocido como celda de ablación donde se va a producir el evento de toma de muestra mediante la acción del láser. La distancia existente entre la superficie de la muestra y la lente que hace converger el haz sobre la misma, es un parámetro a optimizar relacionado con el enfocado del láser. Un enfocado conveniente producirá una ablación más efectiva, lo que se traducirá al llegar el aerosol con la muestra al espectrómetro de masas en un aumento de la señal de los isótopos estudiados, con el consiguiente incremento en la sensibilidad para cada isótopo.

Un ajuste grueso de esta distancia se realiza colocando la muestra sobre plataformas de teflón de altura conocida. Para un ajuste más fino, esta distancia se puede variar por control remoto moviendo el motor correspondiente al eje z de la plataforma que sustenta la celda de ablación. El motor permite un movimiento de ± 6 mm (12 mm de recorrido total).

La primera fase de la optimización de los parámetros que influyen en el proceso de toma de muestra es la determinación de la distancia de enfocado que proporciona una señal óptima en cuanto a intensidad y estabilidad. El criterio para la elección de la distancia focal óptima es la conjunción de ambas, tras un periodo de tiempo (15-30 s) que denominaremos tiempo de preablación. Es durante este intervalo cuando la intensidad medida para cada isótopo alcanza un valor máximo, estabilizándose la señal a partir de ese periodo.

A partir de los datos experimentales para cada distancia de enfocado y considerando los valores medios de la intensidad después de un periodo de preablación (15 s), se puede representar el valor de las intensidades para cada relación m/z medida en función de la distancia focal (Figura 2.2.4). La distancia focal óptima resultó ser de 6 mm.

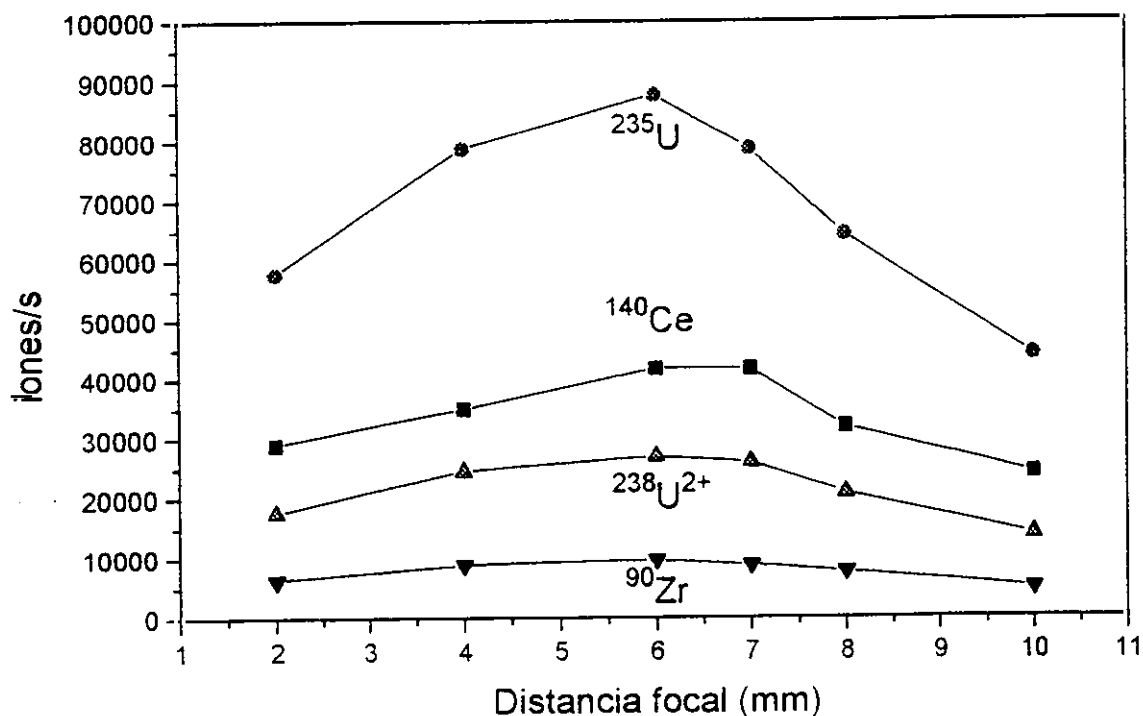


Figura 2.2.4. Optimización de la distancia de enfocado.

2.2.3.2 Optimización de la potencia del láser

Un vez optimizada la distancia de enfocado, se siguió con el estudio de los parámetros referentes a la fuente láser comenzándose con la optimización de la potencia del pulso láser. En este caso, tal y como se deduce de la figura 2.2.5, el valor máximo de la señal para todos los isótopos estudiados coincide con el de la máxima potencia posible, es decir con los 72 J por pulso láser.

A valores bajos de la potencia del láser, apenas se produce el efecto deseado de vaporización de la muestra. Este hecho es de interés cuando, por ejemplo, se pretenden estudiar componentes mayoritarios de una muestra, que, en el caso de

producirse una correcta ablación de la superficie del material, saturarían el espectrómetro de masas.

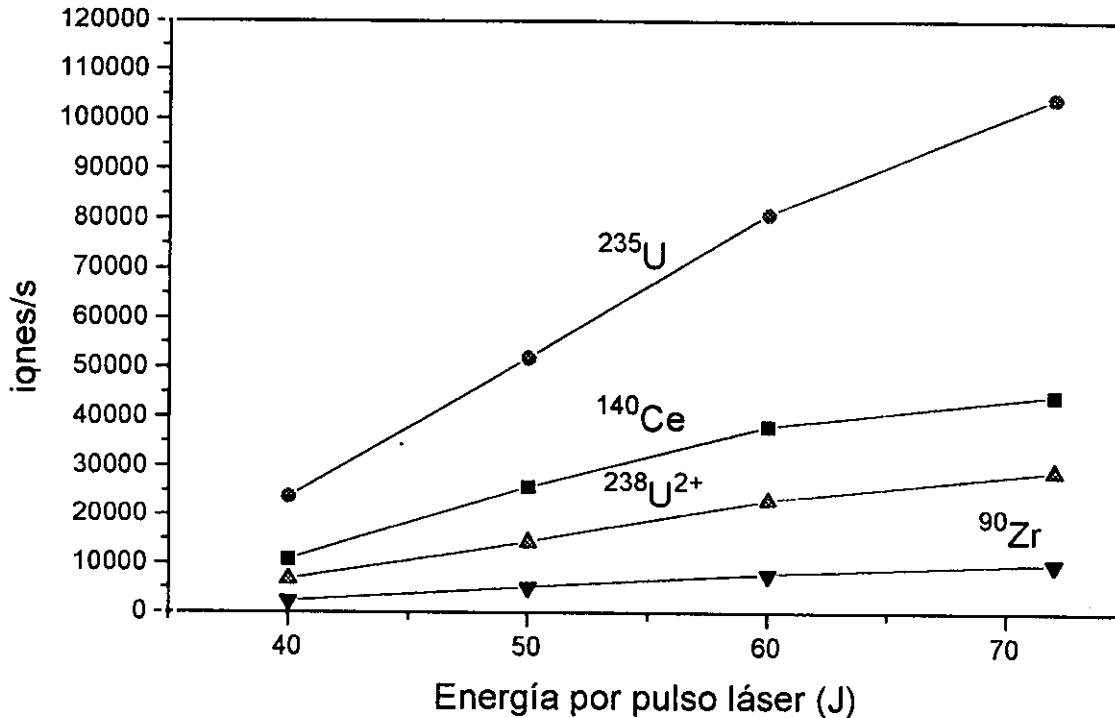


Figura 2.2.5. Optimización de la potencia por pulso láser.

2.2.3.3. Frecuencia del pulso láser

En el caso de la frecuencia del haz láser no ocurre el mismo efecto, es decir, a más pulsos mayor intensidad. En este caso, se observa un máximo de intensidad para todos los isótopos medidos para una frecuencia de 220 ms, tal y como se deduce de la figura 2.2.6. Al igual que en el caso anterior, a bajas frecuencias apenas se produce el efecto de la ablación del material por la acción del láser.

Una vez optimizados todos los parámetros referentes a todo el proceso de toma de muestra, se continuó con el estudio de condiciones externas al proceso de la ablación, tales como la potencia del plasma de la fuente ICP y el flujo de argón portador de la muestra. Estos dos últimos parámetros son los que por su importancia, más influyen en la sensibilidad y estabilidad de las señales.

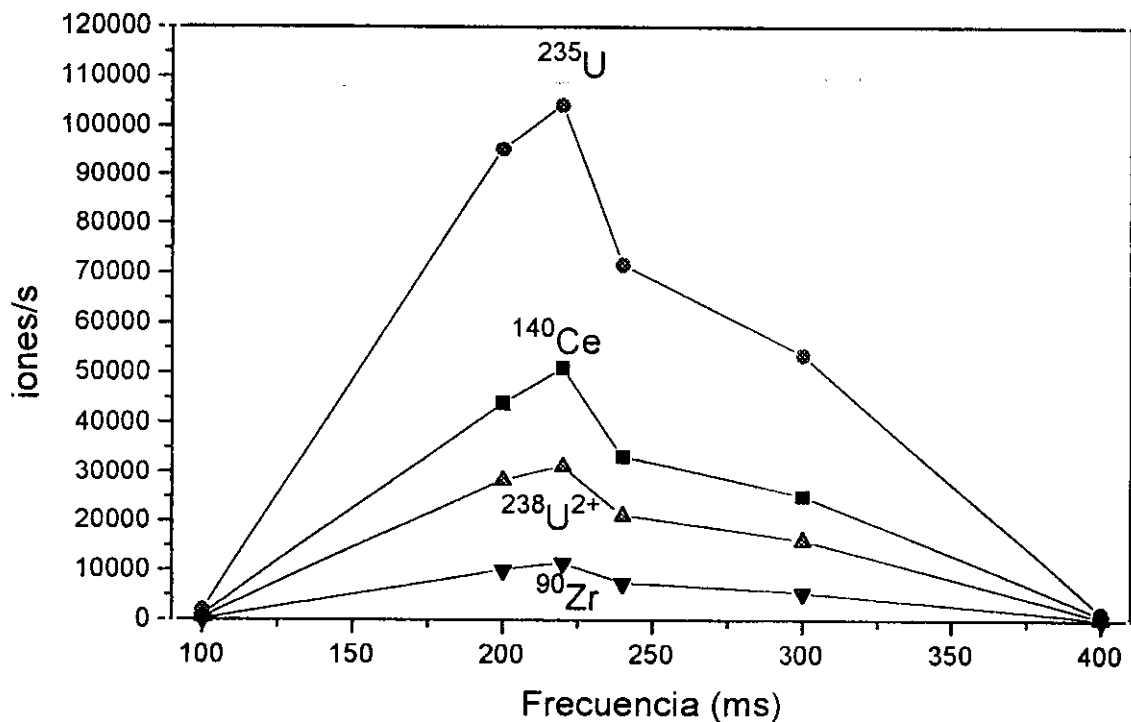


Figura 2.2.6. Optimización de la frecuencia

2.2.3.4. Optimización de la potencia del plasma y el flujo de gas portador

El valor del flujo del argón portador de muestra junto con la potencia aplicada al plasma son quizá los parámetros que más influyen en el valor de la señal medida de cada isótopo.

Las figuras 2.2.7 a 2.2.10 muestran las curvas de variación de la señal para los cuatro isótopos seleccionados para la optimización, ^{90}Zr , $^{238}\text{U}^{2+}$, ^{140}Ce y ^{235}U , respectivamente, en función del flujo de gas portador y para diferentes potencias aplicadas al plasma.

Como se puede observar, al aumentar la potencia aplicada el flujo óptimo se desplaza hacia valores más altos, obteniéndose diversas combinaciones de flujo/potencia que dan lugar a resultados óptimos. Para los estudios analíticos se seleccionó un flujo de 1,8 L/min y una potencia aplicada de 1600 W.

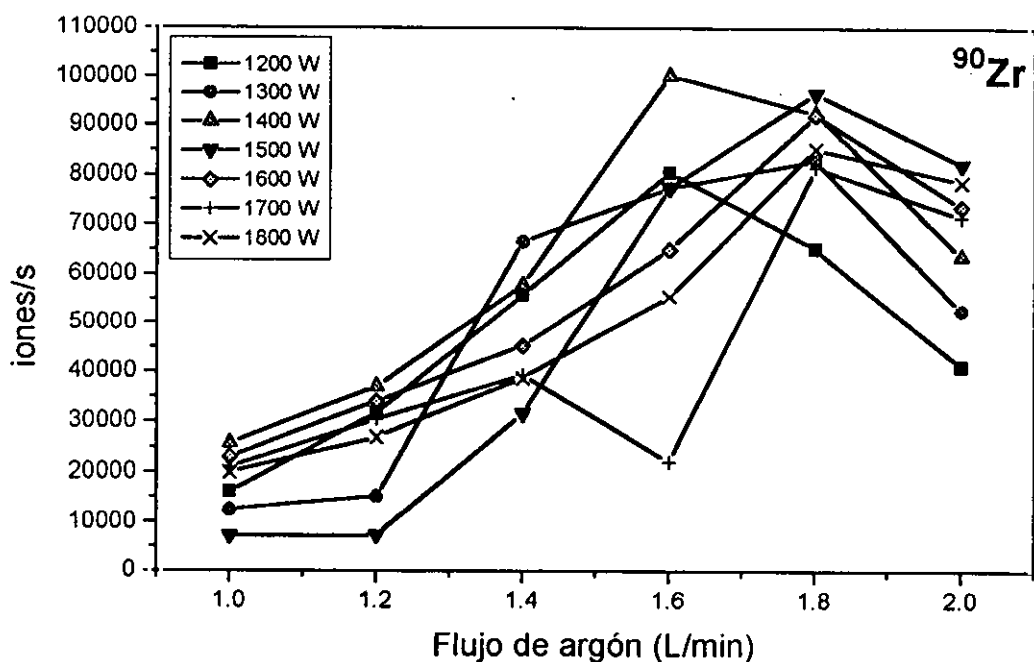


Figura 2.2.7. Variación de la señal encontrada para el ^{90}Zr en función de la potencia del plasma y el flujo de gas portador.

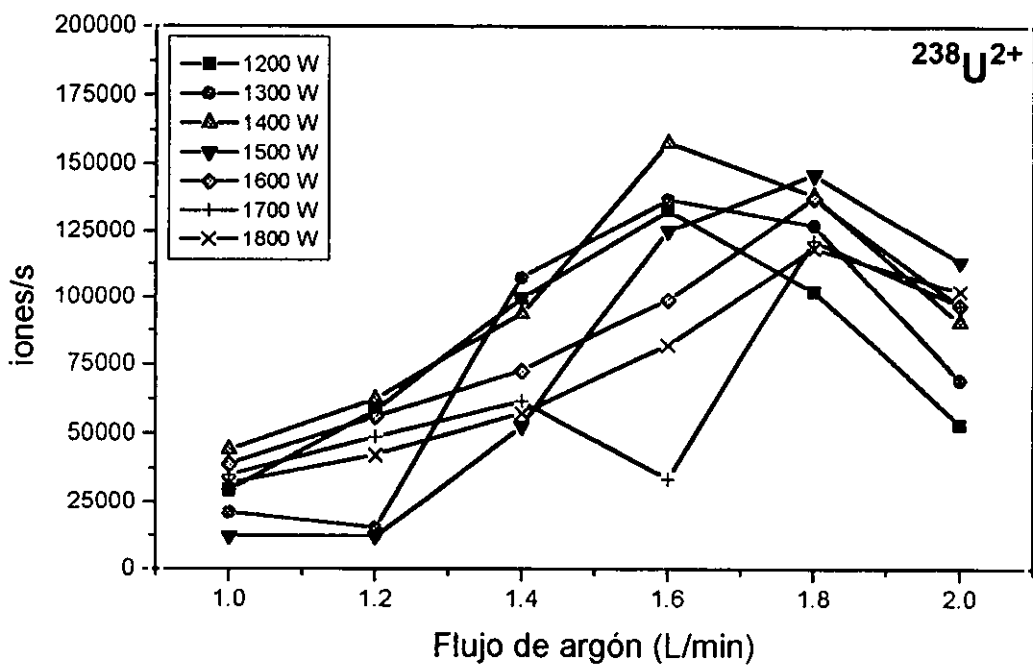


Figura 2.2.8. Variación de la señal encontrada para el $^{238}\text{U}^{2+}$ en función de la potencia del plasma y el flujo de gas portador.

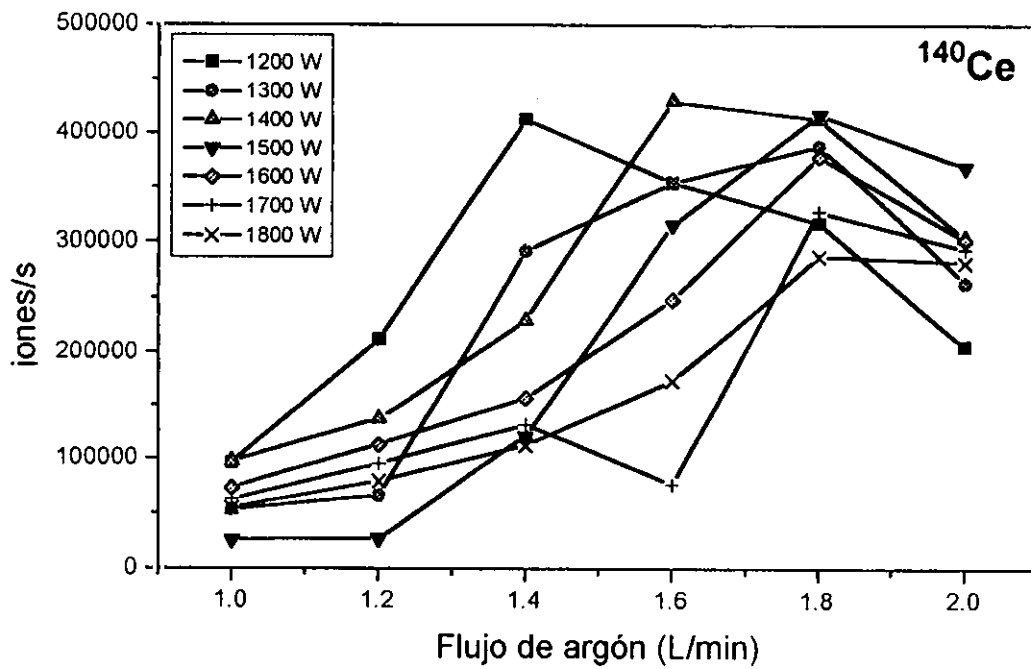


Figura 2.2.9. Variación de la señal encontrada para el ^{140}Ce en función de la potencia del plasma y el flujo de gas portador.

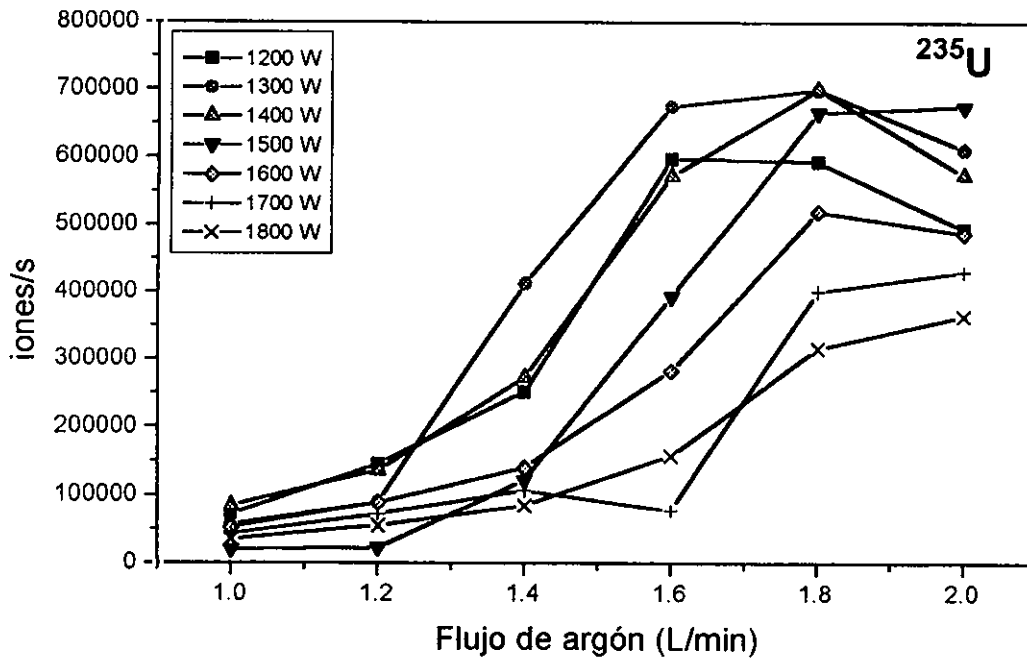


Figura 2.2.10. Variación de la señal encontrada para el ^{238}U en función de la potencia del plasma y el flujo de gas portador.

2.2.3.5 Precisión de las medidas. Uso de relaciones isotópicas

Las medidas que aparecen en las figuras 2.2.3 a 2.2.10 son la media de 30 medidas (1 por segundo) consecutivas. La precisión (desviación estándar relativa) de dichas medidas absolutas es bastante pobre debido, generalmente, a la disminución de la señal analítica durante el tiempo de medida.

Sin embargo, la precisión puede mejorarse sensiblemente utilizando relaciones isotópicas en lugar de intensidades absolutas. La Tabla 2.2.II muestra la precisión obtenida utilizando la señal medida a $m/z = 119$ como referencia.

Tabla 2.2.II. Precisiones obtenidas (%) operando a 1400 W para los distintos flujos estudiados.

Flujo (L/min)	^{235}U	^{140}Ce	^{90}Zr	$^{235}\text{U}/119$	$^{140}\text{Ce}/119$	$^{90}\text{Zr}/119$
1	11.09	11.37	12.47	2.95	3.02	5.37
1.2	12.37	10.70	13.18	3.23	7.40	5.29
1.4	12.68	14.18	14.44	4.06	2.53	6.14
1.6	12.65	13.60	14.32	4.69	3.23	4.50
1.8	24.29	20.33	20.27	7.93	3.63	4.92
2	16.21	14.72	15.55	7.69	3.95	4.09

Como se puede observar, la precisión de las medidas mejora ostensiblemente al utilizar relaciones de intensidades en lugar de intensidades absolutas.

Para las medidas de las relaciones isotópicas se suele utilizar como isótopo de referencia un isótopo cuya concentración en las muestras y en los patrones sea constante y similar en ambos. Para el tipo de muestras estudiadas en la presente Tesis Doctoral, el único isótopo que puede considerarse como prácticamente constante e invariable en muestras y patrones es el ^{238}U .

El uso de ^{238}U como referencia para la medida de intensidades relativas se denomina "método del patrón interno". Este método permite, por un lado, mejorar las precisiones de las medidas de ablación por láser, y por otro, la comparación directa de muestras y patrones con condiciones variables de ablación para la realización de análisis semicuantitativos.

2.2.4. Selección del patrón interno para la medida semicuantitativa de los productos de fisión y actínidos en un combustible nuclear irradiado.

Debido a los gradientes de concentración de los isótopos presentes en un combustible gastado causados por el efecto conjunto de la mayor tasa de fisión en las cercanías de la vaina y la migración de los productos gaseosos y volátiles de fisión hacia la misma [58-60], así como las diferencias entre las relaciones isotópicas de los actínidos en función del radio relativo de la pastilla de combustible, el único isótopo presente en un combustible gastado que se puede considerar prácticamente constante a lo largo de toda la pastilla es el ^{238}U .

Es por ello por lo que todos los isótopos presentes en un combustible gastado se podrían referir al ^{238}U con objeto de obtener una estimación, al menos semicuantitativa, de la concentración de cada uno de ellos.

El problema de la medida de ^{238}U está en que al tratarse del isótopo mayoritario del combustible gastado (entre el 90 y 95% en peso de todo el metal presente en el mismo) su detección, y por tanto, su determinación es imposible mediante LA-ICP-MS debido a la saturación del detector. Por esta razón es necesaria la medida indirecta de este isótopo para poder referir al mismo el resto de los nucleidos presentes en este tipo de materiales.

Como se ha mencionado anteriormente, el ^{238}U produce en el plasma una especie, el $^{238}\text{U}^{2+}$ que se detecta a un valor m/z de 119, que es muy dependiente del flujo de argón que atraviesa la celda de ablación y llega al plasma de acoplamiento inductivo. El efecto de esta inestabilidad es debido al enfriamiento de la fuente ICP a flujos altos, haciendo que la doble ionización del ^{238}U se produzca en menor proporción que a flujos bajos.

Además de esta especie y la principal que se produce del ^{238}U en el ICP, el $^{238}\text{U}^+$, se genera otra procedente del $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ a masa 254. Del mismo modo se produce a masa 251 el $^{235}\text{U}^{16}\text{O}^+$ en igual proporción, cuya utilidad se verá más adelante.

En la figura 2.2.11 se muestra la variación de la señal con el flujo de gas portador de las dos especies ionizadas que puede formar el ^{238}U para el caso de una muestra de SIMFUEL y de la suma de las señales obtenidas para cada una de ellas.

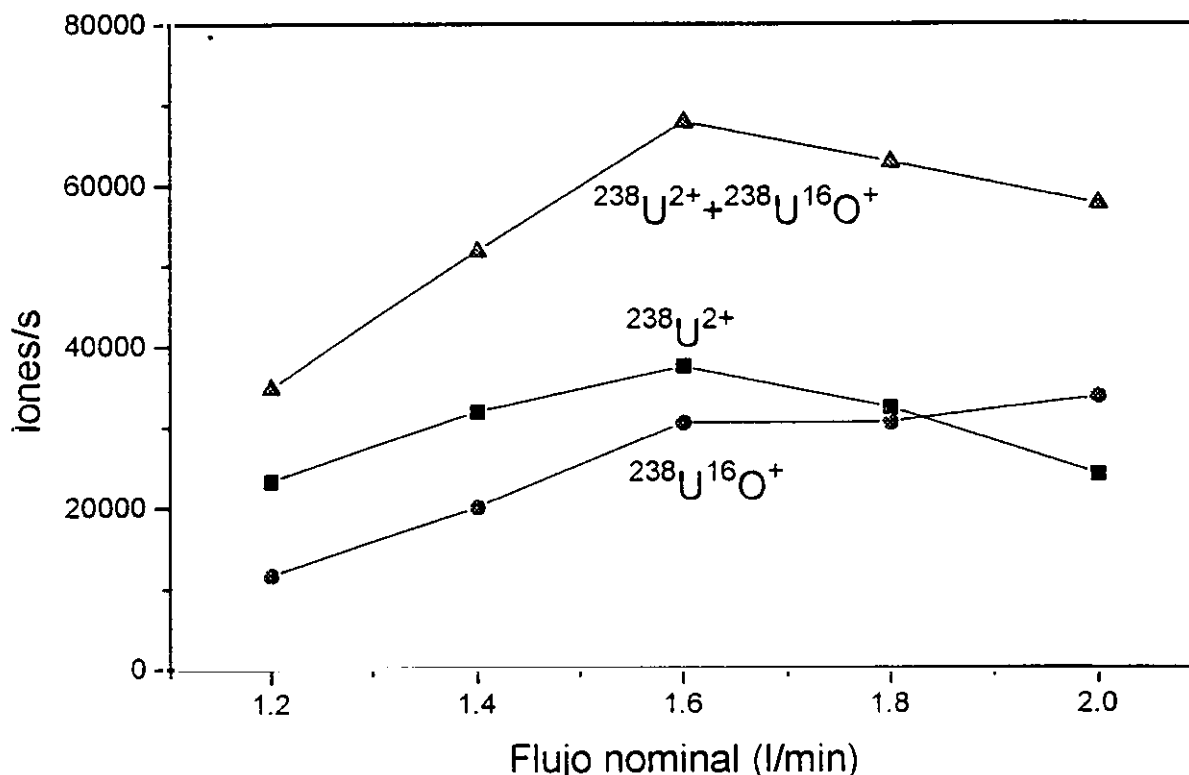


Figura 2.2.11. Valores de las intensidades en función del flujo de argón portador de las especies ionizadas del ^{238}U

De la figura 2.2.11 puede deducirse que el comportamiento de las dos especies provenientes del ^{238}U se comportan de modo distinto. En una de ellas se observa un máximo que en la otra no aparece. La suma de ambas también presenta un máximo.

Del mismo modo se puede obtener el mismo tipo de curva para el caso de dos de los isótopos presentes en el SIMFUEL, el ^{140}Ce y el ^{144}Nd . En la figura 2.2.12 se muestra el perfil que presentan ambos isótopos en función del flujo de argón.

Ambos isótopos presentan un perfil paralelo con un valor máximo a flujo 1,6 l/min. El comportamiento de ambos isótopos es explicable teniendo en cuenta que al aumentar el flujo se favorezca que más masa de material vaporizado, por la acción del láser, alcance la fuente ICP. Se llega, en este caso a flujo 1,6, a una situación de compromiso, a partir de la cual al aumentar el flujo disminuye la señal, debido a que

se produce un enfriamiento de la fuente ICP y con él un menor grado de ionización de la mayoría de las especies que alcanzan el plasma.

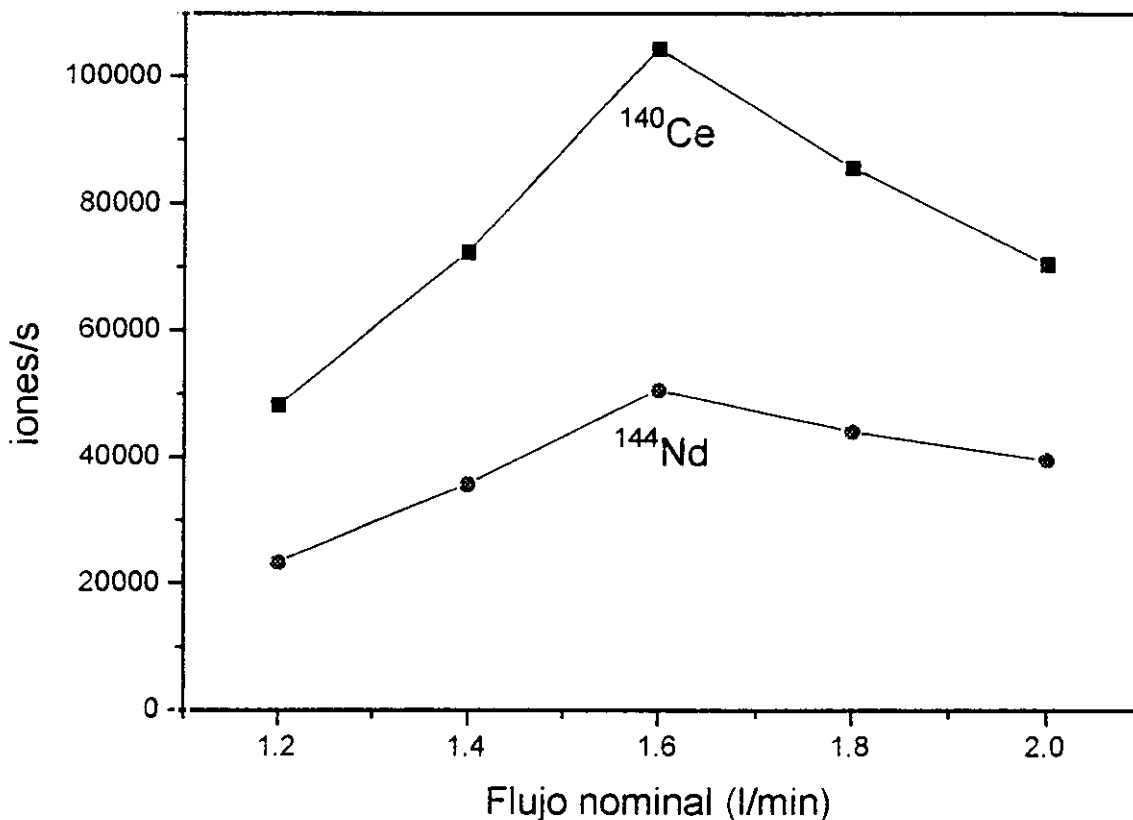


Figura 2.2.12. Valor de la intensidad en función del flujo de argón para isótopos de cerio y neodimio

Pero lo verdaderamente interesante es conocer cuál es la especie del ^{238}U que puede ser utilizada como patrón interno, es decir, que con su uso las posibles variaciones de intensidad estén compensadas.

En la figura 2.2.13 se muestran las relaciones con respecto al flujo del ^{140}Ce con los tres hipotéticos patrones internos provenientes de la ionización del ^{238}U .

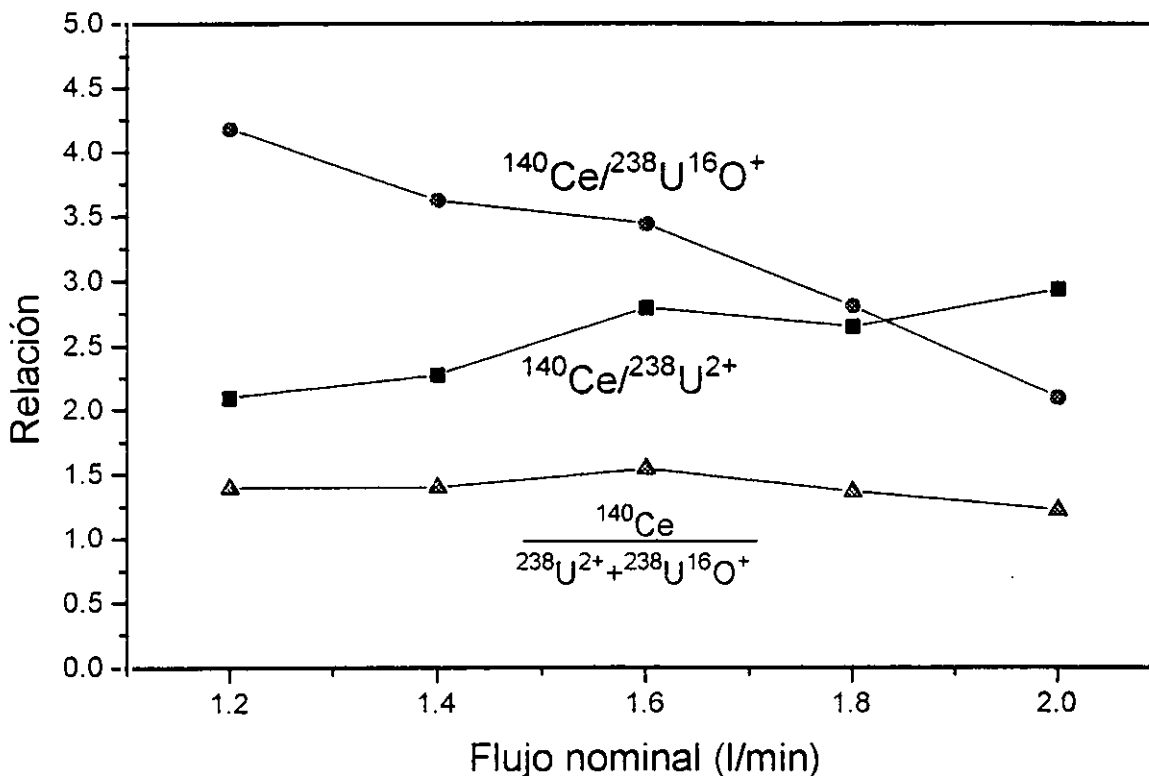


Figura 2.2.13. Relaciones entre el ^{140}Ce y las especies del ^{238}U en función del flujo

De la figura 2.2.13 se deduce que las relaciones de este isótopo de cerio con las dos especies del ^{238}U presentan una clara variación con el flujo. Sin embargo, si la relación se hace con respecto a la suma de ambas, el perfil de la relación es casi constante, lo que significa que es posible su utilización como patrón interno para la medida de productos de fisión evitando fluctuaciones indeseables del flujo que, como se ha discutido, constituye un parámetro crítico de variación de la señal analítica.

2.3 CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS

2.3.1 El uso del SIMFUEL como material de referencia en el estudio de combustibles tipo UO₂

2.3.1.1 Características del SIMFUEL

Los estudios con combustible nuclear gastado requieren instalaciones y medios especiales que limitan enormemente su ejecución. Una forma de poder desarrollar este tipo de investigaciones sería con un material análogo al combustible nuclear gastado. El SIMFUEL (Simulated fuel) es una réplica del estado químico y de la estructura morfológica de un combustible nuclear irradiado [110-111]. De este modo, este material puede ser utilizado para realizar experimentos sobre determinación de la conductividad térmica en laboratorios convencionales [112].

Los combustible nucleares irradiados "simulados" se utilizaron por vez primera en 1962 para el estudio del reprocesado en seco y de la refabricación. Desde ese momento, se han realizado experimentos tales como estudios sobre la matriz y las fases precipitadas, el efecto del potencial de oxígeno en la estructura cristalina, el estado químico y las presiones de vapor de los precipitados metálicos. También se han estudiado SIMFUELS de (Th,U)O₂ observándose propiedades análogas a las del UO₂ [113-114]. Una aplicación más reciente ha sido los estudios sobre liberación de gases en SIMFUEL con iones implantados [115-116], así como estudios sobre su comportamiento frente a la lixiviación en diferentes tipos de aguas geológicas [117-120].

Del estudio de un combustible nuclear irradiado se obtiene el comportamiento de los productos de fisión en la matriz de UO₂. Podemos distinguir cuatro grupos diferentes:

- Óxidos disueltos en la matriz. Sr, Zr, Nb, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm;
- Precipitados metálicos: Mo, Tc, Rh, Ru, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te;
- Óxidos precipitados: Ba, Zr, Nb, Mo, (Rb, Cs, Te);
- Gases y otros elementos volátiles: Kr, Xe, Br, I, (Rb, Cs, Te).

Normalmente se supone que tanto el rubidio como el cesio forman sólidos iónicos con oxígeno y otros iones tales como el I^- y el Te^{2-} (Cs_2O , CsI y Cs_2Te). Sin embargo, también pueden liberarse como volátiles o precipitar en burbujas, dependiendo del potencial de oxígeno, de la temperatura local del combustible o del grado de quemado. El mismo efecto puede aplicarse al telurio. El molibdeno puede estar presente como metal o como óxido dependiendo del potencial de oxígeno de la matriz de UO_2 donde se encuentra.

El SIMFUEL simula el estado químico y la microestructura de las tres primeras clases de productos de fisión antes mencionadas (compuestos disueltos en la matriz, precipitados metálicos y de óxidos).

Los estudios en combustibles irradiados proporcionan datos importantes sobre la termodinámica y la química de los productos de fisión a elevados grados de quemado. Sin embargo, los altos costos asociados y las dificultades prácticas limitan este tipo de estudios. Con el SIMFUEL se pueden realizar estudios análogos que contribuyan a la obtención de esos datos. La mayoría de los datos utilizados en los modelos por ordenador, incluso para tiempos altos de irradiación, fueron obtenidos con UO_2 no irradiado o por ajuste empírico a los resultados de los ensayos post-irradiación.

Composición del SIMFUEL

La composición de los productos de fisión en un UO_2 irradiado viene dada por su enriquecimiento inicial y la historia de irradiación. Para calcular el inventario de productos de fisión se utilizó el código ORIGIN (Oak Ridge Isotope Generation and Depletion Code) [51]. De este modo se puede preparar SIMFUEL con composiciones diferentes, una de ellas similar a la de un reactor CANDU (Canadian Deuterium Uranium) con elevado grado de quemado (3%) y otro al de un reactor LWR (6%).

Los once elementos que aparecen en la Tabla 2.3.1 representan los principales productos de fisión, a excepción de los elementos gaseosos o volátiles, y corresponden al 96% de todos los productos sólidos de fisión. En algunos casos los elementos con propiedades análogas están representados como un solo elemento: el lantano representa además al Am y al Cm, mientras que el Nd lo hace para todas las tierras raras a excepción del Ce y del La.

Tabla 2.3.I. Cálculos de ORIGEN y concentraciones medidas por ICP-AES para las dos muestras de SIMFUEL estudiadas [110-111].

Compuesto ^{a)}	Composición global			
	ORIGEN		ICP-AES	
	3 at%	6 at%	3 at%	6 at%
UO ₂	97,68	95,31	-	-
BaCO ₃	0,147	0,311	0,11	0,39
CeO ₂ (Np)	0,285	0,526	0,23	0,53
La ₂ O ₃ (Am, Cm)	0,106	0,194	0,09	0,15
MoO ₃	0,359	0,730	0,28	0,64
SrO	0,072	0,110	0,06	0,12
Y ₂ O ₃	0,041	0,061	0,03	0,07
ZrO ₂	0,339	0,601	0,23	0,58
Rh ₂ O ₃	0,028	0,034	0,02	0,03
PdO	0,149	0,440	0,14	0,37
RuO ₂ (Tc)	0,364	0,764	0,30	0,69
Nd ₂ O ₃ (Pr, Pm, Sm)	0,460	0,912	0,41	0,87

a) Concentraciones incrementadas sobre los cálculos teóricos para tener en cuenta los elementos entre paréntesis

Preparación del SIMFUEL

Para replicar la compleja microestructura presente en un combustible de grado de quemado elevado es necesario conseguir una dispersión uniforme y un equilibrio entre las fases durante el proceso de preparación del SIMFUEL.

Por ello, los constituyentes del SIMFUEL deberán mezclarse homogéneamente a escala submicrométrica, para posteriormente calentarse a una temperatura lo suficientemente elevada como para que se alcancen las tasas de difusión que aseguren la homogeneidad a niveles atómicos.

Hay que reconocer que esto sería la situación ideal ya que, a diferencia de un combustible irradiado real, no aparecen gradientes axiales y radiales de composición debidas al flujo neutrónico y a la redistribución por efecto de la temperatura.

El procedimiento de disolución consistió en la digestión de fragmentos de SIMFUEL sin triturar (típicamente 0,1 g) en HNO₃ concentrado calidad Suprapur (5 ml) al que se le añadieron gotas de HF. El proceso se llevó a cabo en vasos de teflón y en caliente. Asimismo, se hizo un blanco con los mismos reactivos con objeto de restar las posibles impurezas en los analitos a estudiar que pudieran encontrarse en los reactivos.

Pese a la agresividad del ataque químico y aunque al final se añadiera agua regia, se observó un precipitado imposible de disolver por estos medios, por lo que la disolución no fue cuantitativa para todos los elementos presentes en las dos muestras de SIMFUEL. Los elementos que probablemente no quedaron completamente solubilizados fueron los metales más nobles.

Metodología empleada para el análisis de SIMFUEL por ICP-MS

En el análisis por ICP-MS de combustible irradiado real se utilizan técnicas como la dilución isotópica que son de gran utilidad cuando las abundancias isotópicas de los elementos a determinar son desconocidas [105]. En el caso del SIMFUEL este problema no existe teniendo en cuenta que todos los elementos son estables, por lo que sus composiciones isotópicas son fijas y conocidas. Ello permite elegir las masas de los isótopos de los elementos a analizar en ausencia de interferencias isobáricas [18].

Al tratarse de un análisis multielemental se optó por la preparación de soluciones de calibrado con un patrón interno en todas ellas de la misma concentración. El patrón interno elegido fue el indio (masas 113 y 115) ya que se trata de un elemento que se puede considerar prácticamente monoisotópico (95,72% ¹¹⁵In), no se encuentra en ninguna de las muestras ni como impureza, tiene un potencial adecuado de ionización que asegura su casi completa ionización en el plasma, y queda entre los dos intervalos de masas a estudiar (88-105 y 137-145).

Preparación de las soluciones de calibrado

Para preparar las soluciones de calibrado se partió de soluciones patrón de cada uno de los elementos a analizar. Se prepararon cinco soluciones en el intervalo de concentraciones esperadas para cada elemento en cada una de las réplicas de la muestra preparadas a diluciones diferentes. Todas las soluciones de calibrado se prepararon mediante dilución por pesada en HNO₃ Suprapur al 1% a partir de

El procedimiento de disolución consistió en la digestión de fragmentos de SIMFUEL sin triturar (típicamente 0,1 g) en HNO₃ concentrado calidad Suprapur (5 ml) al que se le añadieron gotas de HF. El proceso se llevó a cabo en vasos de teflón y en caliente. Asimismo, se hizo un blanco con los mismos reactivos con objeto de restar las posibles impurezas en los analitos a estudiar que pudieran encontrarse en los reactivos.

Pese a la agresividad del ataque químico y aunque al final se añadiera agua regia, se observó un precipitado imposible de disolver por estos medios, por lo que la disolución no fue cuantitativa para todos los elementos presentes en las dos muestras de SIMFUEL. Los elementos que probablemente no quedaron completamente solubilizados fueron los metales más nobles.

Metodología empleada para el análisis de SIMFUEL por ICP-MS

En el análisis por ICP-MS de combustible irradiado real se utilizan técnicas como la dilución isotópica que son de gran utilidad cuando las abundancias isotópicas de los elementos a determinar son desconocidas [105]. En el caso del SIMFUEL este problema no existe teniendo en cuenta que todos los elementos son estables, por lo que sus composiciones isotópicas son fijas y conocidas. Ello permite elegir las masas de los isótopos de los elementos a analizar en ausencia de interferencias isobáricas [18].

Al tratarse de un análisis multielemental se optó por la preparación de soluciones de calibrado con un patrón interno en todas ellas de la misma concentración. El patrón interno elegido fue el indio (masas 113 y 115) ya que se trata de un elemento que se puede considerar prácticamente monoisotópico (95,72% ¹¹⁵In), no se encuentra en ninguna de las muestras ni como impureza, tiene un potencial adecuado de ionización que asegura su casi completa ionización en el plasma, y queda entre los dos intervalos de masas a estudiar (88-105 y 137-145).

Preparación de las soluciones de calibrado

Para preparar las soluciones de calibrado se partió de soluciones patrón de cada uno de los elementos a analizar. Se prepararon cinco soluciones en el intervalo de concentraciones esperadas para cada elemento en cada una de las réplicas de la muestra preparadas a diluciones diferentes. Todas las soluciones de calibrado se prepararon mediante dilución por pesada en HNO₃ Suprapur al 1% a partir de

patrones comerciales monoelementales de 1000 mg/l (1000 ppm). En la Tabla 2.3.II se muestran las concentraciones de las soluciones patrón preparadas.

Tabla 2.3.II. Concentraciones expresadas en ppm en las soluciones de calibrado.

Elemento	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4	Solución 5
Sr	2,39	1,16	0,60	0,30	0,00
Y	1,18	0,57	0,29	0,15	0,00
Zr	10,03	4,88	2,51	1,26	0,00
Mo	10,30	5,00	2,58	1,30	0,00
Ru	12,25	5,95	3,06	1,54	0,00
Rh	0,56	0,27	0,14	0,07	0,00
Pd	8,10	3,94	2,03	1,02	0,00
Ba	5,58	2,71	1,39	0,70	0,00
La	3,19	1,55	0,80	0,40	0,00
Ce	9,93	4,82	2,48	1,25	0,00
Nd	16,52	8,02	4,14	2,08	0,00
In (I.S.)	0,99	0,99	1,00	1,00	1,01

Preparación de las muestras

Las dos muestras disueltas se diluyeron en agua. A partir de esa dilución, y para el análisis por ICP-MS, se prepararon las soluciones problema (tres réplicas para cada una) con diferentes factores de dilución. Al igual que con las soluciones de calibrado y con objeto de minimizar errores, todas las diluciones se realizaron por pesada. En la Tabla 2.3.III se muestran los factores de dilución de cada una de las réplicas. Todas las muestras contenían 1 ppm de In (patrón interno).

Tabla 2.3.III. Factores de dilución

Factor de dilución	Simfue 3%	Simfue 6%
F ₁	421,2	501,6
F ₂	851,4	1008,2
F ₃	1589	1840

patrones comerciales monoelementales de 1000 mg/l (1000 ppm). En la Tabla 2.3.II se muestran las concentraciones de las soluciones patrón preparadas.

Tabla 2.3.II. Concentraciones expresadas en ppm en las soluciones de calibrado.

Elemento	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4	Solución 5
Sr	2,39	1,16	0,60	0,30	0,00
Y	1,18	0,57	0,29	0,15	0,00
Zr	10,03	4,88	2,51	1,26	0,00
Mo	10,30	5,00	2,58	1,30	0,00
Ru	12,25	5,95	3,06	1,54	0,00
Rh	0,56	0,27	0,14	0,07	0,00
Pd	8,10	3,94	2,03	1,02	0,00
Ba	5,58	2,71	1,39	0,70	0,00
La	3,19	1,55	0,80	0,40	0,00
Ce	9,93	4,82	2,48	1,25	0,00
Nd	16,52	8,02	4,14	2,08	0,00
In (I.S.)	0,99	0,99	1,00	1,00	1,01

Preparación de las muestras

Las dos muestras disueltas se diluyeron en agua. A partir de esa dilución, y para el análisis por ICP-MS, se prepararon las soluciones problema (tres réplicas para cada una) con diferentes factores de dilución. Al igual que con las soluciones de calibrado y con objeto de minimizar errores, todas las diluciones se realizaron por pesada. En la Tabla 2.3.III se muestran los factores de dilución de cada una de las réplicas. Todas las muestras contenían 1 ppm de In (patrón interno).

Tabla 2.3.III. Factores de dilución

Factor de dilución	Simfuel 3%	Simfuel 6%
F ₁	421,2	501,6
F ₂	851,4	1008,2
F ₃	1589	1840

calibrado en la que se representa el valor de la relación entre la concentración del elemento y la del patrón interno en función de la relación entre las intensidades medidas de ambos

$$R = a + b [c(M)/c(In)] \quad (2.3.1)$$

siendo R la relación entre las intensidades medidas para el metal y el ^{115}In .

A partir de estas rectas de calibrado y conociendo la concentración de In en cada muestra y el factor de dilución considerado, se puede obtener el valor de la concentración de cada elemento en el sólido una vez restado el blanco

$$c(M)_{\text{sólido}} = F_{\text{dilución}} \cdot c(M)_{\text{solución}} \quad (2.3.2)$$

obteniéndose el valor de la concentración del metal en solución a partir de la expresión (2.3.1),

$$c(M)_{\text{solución}} = c(In)_{\text{solución}} \cdot (R - a) / b \quad (2.3.3)$$

Del mismo modo se procede para calcular las concentraciones de cada elemento en el blanco. El valor final será la media de los valores obtenidos para cada disolución problema.

Resultados

En las Tablas 2.3.IV y 2.3.V se muestran las concentraciones obtenidas en cada una de las muestras de SIMFUEL tomando como base, para la determinación de cada elemento, los isótopos libres de interferencias isobáricas. Obviamente en los elementos monoisotópicos, Y, Rh y La (que puede considerarse como tal) y en los que sólo hay un isótopo libre de interferencias, sólo hubo la posibilidad de tomar uno de sus isótopos.

De las Tablas puede deducirse que no se aprecia gran desviación en las medidas, lo que unido a la exactitud del método indica que mediante esta técnica se

obtiene una estimación muy aproximada de la composición de las dos muestras de SIMFUEL disuelto.

Tabla 2.3.IV. Concentraciones (en ppm) de los elementos presentes en el SIMFUEL 3% at.

Elemento	Isótopo considerado	Concentraciones en ppm				DER (%)
		M1	M2	M3	Valor medio	
Estroncio	⁸⁶ Sr	1874	1734	1693	1767	3,8
	⁸⁸ Sr	1870	1759	1722		
Ytrio	⁸⁹ Y	414	393	390	399	3,2
Circonio	⁹⁰ Zr	3012	2891	2831	2903	2,8
	⁹¹ Zr	2899	2895	2802		
Molibdeno	⁹⁵ Mo	1119	1103	988	1062	5,8
	⁹⁷ Mo	1089	1094	978		
Rutenio	⁹⁹ Ru	800	836	741	827	6,4
	¹⁰¹ Ru	842	899	848		
Rodio	¹⁰³ Rh	112	115	109	112	2,7
Paladio	¹⁰⁸ Pd	601	622	599	606	2,9
	¹¹⁰ Pd	604	630	580		
Bario	¹³⁷ Ba	875	924	941	926	2,8
	¹³⁸ Ba	931	947	940		
Lantano	¹³⁹ La	979	1003	986	989	1,2
Cerio	¹⁴⁰ Ce	2579	2661	2548	2596	2,2
Neodimio	¹⁴⁴ Nd	3411	3561	3439	3496	2,4
	¹⁴⁶ Nd	3417	3617	3534		

En ambos casos se deduce que para la determinación de las concentraciones apenas se observan errores dependiendo del isótopo considerado. En general, y para el análisis de este tipo de muestras, lo más apropiado es minimizar el número de isótopos a medir, disminuyendo de este modo el tiempo de medida. Por ello, generalmente se consideran los isótopos más abundantes de cada elemento siempre que ello sea posible.

Además es muy importante evitar también posibles interferencias isobáricas debidas a iones poliatómicos. Elementos como el ytrio producen a masa 105 la especie YO⁺ que podría interferir, si se forma en gran proporción, con el ¹⁰⁵Pd.

Tabla 2.3.V. Concentraciones (en ppm) de los elementos presentes en el SIMFUEL 6% at.

Elemento	Isótopo considerado	Concentraciones en ppm				DER (%)
		M1	M2	M3	Valor medio	
Estroncio	⁸⁶ Sr	3263	2993	3023		
	⁸⁸ Sr	3271	3047	3153	3125	3,9
Ytrio	⁸⁹ Y	565	497	507	523	7,0
Circonio	⁹⁰ Zr	5497	4953	5007		
	⁹¹ Zr	5483	4857	5083	5146	5,3
Molibdeno	⁹⁵ Mo	2172	2103	2147		
	⁹⁷ Mo	2199	2100	2136	2143	1,8
Rutenio	⁹⁹ Ru	1025	943	977		
	¹⁰¹ Ru	1019	976	1091	1005	5,1
Rodio	¹⁰³ Rh	99	98	99	99	0,7
Paladio	¹⁰⁸ Pd	2681	2523	2620		
	¹¹⁰ Pd	2630	2566	2626	2608	2,1
Bario	¹³⁷ Ba	2018	1965	1929		
	¹³⁸ Ba	2070	2034	1967	1997	2,6
Lantano	¹³⁹ La	2203	2100	2130	2144	2,5
Cerio	¹⁴⁰ Ce	4785	4770	4542	4700	2,9
Neodimio	¹⁴⁴ Nd	7541	7295	6764		
	¹⁴⁶ Nd	7458	7408	6961	7238	4,2

Comparación con datos teóricos

En las Tablas 2.3.VI y 2.3.VII se recogen los datos obtenidos por ICP-MS conjuntamente con los aportados por el fabricante del SIMFUEL (AECL Research Canadá). Para poder valorar los mismos, se han recalculado los valores aportados en la Tabla 2.3.I y se han pasado a ppm de metal en el sólido, que es lo que se ha podido determinar por medio de ICP-MS. Entre las series de valores se aprecian diferencias significativas que son debidas, probablemente, a efectos diferentes.

Por una parte se aprecia una concentración de estroncio en las dos muestras mucho más elevada a las aportadas por el fabricante [110-112]. Este hecho no se puede achacar a un error en las diluciones ni en las medidas. Podría haberse

producido una contaminación de estroncio a través de los ácidos utilizados para la disolución completa del SIMFUEL. Sin embargo, por la extrema calidad de los reactivos, siempre calidad Suprapur, hizo que en los blancos no se detectara Sr por lo que parece más que improbable que esta sea la razón de las diferencias apreciadas, y que probablemente se trate de un error de preparación de este lote de SIMFUEL.

Tabla 2.3.VI. Comparación entre las concentraciones (en ppm en el sólido) aportadas por el fabricante y las medidas por ICP-MS en el SIMFUEL 3% at.

Elemento	ORIGEN	ICP-AES	ICP-MS
Estroncio	609	507	1767
Ytrio	322	236	399
Circonio	2510	1703	2904
Molibdeno	2393	1866	1062
Rutenio	2765	2279	828
Rodio	226	162	112
Paladio	1295	1217	606
Bario	1023	765	926
Lantano	904	767	989
Cerio	2320	1872	2596
Neodimio	3944	3515	3497

Como puede deducirse de estas dos últimas Tablas se observan diferencias apreciables en las concentraciones de los denominados metales nobles (Ru, Rh y Pd) y seminobles como el molibdeno. Este hecho es debido a que durante el proceso de digestión ácida de las muestras de SIMFUEL no se produjo una disolución cualitativa de estos elementos. De hecho siempre se obtuvieron disoluciones ácidas en las que siempre aparecía un precipitado imposible de disolver incluso mediante ataques más agresivos, como por ejemplo agua regia.

Pese a la notable diferencia observada puede haberse producido un error en la fabricación, como cabe deducir de lo observado en el caso del estroncio. También se han encontrado en otros análisis realizados por ICP-AES e ICP-MS diferencias notables entre los valores de las especificaciones del fabricante y la determinación cuantitativa mediante las técnicas citadas en análisis de este tipo de materiales [121].

Tabla 2.3.VII. Comparación entre las concentraciones (en ppm en el sólido) aportadas por el fabricante y las medidas por ICP-MS en el SIMFUEL 6% at.

Elemento	ORIGEN	ICP-AES	ICP-MS
Estroncio	930	1015	3125
Ytrio	480	551	523
Circonio	4449	4394	5147
Molibdeno	4866	4266	2143
Rutenio	5803	5241	1005
Rodio	275	242	99
Paladio	3825	3216	2608
Bario	2164	2714	1997
Lantano	1654	1279	2144
Cerio	4282	4315	4700
Neodimio	7819	7459	7238

Las muestras de SIMFUEL se sometieron también al análisis cuantitativo por GD-MS, encontrándose los resultados que se muestran en la Tabla 2.3.VIII [122]. Como se puede observar, se encuentran muy buenas correlaciones entre las muestras analizadas mediante GD-MS (vía seca) e ICP-MS en elementos como el Sr, Y, Mo, y Nd.

Tabla 2.3.VIII. Resultados GD-MS (concentraciones en ppm excepto para el uranio) [122]

Elemento	SIMFUEL 3%	SIMFUEL 6%
Estroncio	1703	2872
Ytrio	394	543
Circonio	4291	8210
Molibdeno	1273	2591
Rutenio	1897	4448
Rodio	275	339
Paladio	576	912
Bario	1520	2021
Lantano	1434	3063
Cerio	4929	8790
Neodimio	3974	7650
Uranio (%)	97,76	97,86

No ocurre lo mismo con el resto de los elementos analizados, especialmente en el caso de los más nobles que, como se mencionó anteriormente pudieron no haberse disuelto cuantitativamente para su análisis. Para los estudios posteriores utilizaremos los datos experimentales obtenidos para Ce y Nd en la cuantificación de combustibles nucleares irradiados.

De cualquier forma, la utilización del SIMFUEL para este tipo de aplicación se hace fundamental para corregir efectos como el error por discriminación de masas, para la optimización de la condiciones idóneas de medida, etc.

2.3.2. Combustibles comerciales tipo LWR (muestras B2 y B4)

Las muestras B2 y B4 son los nombres asignados dos combustibles tipo PWR comercial con diferentes grados de quemado. Las secciones estudiadas de estos combustibles provenían, al igual que el resto de los combustibles analizados, de estudios metalográficos sobre esta muestra realizados en el Instituto de Elementos Transuránicos.

B4 fue la primera muestra de combustible gastado estudiada por LA-ICP-MS por lo que se hizo un análisis más extenso del mismo que para el resto de las muestras que posteriormente se describirán. En este caso, al estar disponibles diferentes datos sobre la historia de irradiación, fue posible obtener mediante KORIGEN el inventario de núclidos presentes en el mismo [17,123,124].

En las Tablas 2.3.IX y 2.3.X se recogen los parámetros de diseño de las pastillas de los elementos combustibles así como sus datos de irradiación [59]. Como puede deducirse a partir de los parámetros de diseño, se trata de un combustible comercial típico de UO_2 , como los que habitualmente se cargan en los reactores nucleares tipo PWR para la producción de energía eléctrica. La particularidad más importante, en el caso de B4, es el elevado grado de quemado alcanzado (53100 MWd/tU).

Tabla 2.3.IX. Parámetros de diseño de las pastilla de los combustibles B2 y B4

Densidad de la pastilla (% DT)	94,3
Tamaño de grano (μm)	6,5
Enriquecimiento inicial (% ^{235}U)	3,19
Estequiometría (O/U)	2,00
Diámetro de la pastilla (mm)	9,11
Gas de relleno	He (2:21)
Material de la vaina	Zircaloy-4
Espesor de la vaina	0,65 min.

Tabla 2.3.X. Datos de irradiación de los combustibles B2 y B4

Datos de irradiación		B2	B4
Potencia media por ciclo kWm ⁻¹	1. Ciclo	34,0	29,4
	2. Ciclo	27,4	29,3
	3. Ciclo	-	24,4
	4. Ciclo	-	20,2
Grado de quemado (GWd/TU)		31,5	53,1
Periodo de irradiación (FTP)		294	312

Por otro lado, de la muestra B2 lado también se disponen, además de los datos teóricos proporcionados por KORIGEN, datos de composición isotópica de uranio y plutonio determinados por ID-TIMS (dilución isotópica por espectrometría de masas de ionización térmica). Estos son los datos experimentales más precisos que se pueden obtener para estos dos elementos [65,69].

Tabla 2.3.XI. Contenido de uranio y plutonio en el combustible B2 (mg/g) determinados por ID-MS

Isótopo	mg/g
²³³ U	0,000
²³⁴ U	0,078
²³⁵ U	7,437
²³⁶ U	3,386
²³⁸ U	819,715
U-Total	830,648
²³⁸ Pu	0,102
²³⁹ Pu	4,296
²⁴⁰ Pu	1,908
²⁴¹ Pu	0,635
²⁴² Pu	0,417
Pu-Total	7,358

Sin embargo, hay que señalar que las abundancias de cada isótopo corresponde a un valor global de toda la pastilla. Como se estudiará más adelante,

existen, en algunos casos para los actínidos fuertes gradientes de concentración a lo largo del diámetro de la pastilla, por lo que la comparación de estos datos, y en general, del resto de los valores disponibles debe de hacerse de un modo muy especial. En la Tabla 2.3.XI se muestran los datos de B2 obtenidos por ID-MS [7].

En el caso del B4, aparte de datos teóricos de KORIGEN [123-124], apenas se han encontrado datos experimentales de concentraciones o abundancias isotópicas [125]. Únicamente se tienen datos de ensayos de lixiviación de esta muestra, que si bien son muy limitados a efectos comparativos, sí proporcionan algunas relaciones isotópicas de gran interés, sobre todo las relaciones entre los isótopos de uranio.

Tabla 2.3.XII. Concentraciones (en ppb) de diferentes isótopos de uranio en ensayos de lixiviación del combustible B4

Isótopos / Ensayo	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁶ U	²³⁸ U
Ensayo a-1	0.65	7.85	11.39	2207
Ensayo a-2	0.63	8.75	12.21	2369
Ensayo a-3	0.68	9.16	13.9	2601
Ensayo a-4	0.7	12.09	16.8	3020
Ensayo a-5	0.6	12.52	22.05	3099
Ensayo c-1	0.57	8.76	13.67	2771
Ensayo c-2	0.68	10.45	16.72	3273
Ensayo c-3	0.68	11.41	18.04	3560
Ensayo c-4	0.65	13.54	20.47	3999
Ensayo c-5	0.55	13.88	20.9	4079
Ensayo d-1	0.32	7.31	11.58	2192
Ensayo d-2	0.4	9.99	16.09	2782
Ensayo d-3	0.35	11.45	17.14	3200
Ensayo d-4	0.4	13.04	19.78	3632
Ensayo d-5	0.35	13.46	20.52	3733

En la Tabla 2.3.XII se muestran los valores medidos y medios de los diferentes isótopos de uranio lixiviados en agua destilada medidos en un equipo ELAN 5000 instalado en el Instituto de Elementos Transuránicos de Karlsruhe [126-127].

A partir de estos datos experimentales se puede calcular la abundancia de cada isótopo en el uranio irradiado. En la Tabla 2.3.XIII se muestran los porcentajes en peso de cada uno de los isótopos así como el error experimental asociado a las medidas.

Tabla 2.3.XIII. Composición en porcentaje atómico y en gramos por tonelada de ^{238}U del uranio en el combustible irradiado B4 a partir de los resultados obtenidos en ensayos de lixiviación del mismo [126-127]

Isótopo	Porcentaje en peso	Desviación estándar relativa (%) (N=15)	Gramos por Tm de ^{238}U
^{234}U	0,018	33,7	183
^{235}U	0,349	7,3	3524
^{236}U	0,535	9,6	5403
^{238}U	99,097	0,07	1E6

Pese a la elevada desviación de los datos experimentales, éstos son de gran validez para comparar con los datos experimentales obtenidos en este mismo combustible por LA-ICP-MS. No obstante, el error experimental entra dentro del error aceptable para un análisis semicuantitativo que es el que se puede realizar directamente por medio de esta técnica. Además, al haberse obtenido estos datos con otro equipo más avanzado que el utilizado para la realización de esta Tesis los resultados son muy interesantes para validar la técnica.

2.3.3. Combustibles experimentales tipo HWR

Otro de los tipos de combustible irradiado estudiado mediante LA-ICP-MS lo constituyeron dos muestras de combustibles experimentales irradiados en un reactor de agua pesada.

Las figuras 2.3.1 y 2.3.2 muestran las macrografías de las dos muestras, respectivamente, una vez realizado su estudio mediante LA-ICP-MS. En las figuras se pueden observar los puntos, zonas vaporizadas por acción del láser, donde se analizó la muestra.

Ambas pastillas tienen un diámetro de alrededor de 12,0 mm. Haciendo un cálculo aproximado se puede deducir de la figura que cada impacto del láser sobre la muestra tiene un diámetro aproximado algo inferior a 0,5 mm. Es evidente que la resolución lateral que esta técnica ofrece es, en esta aplicación, inferior a la que proporciona la microsonda electrónica [54], pero es más que suficiente para el tipo de estudios que se pretende realizar.

De la muestra H1 apenas se tiene información salvo la que se desprende de algunos informes técnicos y publicaciones relativas a la aplicación de ICP-MS al estudio de disoluciones de este combustible irradiado [91,104]. A partir de esta bibliografía, se pueden comparar datos teóricos obtenidos tras la disolución de la muestra, con los aquí obtenidos por vía seca.

Este combustible irradiado en un reactor de agua pesada, contenía un 1,4% de ^{235}U , es decir tenía un enriquecimiento superior al natural que es el suficiente para que se alcance, en este tipo de reactores la criticidad [20-21]. Sin embargo, el uso de este combustible fue absolutamente experimental cargándose en el reactor como blanco (target) para evaluar su comportamiento hasta grados de quemado tan elevados como el alcanzado (más de 75 200 MWd/TU).

De esta manera, debido a sus condiciones de irradiación, se observan hechos muy interesantes que se abordarán con detalle más adelante. Entre éstos, se encuentran efectos como la completa desaparición del ^{235}U debido a la tasa elevada de fisión, abundancias de los isótopos de plutonio muy diferentes de la que normalmente se encuentran, etc.

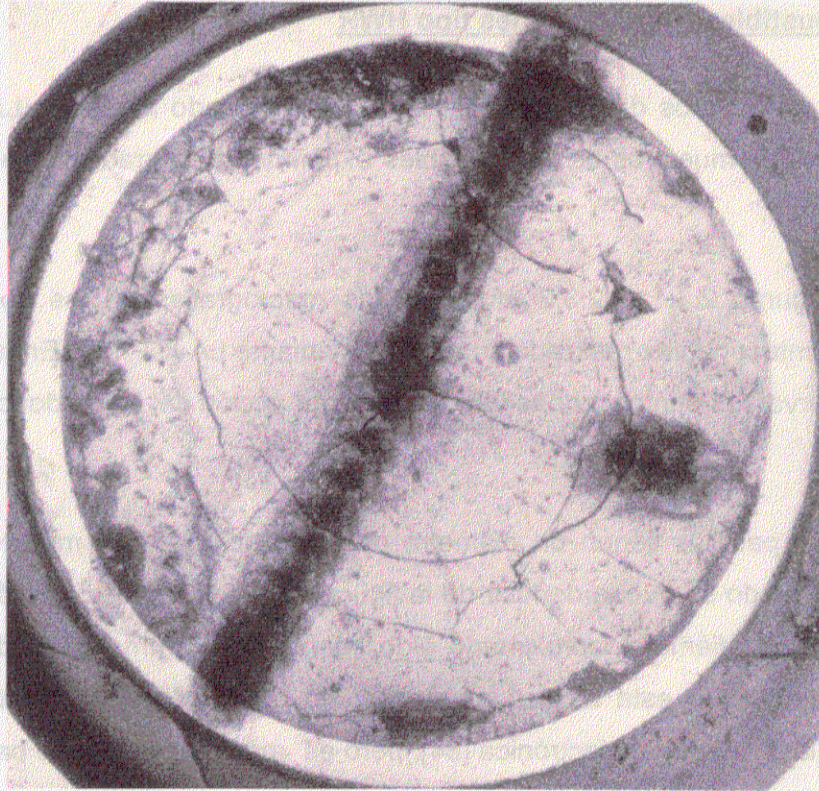


Figura 2.3.1. Macrografía de la muestra H1 tras su estudio por LA-ICP-MS

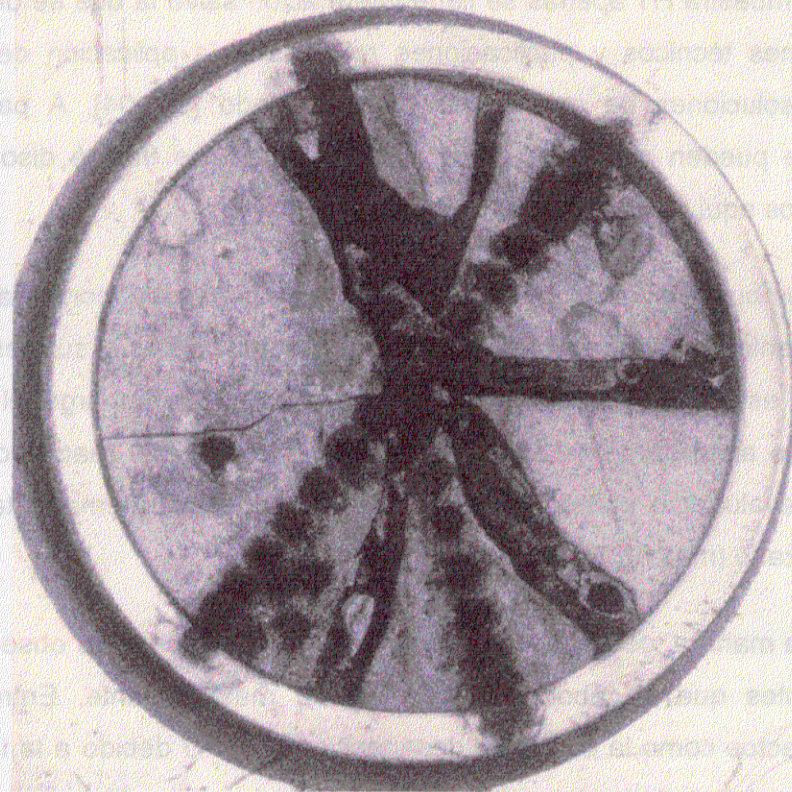


Figura 2.3.1. Macrografía de la muestra H2 tras su estudio por LA-ICP-MS

En cuanto a la otra muestra de combustible tipo agua pesada, el denominado H2, poca información se tiene al respecto. Se conoce que fue irradiado en un reactor tipo HBWR (reactor de agua pesada a ebullición) y su quemado fue del 4,3%. Como se verá más adelante, este combustible no presenta peculiaridades significativas.

2.3.4 Combustibles experimentales tipo FBR

Para completar la gama de combustibles irradiados estudiados mediante la aplicación de esta técnica se incluyeron, para su estudio, dos combustibles experimentales irradiados en un reactor rápido.

El primero de ellos, cuya macrografía de muestra en la figura 2.3.3, fue un combustible en el que se habían incluido, para su transmutación dos actínidos minoritarios procedentes del reprocesado del combustible gastado, el ^{237}Np y el ^{241}Am , con vistas a su eliminación como residuos de alta actividad [128-131]. Esta muestra pertenecía a una serie de cuatro blancos o "targets" irradiados en el reactor rápido PHENIX de Marcoule que contenían cantidades diversas de estos dos isótopos.

Esta muestra corresponde a una sección de un pastilla que contenía antes de la irradiación 20% de neptunio y 20% de americio en una matriz de óxido de uranio. Las características de diseño así como de su irradiación, se resumen en la Tabla 2.3 XIV. [131].

Su irradiación y posterior estudio de postirradiación entra dentro de un amplio programa sobre la transmutación, en el que se pretende estudiar cómo se comportan combustibles que contienen actínidos minoritarios frente al flujo neutrónico en un reactor rápido.

Esta muestra tiene un grado de quemado del 4,1% at y ha sido estudiada tanto desde el punto de vista dosimétrico, como mediante microsonda electrónica [129-131]. El diámetro de las pastillas es inferior a las de los combustibles anteriormente estudiados (en este caso 5,43 mm) y la vaina es de acero inoxidable en lugar de Zircaloy.

Tabla 2.3. XIV. Características de diseño y de irradiación del espécimen F1

Parámetro de diseño	
Diámetro de la pastilla (mm)	5,43
Densidad de la pastilla (% TD)	96,0
U/M	0,596 (U natural)
$^{237}\text{Np}/\text{M}$	0,212
$^{241}\text{Am}/\text{M}$	0,192
O/M	1,927
Gas de relleno	He
Espesor del huelgo	0,22
Material de la vaina	Acero inoxidable DIN 1.4970
Espesor de la vaina (mm)	0,45
Características de irradiación	
Composición nominal	$(\text{U}_{0,6}\text{Np}_{0,2}\text{Am}_{0,2})$
Grado de quemado (%FIMA) ^a	4,1
Transf. de calor (kWm^{-1}) ^b	17,4; 27,3

^a Calculado con KORIGEN a partir de la concentración de ^{148}Nd obtenida por ID-MS

^b Al inicio y al final de la irradiación. Datos obtenidos a partir de cálculos neutrónicos del reactor

En la figura 2.3.4 se muestra la macrografía del otro combustible irradiado en un reactor rápido. Esta muestra era un combustible tipo nitruro con un grado de quemado elevado (7% at). Este tipo de combustible se ha estudiado dentro de un proyecto denominado "Optimización de combustibles densos" que se inició en 1985 con un programa para fabricar, analizar y optimizar nitruros mixtos "puros", es decir, combustibles con 500 ppm como máximo de carbono y oxígeno, para su irradiación en reactores rápidos hasta grados de quemado elevados [132-133].

Debido al elevado grado de quemado que se proyectó alcanzar (hasta el 15 % at) la densidad del combustible debería ser baja, entre el 80 y el 85% de la densidad teórica, siendo la estructura del combustible en las varillas suficientemente estable.

Los datos proporcionados por LA-ICP-MS son bastante cualitativos debido a que la estructura y matriz de este combustible es muy diferente a la que normalmente se estudia, que suele ser tipo UO_2 . De cualquier forma se ha aplicado la técnica del mismo modo y con los mismos fines que en el resto de los materiales estudiados.

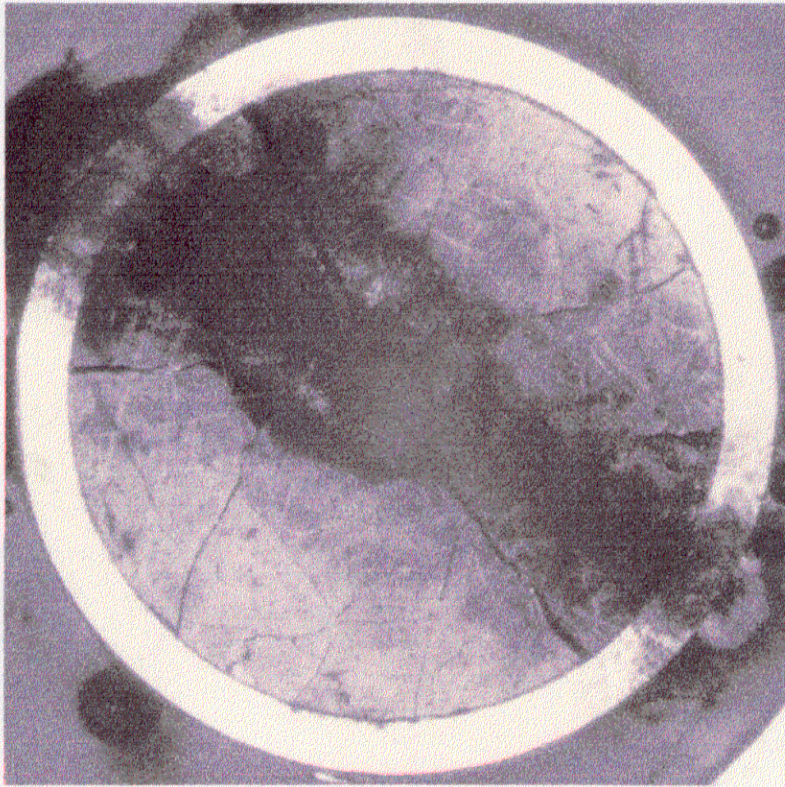


Figura 2.3.3. Macrografía de la muestra F1 tras su estudio por LA-ICP-MS

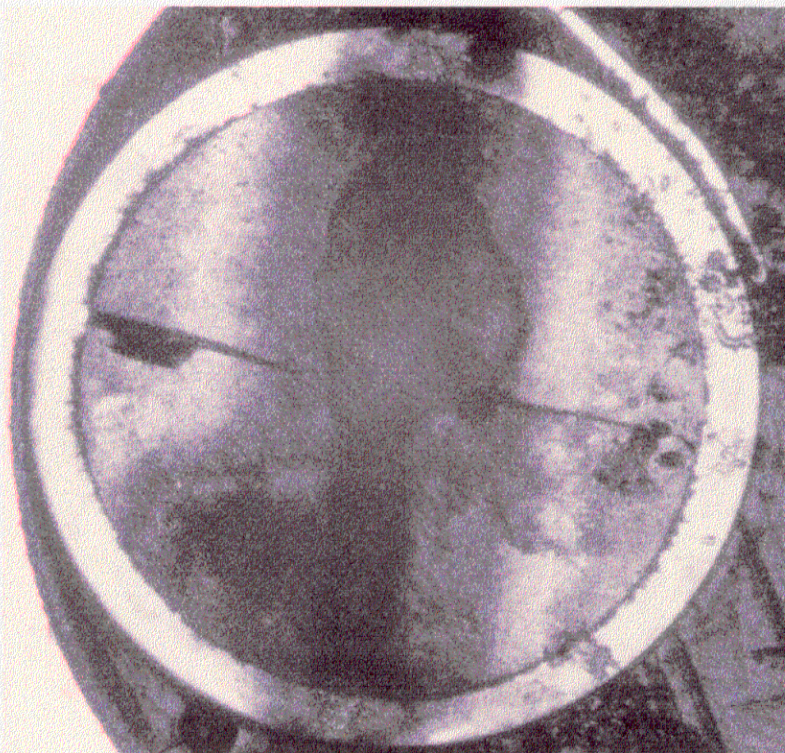


Figura 2.3.4. Macrografía de la muestra F2 tras su estudio por LA-ICP-MS

2.4 MÉTODOS

2.4.1 Análisis cualitativo. Interferencias

La aplicación más inmediata de LA-ICP-MS es el rápido análisis cualitativo que esta técnica puede proporcionar de un modo rápido y fiable. En efecto, una muestra sin apenas preparación puede estudiarse rápidamente haciendo incidir el láser sobre una zona determinada y haciendo pasar el aerosol formado por la muestra arrancada por la acción del láser y el argón, gas portador, hacia un espectrómetro de masas con fuente ICP.

La información que el espectrómetro de masas proporciona consiste en una señal o intensidad (en iones/s contados por un detector) para cada valor de la relación o relaciones masa/carga (m/z) seleccionada. La medida puede realizarse operando a alta o baja resolución, dependiendo del tipo de información que se pretenda obtener. De cualquier modo, para la aplicaciones pretendidas de esta técnica en este tipo de materiales, la operación a baja resolución (un punto por pico) es suficiente, y proporciona información cualitativa muy fiable en pocos segundos. Además, la operación a alta resolución no es capaz de resolver, en espectrómetros de masas con cuadrupolo, interferencias isobáricas, por lo que su utilización en la caracterización de este tipo de materiales mediante esta técnica apenas tiene aplicación práctica.

La aplicación de una fuente láser como método de toma de muestra para su introducción en un espectrómetro de masas con fuente ICP, presenta, además de la posibilidad de caracterización química de sólidos, la ventaja añadida de evitar algunas interferencias debidas a la matriz de ácido nítrico al 1% con la que se introduce la muestra por vía húmeda. De este modo se evita, en gran parte, la formación de iones poliatómicos como N, Cl y, en general, con elementos que siempre suelen estar presentes en matrices líquidas.

Por tanto, en los intervalos masas entre los que se encuentran los elementos presentes en los combustibles irradiados (productos de fisión y actínidos) las interferencias van a ser debidas, fundamentalmente, a isótopos isóbaros, es decir, misma masa pero diferente número atómico. Apenas se van a producir iones poliatómicos que produzcan interferencias, salvo algún ión tipo MO^+ en el caso de bario o tierras raras, por lo que su interferencia se producirá 16 unidades de masa

más adelante, justo en el rango de productos pesados de fisión de menor rendimiento de fisión (masas 154 en adelante).

En la Tabla 2.4.I se resumen las posibles interferencias isobáricas que se pueden encontrar entre los productos de fisión en un combustible nuclear irradiado.

Tabla 2.4.I. Isótopos de los productos de fisión presentes en combustibles irradiados y sus posibles interferencias en medidas de LA-ICP-MS.

Masa	Producto principal de fisión ^a (vida media)	Isótopo producido por desintegración beta	Isótopo producido por captura neutrónica ^c ó producto de fisión	Masa	Producto principal de fisión ^a (vida media)	Isótopo producido por desintegración beta	Isótopo producido por captura neutrónica ^c ó producto de fisión
83	Kr	-	-	128	Te	-	-
84	Kr	-	-	129	I(1,57E7a)	Xe ^b	Xe(6,2)
85	Kr(10,76a)	Rb	-	130	Te	-	-
86	Kr	-	Sr(0,050)	131	Xe	-	Xe(18)
87	Rb	-	-	132	Xe	-	-
88	Sr	-	-	133	Cs	-	-
89	Y	-	-	134	Xe	-	Cs(2,06a)Ba(2,5)
90	Sr(28,5)	Zr	Zr(0,001)	135	Cs(2E6a)	Ba ^b	-
91	Zr	-	-	136	Xe	-	Ba(8,7)
92	Zr	-	-	137	Cs(30,17a)	Ba	-
93	Zr(1,5E6a)	Nb ^b	-	138	Ba	-	-
94	Zr	-	-	139	La	-	-
95	Mo	-	-	140	Ce	-	-
96	Zr	-	Mo(14,5)	141	Pr	-	-
97	Mo	-	-	142	Ce	-	Nd(3,9)
98	Mo	-	-	143	Nd	-	-
99	Tc(2,1E5a)	Ru ^b	-	144	Ce(285d)	Nd	Nd(325)
100	Mo	-	Ru(19)	145	Nd	-	-
101	Ru	-	-	146	Nd	-	-
102	Ru	-	-	147	Pm(2,62a)	Sm	-
103	Rh	-	-	148	Nd	-	Sm(85)
104	Ru	-	Pd(11)	149	Sm	-	-
105	Pd	-	-	150	Nd	-	Sm(41000)
106	Ru(368d)	Pd	Pd(14)	151	Sm(93a)	Eu	-
107	Pd(6,5E6a)	Ag ^b	-	152	Sm	-	-
108	Pd	-	-	153	Eu	-	-
109	Ag	-	-	154	Sm	-	Eu(8,8a)Gd(390)
110	Pd	-	Cd(4,5)	155	Eu(4,96a)	Gd	-
111	Cd	-	-	156	Gd	-	-
112	Cd	-	-	157	Gd	-	-
113	Cd	-	-	158	Gd	-	-
114	Cd	-	-	159	Tb	-	-
127	I	-	-	160	Gd	-	Dy(25,5)

a Producto final de cada cadena de fisión de vida media mayor o igual de 285 días (¹⁴⁴Ce)

b Valor despreciable para las medidas de LA-ICP-MS

c Se indica entre paréntesis la sección eficaz de captura para neutrones térmicos en barns del núcleo que por captura origina la interferencia. También se indican, si se forman, los núclidos primarios.

De la Tabla 2.4.I se deduce que la gran mayoría de los isótopos de los productos de fisión están libres de interferencias isobáricas significativas, sobre todo en el caso de los productos de fisión más ligeros, salvo en el caso de que se estudien zonas de la muestra muy cercanas a la vaina, en las cuales, si ésta última está fabricada de Zircaloy, presentará serias interferencias entre los isótopos estables de circonio presentes en la vaina y algunos productos de fisión, (^{90}Sr , circonio de fisión, etc.).

En el intervalo de masas de los productos pesados de fisión destacan, a efectos prácticos, dos interferencias. Una es debida al decaimiento de un isótopo, el ^{137}Cs en ^{137}Ba , con lo que no se puede discernir qué fracción de la intensidad medida a esa masa corresponde a cada uno de esos elementos, sobre todo a tiempos de enfriamiento normales (más de 10 años).

Más importancia tiene la interferencia observada a masa 148, en la que se detecta un mezcla de ^{148}Nd y ^{148}Sm procedente de una reacción por captura neutrónica. Uno de los métodos de cálculo del grado de quemado se basa en la determinación del ^{148}Nd debido a que el rendimiento de fisión del ^{235}U y del ^{239}Pu es igual a esa masa. Por ello, para esta determinación sería necesaria una separación química, por lo que esta técnica no se puede aplicar a la determinación del grado de quemado por ese método.

En el caso de los actínidos también se observan interferencias de este tipo, como es el caso de la encontrada a masa 241 (^{241}Pu y el producto de su desintegración el ^{241}Am). Esta interferencia es debida al corto periodo de semidesintegración de este isótopo fisible de plutonio (14,4 años)[18]. Sin embargo, a efectos prácticos es razonable suponer que, en la descarga del combustible la fracción de ^{241}Am a este número de masa es despreciable. Además, como ambos elementos, plutonio y americio, se ionizan en el plasma prácticamente al 100%, la medida de esa masa, independientemente del tiempo de enfriamiento, da una magnitud, con bastante exactitud, de la producción de este isótopo de plutonio durante el periodo de operación del combustible en el reactor.

Pese a que todos los isótopos de los actínidos son radiactivos, la gran mayoría lo son de elevada vida media y además producen partículas alfa, por lo que apenas se producen más interferencias de este tipo.

Aparecen, sin embargo, otros problemas asociados a que la matriz del combustible irradiado es, en más de un 85% en peso, ^{238}U . Este hecho impide la determinación de este isótopo salvo por métodos indirectos (medida del $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$) y la determinación del ^{238}Pu . Esto significa que no se pueden medir todos los isótopos de plutonio presentes en el reactor ya que la medida de este último es sólo posible tras su separación del uranio por métodos químicos. De cualquier modo, este isótopo representa un fracción muy pequeña del plutonio total (inferior en la mayoría de los casos al 2%), por lo que la aplicación de esta técnica es válida para la determinación de la composición isotópica del plutonio en un combustible nuclear irradiado.

Aparece un problema añadido, además del anteriormente reseñado, a la existencia de una matriz de ^{238}U . En la figura 2.4.1 se muestra el espectro de masas, en el intervalo de los actínidos de una muestra de SIMFUEL. Esta muestra consta de uranio natural, es decir, están presentes en ella sólo tres isótopos, ^{234}U , ^{235}U y ^{238}U . Obviando este último, que, como antes se ha señalado, no se puede medir en las condiciones de operación del equipo, sólo deben ser detectados dos isótopos.

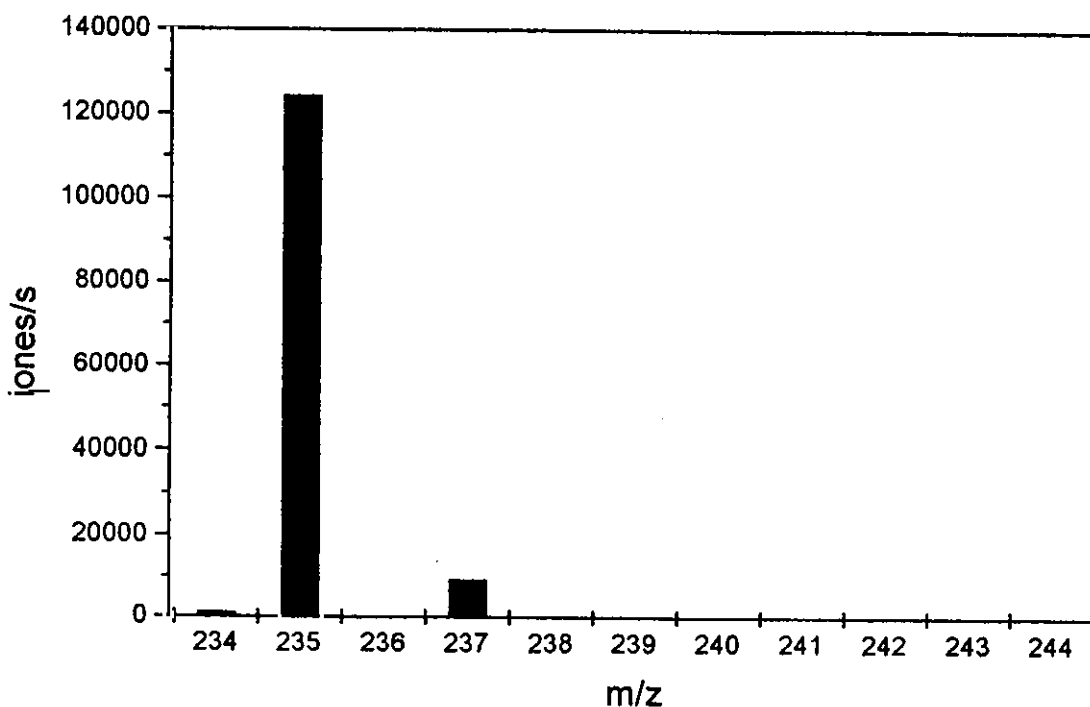


Figura 2.4.1. espectro de masas de los actínidos en una muestra de SIMFUEL.

Sin embargo, de la figura 2.4.1 se deduce que aparecen picos a masas diferentes de las esperadas. En los casos de 236 y 239, esta última apenas detectable, esas señales son despreciables para el tipo de estudios que se pretende realizar. No ocurre lo mismo en el caso de la relación m/z 237. Parte de la cola del hipotético pico a masa 238 se incluye en esta masa, correspondiente a ^{237}Np , isótopo no presente en la muestra de SIMFUEL. Este hecho significa que parte del pico de ^{237}Np que aparecerá en combustibles irradiados corresponderá a parte del pico no medido del ^{238}U con lo que la medida de este isótopo siempre presentará un error sistemático. Para la resolución de esta interferencia habría que medir ambas señales a alta resolución, y a partir de los datos experimentales, deconvolucionar los picos para conocer cual es la contribución del ^{238}U al pico de ^{237}Np . Otro método sería la separación cromatográfica, que no es posible mediante esta técnica.

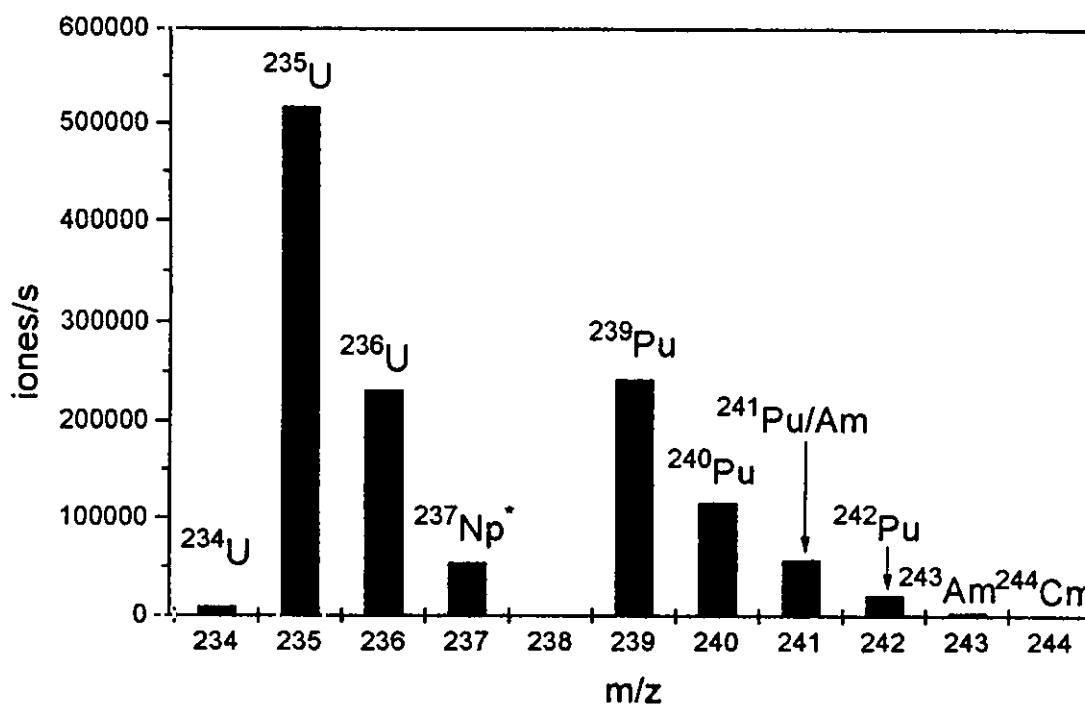


Figura 2.4.2. Espectro y asignación de isótopos de actínidos en un combustible nuclear irradiado (* Señal afectada por el ^{238}U).

Como antes se ha mencionado y también se observa en la figura 2.4.1, este efecto no se observa en el pico a masa 239, con lo que la determinación de ^{239}Pu en combustibles irradiados, no se verá afectada por este hecho. En la figura 2.4.2 se

muestra la asignación de picos en el intervalo de masas de los actínidos para el caso de un combustible nuclear gastado.

Todos los isótopos asignados a excepción de los antes mencionados están libres de todo tipo de interferencias isobáricas ya que los posibles isótopos que pudieran interferir con los isótopos principales se encuentran, tal y como se deduce de la Tabla 2.4.II a una concentración muy baja. Esta Tabla se ha obtenido a partir de datos teóricos calculados por KORIGEN [17,123-124].

Tabla 2.4.II. Concentraciones de isótopos de actínidos calculadas a partir de KORIGEN para un combustible tipo UO₂ con un grado de quemado de 45,7 GWd/tU y 10 años de enfriamiento, mostrando las posibles interferencias isobáricas para cada masa

Unidad de masa	Isótopo principal	Concentración (g/TU cargado al reactor)	Otros isótopos	Concentración (g/TU cargado al reactor)
234	²³⁴ U	-	-	-
235	²³⁵ U	-	-	-
236	²³⁶ U	4843	^{236m} Np ²³⁶ Pu	0,0036 0,0002
237	²³⁷ Np	667,4	-	-
238	²³⁸ U	933400	²³⁸ Np ²³⁸ Pu	5,53E-8 262,9
239	²³⁹ Pu	4732	²³⁹ Np	2,14E-4
240	²⁴⁰ Pu	2492	²⁴⁰ U ^{240m} Np	1,12E-18 9,83E-21
241	²⁴¹ Pu	723,4	²⁴¹ Am	503,2
242	²⁴² Pu	693,4	^{242m} Am ²⁴² Am ²⁴² Cm	0,294 3,52E-6 7,15E-4
243	²⁴³ Am	250	²⁴³ Pu ²⁴³ Cm	1,036-12 0,123
244	²⁴⁴ Cm	78,37	²⁴⁴ Pu	5,87E-8

De la Tabla se deduce que las principales interferencias se encuentran, como ya se había adelantado, en los casos a masa 238 y 241, esta última dependiendo lógicamente del tiempo de enfriamiento.

2.4.2 Determinación de las relaciones isotópicas. Discriminación de masas

En cada punto del combustible del que se toma una muestra mediante la acción del láser, se hacen cinco barridos de masas para todo el intervalo del que se quieran medir las intensidades de los isótopos. En general para los productos de fisión, los intervalos están comprendidos entre 80-110 y 127-150. Se mide además la masa 119 correspondiente al $^{238}\text{U}^{2+}$.

Para los actínidos el intervalo de masas se encuentra entre 234 y 244. También se miden, en este caso, las especies poliatómicas de UO^+ para ^{235}U y ^{238}U , situados a valores m/z de 251 y 254, respectivamente. La relación entre estos dos últimos proporciona el valor de la concentración de ^{235}U referida a ^{238}U . De este modo y conociendo las relaciones isotópicas entre los demás actínidos y el isótopo fisible de uranio se puede hacer una estimación cuantitativa, cuando es posible, de los actínidos en este tipo de muestras.

A partir de las intensidades para cada isótopo y cada barrido se pueden calcular las relaciones entre isótopos del mismo elemento, calculándose el valor medio y la desviación estándar relativa para cada medida.

En las Tablas 2.4.III y 2.4.IV se muestran como ejemplo de aplicación, valores de relaciones isotópicas de algunos productos de fisión y actínidos en un punto estudiado del combustible denominado B2.

Tabla 2.4.III. Relaciones isotópicas entre algunos productos de fisión en una zona del combustible B2

Relación isotópica	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Media	Dec Rel (%)
91Zr/94Zr	0.726	0.756	0.687	0.731	0.768	0.734	4.3
92Zr/94Zr	0.834	0.827	0.806	0.763	0.834	0.813	3.7
93Zr/94Zr	0.882	0.950	0.886	0.897	0.966	0.916	4.3
96Zr/94Zr	1.097	1.138	1.173	1.170	1.169	1.149	2.8
97Mo/95Mo	1.079	1.052	1.045	1.088	1.101	1.073	2.2
98Mo/95Mo	1.159	1.120	1.129	1.171	1.184	1.153	2.4
100Mo/95Mo	1.444	1.422	1.385	1.570	1.503	1.465	5.0

Tabla 2.4.III (continúa)

99Tc/95Mo	1.225	1.181	1.196	1.283	1.197	1.217	3.3
102Ru/101Ru	0.984	1.007	1.054	1.047	0.990	1.016	3.2
138Ba/140Ce	1.160	1.136	1.169	1.203	1.161	1.166	2.1
139La/140Ce	0.979	0.973	0.936	0.972	0.952	0.962	1.9
144Nd/143Nd	1.698	1.645	1.704	1.707	1.681	1.687	1.5
145Nd/143Nd	0.892	0.863	0.861	0.917	0.865	0.879	2.8
146Nd/143Nd	0.950	0.893	0.880	0.929	0.913	0.913	3.1
148Nd/143Nd	0.694	0.645	0.663	0.713	0.625	0.668	5.4

Tabla 2.4.IV. Relaciones isotópicas entre los actínidos presentes en un punto analizado por LA-ICP-MS en el combustible B2

Relación isotópica	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Media	Dec Rel (%)
234U/235U	0,020	0,020	0,021	0,020	0,019	0,020	3,0
236U/235U	0,478	0,479	0,478	0,488	0,484	0,484	1,6
237Np/235U	0,076	0,080	0,077	0,079	0,080	0,078	2,3
239Pu/235U	0,506	0,514	0,492	0,512	0,528	0,510	2,6
240Pu/239Pu	0,444	0,446	0,444	0,445	0,448	0,445	0,4
241/239Pu	0,241	0,253	0,249	0,238	0,250	0,250	2,6
242Pu/239Pu	0,096	0,098	0,101	0,096	0,094	0,097	2,9

De los datos mostrados en las Tablas anteriores se deduce que se obtienen resultados, en cuanto a las relaciones isotópicas de los productos de fisión y de los actínidos, con suficiente precisión, no observándose desviaciones estándar relativas superiores al 5% en el caso de los productos de fisión y del 3% en el caso de los actínidos. En general, y sobre todo en el caso de los últimos, se observa que el error relativo es bajo, muchas veces inferior al 1-2%, lo que implica que para este tipo de aplicaciones se pueden obtener resultados con adecuada precisión.

Sin embargo, aparece un problema relacionado con la determinación de las relaciones isotópicas que es necesario corregir para determinar si las relaciones isotópicas medidas tienen la exactitud adecuada, ya que las medidas pueden estar afectadas por lo que se conoce como discriminación de masas. Los errores por discriminación de masas se pueden originar en la fuente de iones (por fraccionamiento, en el caso de TIMS) o en el espectrómetro de masas. El ICP-MS es susceptible de errores por discriminación de masas en el espectrómetro debido a la dependencia de la masa en la transmisión de los iones a través de las lentes iónicas y del filtro cuadrupolo [103].

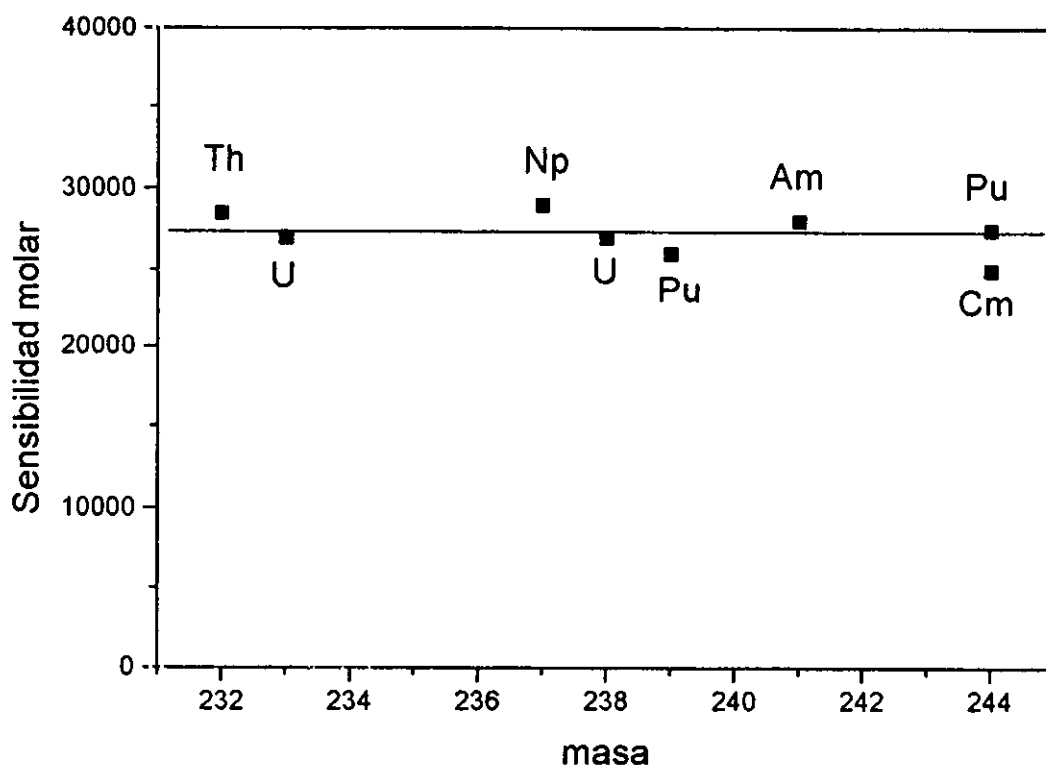


Figura 2.4.3. Curva de sensibilidad molar para los actínidos (iones.s-1 μmol^{-1}) en el ELAN 250, en las condiciones de lentes iónicas en las que no se observa discriminación de masas.

Afortunadamente estos errores son independientes del tiempo [105] y pueden ser corregidos mediante la utilización de materiales naturales (de abundancias isotópicas conocidas) o con isótopos de referencia.

En el caso de los actínidos, García Alonso [103-105] optimizó las condiciones de las lentes iónicas de este instrumento (ELAN 250) con ^{238}U para evitar el este

efecto, siendo posible alcanzar condiciones de medida, en este intervalo de masas, en las que no se observa este efecto. En la figura 2.4.3 se muestra la variación de la sensibilidad molar con la masa para diferentes actínidos medidos, por vía húmeda, utilizando soluciones patrón de varios elementos y, para el caso de U y Pu, isótopos enriquecidos.

Como se puede deducir de la figura 2.4.3, bajo unas condiciones determinadas de las lentes iónicas del ELAN 250, no se observan desviaciones debidas la masa. Posteriormente se comprobó la ausencia de este efecto mediante la medida de uranio empobrecido de referencia. Bajo esas condiciones de ausencia de este efecto, se realizó el estudio de los actínidos mediante LA-ICP-MS en combustibles nucleares irradiados.

En el caso de los productos de fisión, la optimización de las lentes iónicas no evita el error por discriminación de masas. El problema surge al considerar que en los combustibles nucleares irradiados, las relaciones isotópicas entre los productos de fisión no corresponden a las de los elementos naturales. Como consecuencia de ello y por la ausencia de materiales de referencia de combustibles irradiados, la única forma de corregir este error es mediante la utilización de elementos naturales.

Ya se ha mencionado que, para la aplicación de LA-ICP-MS en este tipo de materiales, el único material que podemos considerar como de referencia es el SIMFUEL. Si bien en el caso de las concentraciones de los aditivos añadidos a la matriz de óxido de uranio, existe cierta indeterminación, ésta no aparece en el caso de las relaciones entre diferentes isótopos del mismo elemento, ya que al tratarse de elementos naturales, las abundancias de cada isótopo en el elemento son siempre constantes, fijas y conocidas.

Por esta razón, antes del estudio de cualquiera de las muestras de combustible irradiado, se estudian muestras de SIMFUEL con objeto de calibrar el equipo. Dentro de la calibración, una parte de gran importancia es conocer la extensión del efecto de discriminación de masas, es decir, qué error se tiene en la determinación de las relaciones isotópicas y cómo corregirlo.

Como ya se ha señalado en apartados anteriores, el SIMFUEL contiene elementos *naturales* a diversas concentraciones. Estos elementos son Sr, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, que simulan los productos ligeros de fisión; y Ba, La, Ce y Nd que se

representan a ellos mismos en el combustible irradiado y a algún otro elemento radiactivo que no puede ser insertado en este material.

Por otro lado, hay que considerar que en el SIMFUEL no se encuentran elementos gaseosos o volátiles como Kr, Xe, I, Te o Cs. Esto implica que la aplicación de las correcciones que se hagan a partir de los otros elementos en los no presentes en este material, sólo puede considerarse como una extrapolación.

Para el cálculo del factor de discriminación de masas en los dos intervalos de masas de los productos de fisión, se eligieron relaciones isotópicas entre los elementos presentes en el SIMFUEL que estuvieran libres de interferencias isobáricas. Obviamente sólo es posible la utilización de elementos poliisotópicos.

Las medidas se realizaron con SIMFUEL del 3% y 6% en las mismas condiciones de operación con las que se estudiaron las muestras de combustible gastado. Se encontró que el error sistemático en las diferentes relaciones isotópicas era proporcional a la diferencia de masa entre los dos isótopos considerados para cada relación e independiente, en cada intervalo de masas considerados (87-108 y (136-150), del elemento utilizados para comprobar este efecto.

La relación lineal entre los errores relativos en las relaciones isotópicas y la diferencia de masas entre los isótopos medidos viene expresada por:

$$\frac{R_{\text{exp}} - R_{\text{teor}}}{R_{\text{teor}}} = K \cdot \Delta M \quad (2.4.1)$$

donde R_{exp} y R_{teor} son las relaciones isotópicas experimentales y teóricas respectivamente e ΔM la diferencia de masas entre los isótopos medidos. El valor de la constante K , que es el factor de discriminación de masas, viene determinado por la pendiente de la recta de regresión.

Como K se calcula utilizando elementos naturales cuyas relaciones isotópicas son conocidas, el valor corregido de las relaciones medidas será:

$$R_{\text{corr}} = \frac{R_{\text{exp}}}{1 + \Delta M} \quad (2.4.2)$$

Aplicando esta última relación para corregir las relaciones isotópicas experimentales, los errores relativos quedan dentro de las desviación estándar relativa de la relaciones medidas.

En las Tablas 2.4.V y 2.4.VI se muestran dos ejemplos del cálculo de las constantes de discriminación de masas en los intervalos de masas comprendidos entre 90-108 (productos ligeros de fisión) y para los isótopos de neodimio. El material utilizado fue SIMFUEL.

Tabla 2.4.V. Ejemplo del cálculo de la constante de discriminación de masas para los isótopos comprendidos entre valores de masa atómica 90-108 en SIMFUEL.

Relación isotópica	Relación experimental	Relación teórica	Error (%)	ΔM	k	Relación corregida	Error (%)
$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	0.117	0.110	-6.37	2	-0.031	0.113	-3.23
$^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	0.084	0.083	-1.38	1	-0.013	0.084	0.25
$^{91}\text{Zr}/^{90}\text{Zr}$	0.219	0.214	-2.41	-1	0.024	0.211	-3.97
$^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$	0.613	0.639	4.32	-2	-0.021	0.619	1.04
$^{99}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$	0.747	0.689	-7.71	2	-0.038	0.713	-4.61
$^{105}\text{Pd}/^{106}\text{Pd}$	0.818	0.788	-3.71	1	-0.037	0.801	-2.12
$^{108}\text{Pd}/^{106}\text{Pd}$	0.968	0.989	2.11	-2	-0.010	0.957	-1.10
				k medio	-0.0188		

De la Tabla 2.4.V se obtiene un valor de la constante de discriminación de masas cercano al -2% por unidad de masa en el ejemplo mostrado en la figura. Sin embargo, se ha obtenido un valor de -3% medio de 20 medidas. En este intervalo de masas existe, para el caso del SIMFUEL, un número elevado de interferencias isobáricas, por lo que no existe gran disponibilidad de datos para esta determinación. De cualquier modo, en la mayoría de los casos, se minimizan los errores.

En la Tabla 2.4.VI se muestra el mismo procedimiento aplicado para los isótopos de neodimio. No se utilizaron valores de otros elementos como el Ba, por

presentar mayor incertidumbre, ni lantano, por ser prácticamente monoisotópico, ni cerio por interferir con neodimio. De la Tabla 2.4.VI se deduce que para el intervalo de masas en el que se encuentran los isótopos de neodimio, existe un valor de la constante de discriminación de masas que minimiza el error del valor obtenido hasta valores cercanos al de la desviación estándar relativa.

El valor aplicado práctico (media de 20 medidas) fue del $k=-0,02016$, es decir, que en ese intervalo de masas, para las lentes optimizadas para el ^{103}Rh , existe una variación del -2% en las determinaciones isotópicas por unidad de masa.

Tabla 2.4.VI. Ejemplo del cálculo de la constante de discriminación de masas para los isótopos de neodimio en SIMFUEL

Relación isotópica	Relación experimental	Relación teórica	Error (%)	ΔM	k	Relación corregida	Error (%)	
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.511	0.496	-3.01	1	-0.030	0.505	-1.15	
$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.348	0.351	0.70	-1	-0.007	0.344	-1.16	
$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.721	0.743	3.16	-2	-0.016	0.716	-0.57	
$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.241	0.266	10.59	-4	-0.026	0.248	2.86	
$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.236	0.256	8.72	-6	-0.015	0.230	2.30	
					k medio	-0.0188		

2.4.3 Análisis semicuantitativo

2.4.3.1 Estimación de los actínidos

Se ha mencionado en apartados anteriores la dificultad que presenta el análisis semicuantitativo mediante LA-ICP-MS. La principal razón es debida a la inexistencia de un material de referencia de combustible gastado. Por esta razón se ha utilizado SIMFUEL para el estudio de los productos de fisión. Además es necesario considerar que en este material no están presentes todos los elementos existentes en el combustible gastado, por lo que su utilización estará limitada solamente a los elementos presentes, siendo las estimaciones cuantitativas de los otros elementos meras extrapolaciones.

En el caso de los actínidos ocurre prácticamente lo mismo. Con el SIMFUEL, que contiene uranio natural como matriz, sólo son medibles ^{234}U y ^{235}U , obviándose el isótopo principal, ^{238}U , cuya determinación y comparación con los otros dos resulta imposible debido a la saturación del detector.

La cuantificación por tanto de los actínidos sólo puede realizarse mediante métodos indirectos debido, entre varias razones, a la inestabilidad en sí de la fuente de plasma, que impide, en este caso, la calibración directa del equipo (intensidad/concentración). A esta dificultad hay que añadir el desconocimiento del posible error por el efecto de la discriminación de masas en el caso de isótopos no naturales de uranio (^{236}U), así como del resto de los elementos transuránidos (Np, Pu, Am y Cm).

Una de las grandes ventajas de la técnica de LA-ICP-MS aplicada a la caracterización del combustible nuclear irradiado es la posibilidad de determinar relaciones isotópicas con una adecuada precisión y exactitud. Si el efecto de discriminación de masas en un intervalo no es conocido, la determinación de las relaciones isotópicas tendrá asociado un error debido a este efecto. Sin embargo, para el caso de los actínidos, en concreto isótopos de uranio y plutonio, García Alonso [103-105] ha determinado mediante la medida de soluciones de referencia de plutonio, las condiciones de operación de las lentes iónicas en el equipo utilizado (ELAN 250 instalado en el Instituto de Elementos Transuránidos de Karlsruhe) en las que el efecto de discriminación de masas es prácticamente despreciable [103-105].

En el caso de las muestras de combustible irradiado B2 y B4, además del estudio de los productos de fisión, se realizaron medidas únicamente para los actínidos en las condiciones de operación de las lentes iónicas del ICP-MS en las que no se producía este efecto. Con ello se han podido determinar las relaciones isotópicas de los actínidos con una adecuada precisión y exactitud en función de la distancia de la zona de muestra estudiada al centro de la pastilla de combustible.

A partir de estos datos, y suponiendo que todos los actínidos se ionizan en el plasma en la misma proporción, sería posible el análisis semicuantitativo de todos los isótopos medidos si se conociera la concentración en la muestra de uno de ellos.

La cuantificación del ^{235}U se realiza a partir de la relación $^{235}\text{U}^{16}\text{O}^+ / ^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$. Como se ha mencionado en la sección correspondiente al estudio de la espectrometría de masas con fuente ICP, los átomos que llegan al plasma y pueden formar, además del ión monovalente correspondiente a un isótopo, iones poliatómicos. En el caso del uranio, además de la especie U^+ , se han detectado especies tales como U^{2+} y UO^+ , estando estas dos últimas en muy pequeña proporción con respecto a la primera. De este modo, sería posible, de alguna forma, "medir" el ^{238}U a través de su óxido que se forma en el plasma, el $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$, que se encuentra a una m/z de 254.

Este ión se formará evidentemente, también en el caso de los otros isótopos de uranio, entre ellos por su interés el ^{235}U , con lo que es razonable asumir que ambos isótopos de uranio produzcan UO^+ en la misma proporción. Así, midiendo la relación $^{235}\text{U}^{16}\text{O}^+ / ^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ (m/z 251/254) se puede obtener una estimación de la relación isotópica entre ^{235}U y ^{238}U en una muestra de combustible gastado.

Esta medida daría la relación entre un isótopo de gran interés, el ^{235}U , frente al ^{238}U que se puede considerar que está homogéneamente distribuido en la pastilla de combustible irradiado, siendo, además la matriz del mismo.

Como antes se ha mencionado, considerando que la ionización es prácticamente la misma para todos los actínidos, se puede hacer un análisis semicuantitativo del resto de los isótopos presentes en este intervalo de masas habiendo fijado uno de ellos en cada punto. De alguna forma, se utilizaría el ^{235}U como patrón interno.

Esta metodología presenta dos problemáticas bien diferentes. Por un lado, en el intervalo de masas 251-254 no está estudiado el efecto de discriminación de masas, sencillamente porque no existen isótopos con periodos de semidesintegración relativamente elevados de masa tan alta. Sin embargo, en las condiciones experimentales propuestas por García Alonso para este equipo [103-105], no parece que este efecto sea importante, sobre todo si estamos tratando de una estimación semicuantitativa.

El segundo problema es quizá mas difícil de evitar. Como se ha comentado, los iones poliatómicos se producen en muy pequeña proporción. Esto significa que si bien para el caso del $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ los valores obtenidos de su intensidad se encuentran fuera del error asociado a la estadística de conteo y/o al fondo espectral, no ocurre lo mismo en el caso del $^{235}\text{U}^{16}\text{O}^+$, cuya señal puede llegar a ser 500 veces menor.

En el caso de combustible irradiado hasta un grado de quemado elevado, la concentración de ^{235}U en la muestra puede llegar a ser tan baja que la señal correspondiente a su óxido $^{235}\text{U}^{16}\text{O}^+$ queda por debajo incluso de los 1000 iones/s. En esta situación la señal quedaría afectada por el error de conteo y por el fondo espectral.

2.4.3.2 Estimación semicuantitativa de productos de fisión

En la sección 2.2.4 se discutió la elección de un patrón interno que permitiera compensar las posibles variaciones de las señales analíticas de los isótopos debidas a fluctuaciones de algunos de los parámetros de medida. En particular y para los productos de fisión, se determinó que la suma de especies ionizadas del ^{238}U (suma $^{238}\text{U}^{2+}$ y $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$, m/z 119 y 254 respectivamente) podría utilizarse como patrón interno por dos motivos esenciales. En primer lugar porque las relaciones de los elementos a este patrón son relativamente estables en función del flujo de argón portador y, en segundo lugar, porque procede de la ionización de un isótopo, el ^{238}U , que es la matriz en combustibles comerciales tipo UO_2 , por lo que no se esperan cambios significativos en su concentración en diversas zonas de la pastilla de combustible.

El método de determinación semicuantitativo de los diversos isótopos en un combustible irradiado de este tipo consistiría, básicamente, en calcular la relación a este patrón interno de cada isótopo en cada punto estudiado y relacionarlo de alguna forma con la relación existente en algún material análogo de concentraciones

conocidas. Para ello se estudió el SIMFUEL como posible material de referencia, ya que en una matriz idéntica a la de este tipo de combustibles, se encuentran elementos que simulan a los productos de fisión.

Sin embargo, como se ha mencionado en el capítulo 2.3.1 las concentraciones de los elementos presentes encontradas presentan varias discrepancias con los datos teóricos, salvo en el caso de cerio y neodimio en los que se aprecia una aceptable coincidencia.

El método de cuantificación para isótopos de estos dos elementos se basa, principalmente, en la determinación de un valor de sensibilidad (relación al patrón interno/unidad de concentración) a partir de los datos experimentales que se obtienen con las dos muestras estudiadas de SIMFUEL. Este método es, en alguna forma, un calibrado del equipo con un material que en sí no es de referencia, pero del que se conocen, con la exactitud necesaria para un análisis semicuantitativo, las concentraciones de dos elementos, y por tanto, de sus isótopos, en un material con una matriz muy similar a la de un combustible nuclear irradiado.

Los resultados que se obtienen aplicando esta metodología deben ser considerados como un estimación semicuantitativa, en la que el error máximo puede llegar a un 20%. El problema que se presenta es la validación de estas estimaciones. Para ello sólo se dispone de datos teóricos de dos combustibles, el B2 y el B4, con un error que puede llegar a ser del 10%. No obstante y pese a los errores de los datos teóricos, se ha estudiado de un modo semicuantitativo las concentraciones de isótopos de cerio y neodimio en estos dos combustibles irradiados y se ha comparado con los datos teóricos. La metodología empleada y los resultados se encuentran más detallados en la sección 3.3.2.

3. RESULTADOS

3.1 ESTUDIOS PRELIMINARES

3.1.1 Analisis elemental semicuantitativo de un combustible irradiado tipo óxidos mixtos (MOX)

Con objeto de estudiar la viabilidad de la técnica LA-ICP-MS para el análisis de combustibles irradiados, se han comparado los resultados obtenidos en el análisis de un combustible tipo MOX con los encontrados por otras técnicas analíticas tras la disolución de la muestra. Sin embargo, antes de comenzar con el análisis de los resultados obtenidos de este combustible irradiado por LA-ICP-MS, se describen las características de éste, así como los resultados previos obtenidos mediante las otras técnicas.

Características del material combustible.

El combustible que se va a analizar fue fabricado mediante dispersión mecánica de un "master-mix" que contenía una proporción 70/30 UO₂/PuO₂ producido por el proceso AUPuC, en un polvo de UO₂ natural. El producto final contenía un 3,2% de plutonio fisible, estando formado el combustible por aglomerados de este "master-mix" irregularmente dispuestos en la matriz de UO₂. Estos aglomerados tenían un tamaño inferior a 100 µm, con un contenido de un 25% en plutonio fisible y ocupando el 15% del volumen del combustible. En la Tabla 3.1.I se dan las características del combustible así como los datos de su irradiación.

Tabla 3.1.I Datos de irradiación del combustible MOX

Densidad del combustible (% DT)	94-95
Tamaño de grano (µm)	5-6
Enriquecimiento (% ²³⁵ U)	0,72
Plutonio fisible (% en peso)	3,2
Estequiometría (M/O)	2,00
Diámetro de la pastilla (mm)	9,08
Presión del He de relleno (MPa)	2,25
Material de la vaina	Zircaloy-4
Potencia lineal media (KWm ⁻¹)	25,3
Tiempo de irradiación (EFPD)	877
Grado de quemado (GWd/tU)	38,8

Resultados obtenidos por ID-MS e ICP-MS.

Después de irradiado se realizaron análisis del combustible mediante ID/MS (dilución isotópica para el análisis por espectrometría de masas por termoionización) para conocer el contenido en uranio y plutonio del combustible, y por ICP-MS para los productos de fisión. Para ello, se analizaron muestras tomadas de una disolución hecha del combustible con HNO₃ 7M. Los resultados obtenidos por ID-MS para el plutonio y el uranio se muestran en la Tabla 3.1.II.

Tabla 3.1.II. Contenido en plutonio y uranio del combustible en mg/g

Isótopo	mg/g	Isótopo	mg/g
²³³ U	0,000	²³⁸ Pu	0,435
²³⁴ U	0,000	²³⁹ Pu	9,662
²³⁵ U	2,689	²⁴⁰ Pu	9,687
²³⁶ U	0,626	²⁴¹ Pu	3,359
²³⁸ U	813,712	²⁴² Pu	2,387
U-TOTAL	817,045	Pu-TOTAL	25,532

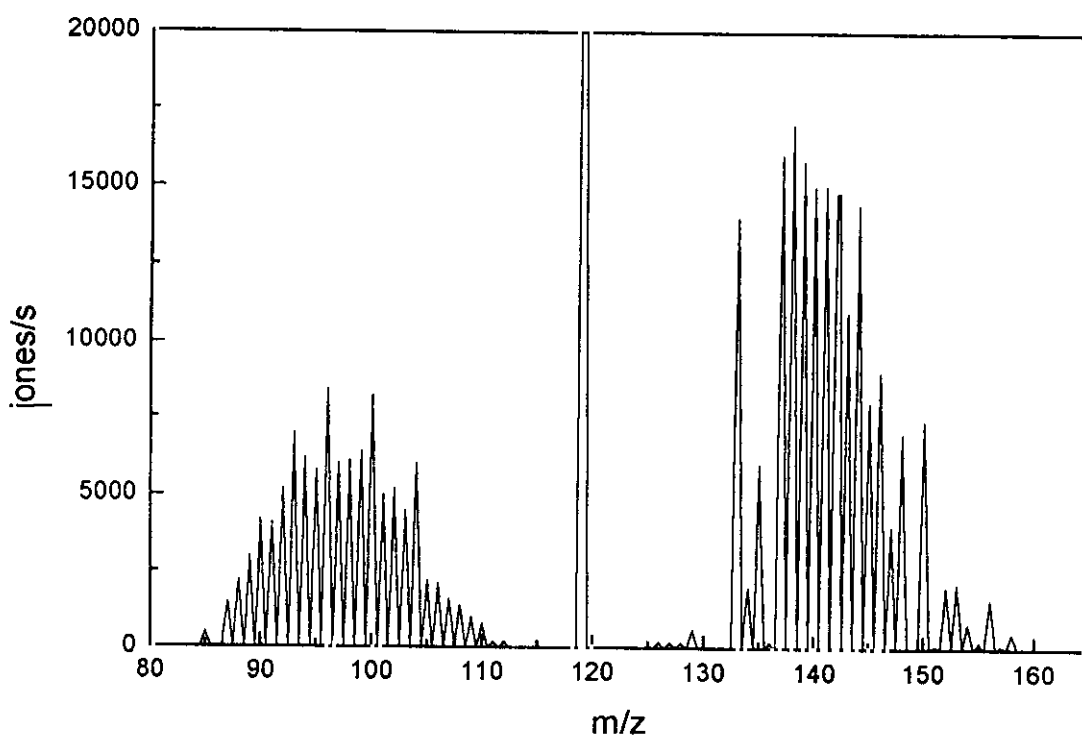


Figura 3.1.1 Espectro de masas de una muestra de MOX irradiado obtenido por ICP-MS.

Para el análisis por ICP-MS la muestra se diluyó 1:3770 en ácido nítrico al 1%. El espectro de los productos de fisión obtenido mediante ICP-MS se muestra en la figura 3.1.1.

Del análisis semicuantitativo de los productos de fisión se obtuvieron los valores (en ppm en el sólido) que aparecen en la Tabla 3.1.III. Para realizar este análisis semicuantitativo las lentes iónicas estaban optimizadas para el rodio (masa atómica 103) calculándose las concentraciones por el método de curva de sensibilidad calibrando el aparato con una disolución multielemental de concentración conocida.

Como se puede observar en la Tabla 3.1.III se ha asignado a cada masa uno o dos isótopos que son los isótopos estables o de vida media larga a los que decae cada cadena radiactiva de fisión [14]. En algunos casos no se observan interferencias isobáricas por captura neutrónica o por mezclas de isótopos radiactivos y su producto de desintegración (p.e. ^{134}Ba - ^{134}Cs), por lo que la asignación a cada uno de los isótopos es incierta.

Tabla 3.1.III Composición en ppm en el sólido de los productos de fisión MOX irradiado

Isótopo	ppm	Isótopo	ppm	Isótopo	ppm
85Rb	60	101Ru	381	139La	1014
87Rb	128	102Ru	392	140Ce	867
88Sr	158	103Rh	233	141Pr	841
89Y	67	104Ru	415	142Ce	807
90Sr	298	105Pd	219	143Nd	645
91Zr	320	106Pd	185	144Nd	848
92Zr	384	107Pd	219	145Nd	501
93Zr	482	108Pd	109	146Nd	558
94Zr	452	110Pd	68	147Pm/147Sm	222
95Mo	452	133Cs	909	148Nd/148Sm	407
96Zr	554	134Ba/134Cs	124	149Sm	4
97Mo	449	135Cs	366	150Nd	464
98Mo	471	136Ba	26	151Sm/151Eu	15
99Tc	509	137Ba/137Cs	863	152Sm	0
100Mo	622	138Ba	1074	153Eu	12

Análisis del combustible irradiado MOX por LA-ICP-MS

Para el análisis del MOX irradiado por LA-ICP-MS se introdujeron en la celda de ablación 338 mg de este material y se procedió a su ablación por el láser. Las condiciones de operación óptimas para este tipo de análisis fueron las que aparecen en la Tabla 3.1.IV.

Tabla 3.1.IV. Condiciones de medida utilizadas en el estudio del combustible MOX

Argon refrigerante	12 l/min
Argon auxiliar	1,4 l/min
Argon de la celda de ablación	1,0 l/min
Potencia RF	1400 W
Potencia reflejada	≈5 W
Presión en el cuadrupolo	2,2.10 ⁻⁶ torr
Energía de la lámpara por pulso	70 J
Tiempo entre pulsos	240 ms
Modo	Q-Switched
Altura de la muestra	z=6 mm

Con objeto de optimizar el flujo de argon que va a la celda de ablación y la altura de la muestra (z), relacionada con el enfocado del láser, se disparó el láser sobre la muestra durante 120 segundos. Se seleccionaron y midieron las intensidades obtenidas para cuatro isótopos : ²³⁵U, ²³⁹Pu, ¹³⁶Xe y ¹³³Cs. Trabajando en baja resolución con un punto por pico se obtuvo, una vez optimizada la altura de la muestra y el flujo de argon, la gráfica intensidad-tiempo reflejada en la figura 3.1.2.

A partir de los datos experimentales intensidad/tiempo medidos se calculó el area bajo la curva medida para los dos isótopos fisibles para el tiempo comprendido entre 100-159 segundos de ablación. En la Tabla 3.1.V se comparan los resultados obtenidos por ID/MS (vía húmeda) y LA-ICP-MS (análisis directo sobre el sólido) para la relación ²³⁵U/²³⁹Pu. Como puede deducirse, se aprecia una buena correlación entre los datos experimentales obtenidos por medidas directas sobre el sólido frente a la técnica hoy en día más precisa de determinación de abundancias isotópicas. Esta buena correlación puede explicarse considerando dos factores; por una parte, que tanto el uranio como el plutonio son ionizados por la acción del plasma casi completamente en la misma proporción, y, por otro lado, en la aparente ausencia de efectos de discriminación de masas en el intervalo de masas de los actínidos.

Tabla 3.1.IV Comparación de resultados para la relación $^{235}\text{U}/^{239}\text{Pu}$

	Valor de la integral (iones) (LA-ICP-MS)	mg/g (ID/MS)
^{235}U	5086785	2,689
^{239}Pu	18606975	9,662
$^{235}\text{U}/^{239}\text{Pu}$	0,2733	0,2783

Como puede observarse, las señales obtenidas son lo suficientemente intensas y estables para una aplicación cualitativa. Para el ^{235}U , cuya concentración en el sólido es del orden del 0,2% la intensidad obtenida es de aproximadamente 100000 iones por segundo, valor bajo para ciertas aplicaciones.

En la figura 3.1.3 se muestra el espectro de masas obtenido para los actínidos a alta resolución. Al igual que en el caso anterior se puede calcular el valor del área bajo la curva de señal para cada isótopo para determinar las relaciones isotópicas de algunos de los actínidos.

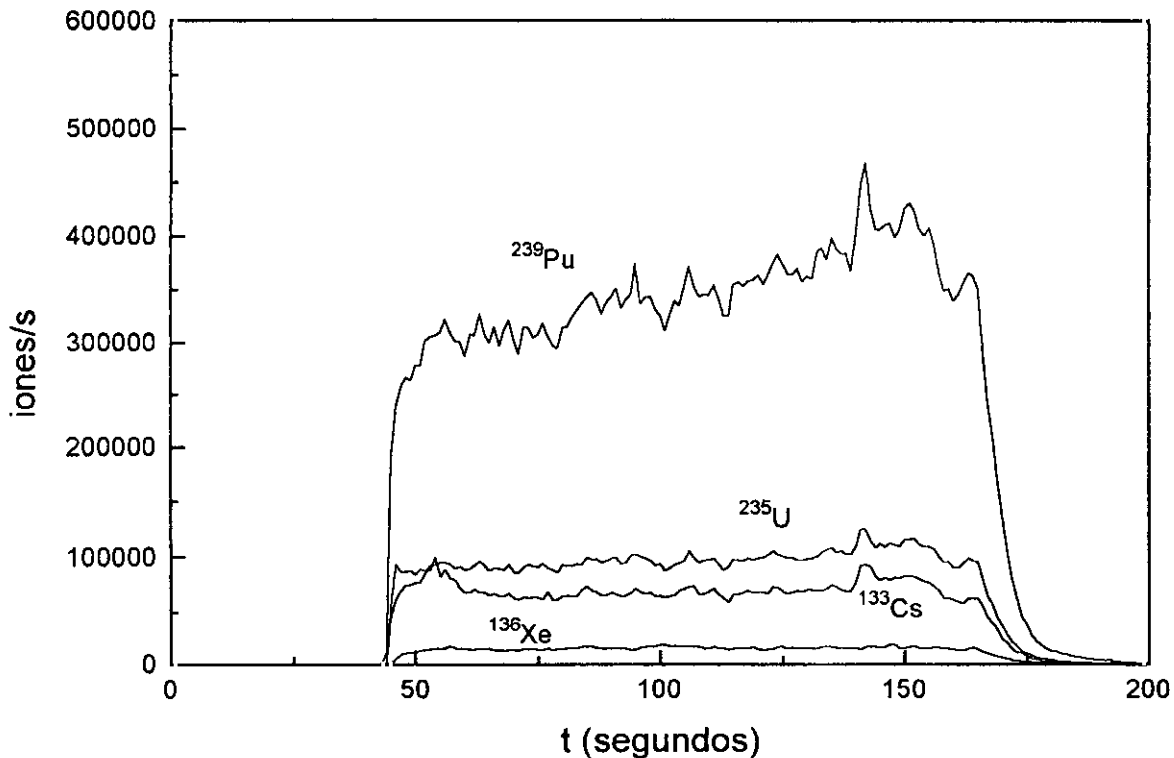


Figura 3.1.2 Intensidad obtenida en función del tiempo para los cuatro isótopos seleccionados.

En este último espectro no se pueden determinar todas las posibles relaciones isotópicas debido a la saturación de dos de los isótopos, el ^{239}Pu y el ^{238}U (componente mayoritario del combustible). La saturación de este isótopo impide la medida de ^{237}Np debido a que parte del pico correspondiente al ^{238}U solapa con el del neptunio así como la del ^{238}Pu con el que se produce una interferencia isobárica imposible de resolver mediante esta técnica. En la Tabla 3.1.VI se comparan las relaciones entre algunos de los isótopos medidos por ID/TIMS extraídos de la Tabla 3.1.II y mediante LA-ICP-MS. La correlación entre ambas medidas es, en algunos casos, excelente a favor de esta última técnica, teniendo en cuenta que la medida mediante espectrometría de masas por ionización térmica (TIMS), pese a ser la técnica más precisa y utilizada, exige un largo y, en alguna medida, costoso procedimiento de disolución, separación y preparación de muestras [80-81]. El análisis directo sobre el sólido proporciona, como se puede deducir de la Tabla 3.1.VI unos resultados aceptables sin la necesidad del largo proceso de preparación de las muestras.

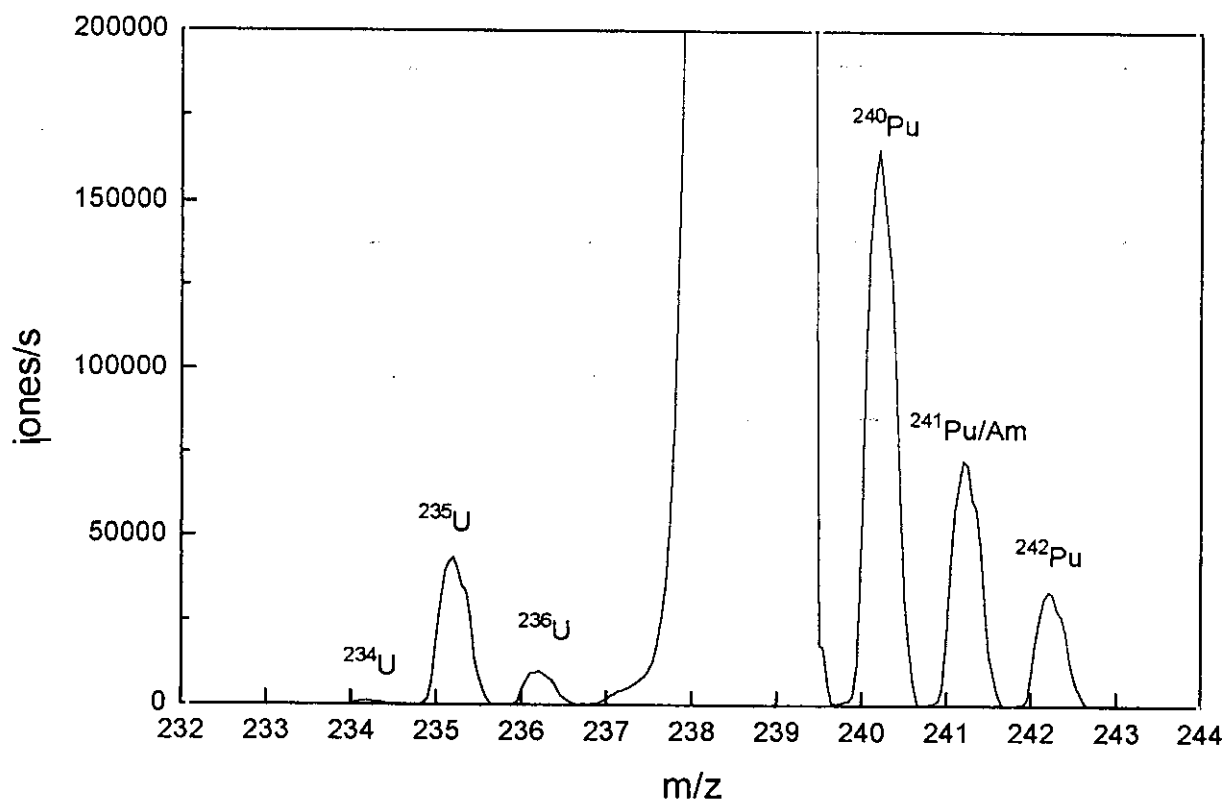


Figura 3.1.3. Espectro de masas de los actínidos de un combustible MOX irradiado.

Hay que hacer notar que se observa una notable diferencia en la relación $^{242}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$. Como se mencionará más adelante las relaciones isotópicas pueden variar en función de la distancia del punto analizado al borde de la pastilla. En general para la mayoría de las relaciones isotópicas de los actínidos no existe esta gran variación, sin embargo, es, precisamente en esta última relación isotópica donde más diferencias se han observado en función de la distancia al borde de la pastilla de combustible. Mediante TIMS, la muestra es disuelta para su análisis, por lo que el valor obtenido es el global, a diferencia de la técnica de LA-ICP-MS, que puede proporcionar información radial. De ahí que, dependiendo de la zona del elemento combustible analizada puede que se observen estas diferencias.

Tabla 3.2.VI. Comparación entre TIMS y LA-ICP-MS en la determinación de las relaciones entre algunos isótopos presente en un combustible MOX irradiado.

Relación	TIMS	LA-ICP-MS
$^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$	0,2328	0,2206
$^{235}\text{U}/^{240}\text{Pu}$	0,2775	0,2724
$^{242}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$	0,2464	0,2043

3.1.2 Estudio del Xe producido por fisión en combustibles irradiados

De la Figura 3.1.2 merece especial atención el comportamiento del ^{136}Xe . Se puede observar que el salto de intensidad que se produce para este isótopo desde los niveles de fondo espectral se produce unos segundos después que en el resto de los isótopos considerados. Este desfase se debe a que este gas, producto estable de fisión, no se encuentra presente en las capas más superficiales de la muestra analizada debido a su evaporación durante los procesos termomecánicos a los que ha sido sometida la muestra antes de su análisis. Sin embargo, pocos segundos después la señal es fuerte y estable, es decir, después de que el láser haya arrancado estas capas más superficiales.

Después de este primer análisis en función del tiempo y una vez optimizada la altura de la muestra, se disparó el láser sobre un mismo punto de la muestra con objeto de realizar espectros completos de masas. Esta medida se realizó a alta

resolución y tomando veinte puntos por unidad de masa con un tiempo de muestreo de cinco minutos, que aseguraba la estabilidad de la señal analítica. Tras la medida, se dejó un tiempo para que las señales de los diferentes isótopos bajaran hasta los niveles del fondo espectral y se repitió la medida. De este modo se pudieron detectar y medir las trazas de gas xenon que aún salían de la muestra tras el calentamiento producido por la acción del láser sobre la misma. En la figura 3.1.4 se pueden observar los diferentes isótopos de Xe presentes en la muestra de combustible irradiado en ausencia de interferencias isobáricas. Para dar una idea de la ausencia de estas posibles interferencias ($^{134}\text{Ba}/^{134}\text{Xe}$), se puede comprobar la ausencia del pico de ^{133}Cs , isótopo estable producido por fisión y presente en todos los combustibles irradiados.

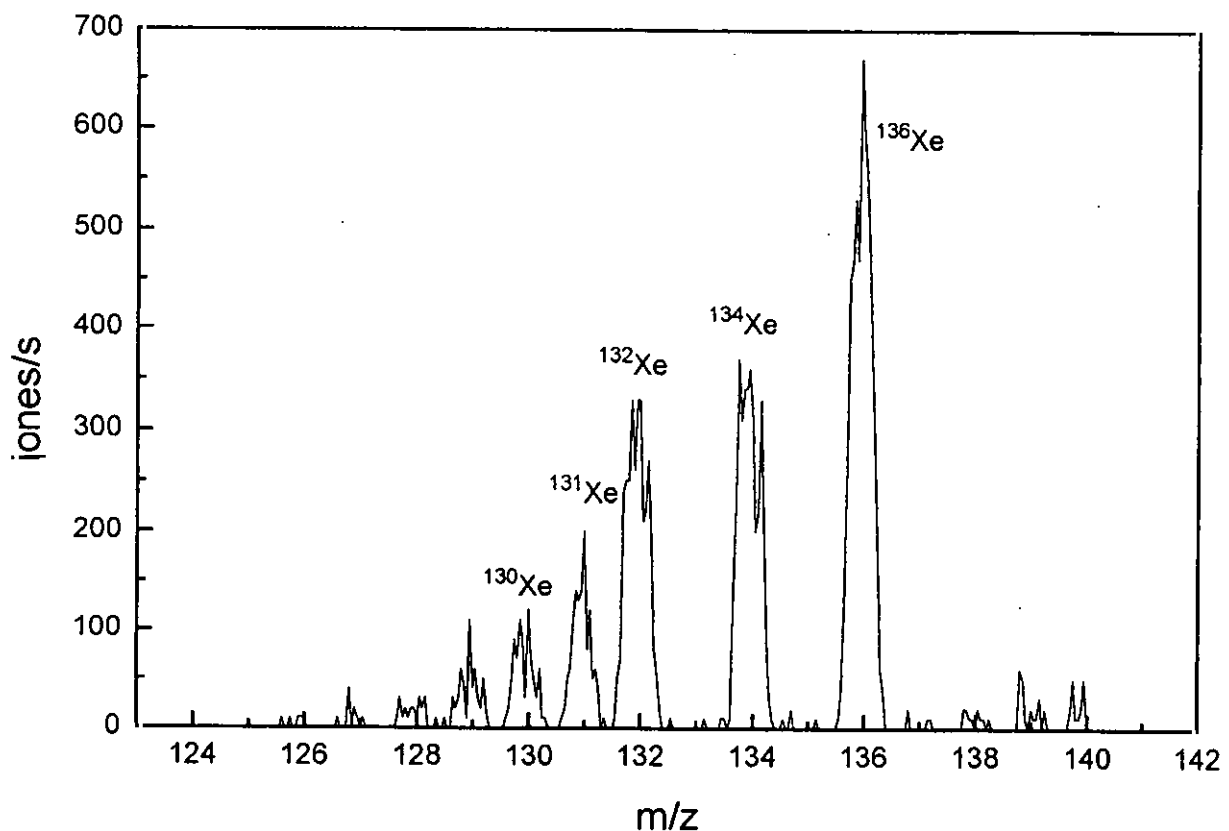


Figura 3.1.4 Xenon producido en un combustible durante periodo de operación

A partir del valor del área de cada pico, y pese a la baja intensidad de las señales, se puede hacer una aproximación a la determinación de las abundancias isotópicas del xenon producido en un combustible irradiado. En la Tabla 3.1.VII se comparan los valores de las abundancias isotópicas del xenon presente en la naturaleza y el que se produce en un reactor nuclear por reacciones de fisión y de

captura neutrónica a partir de los datos extraídos de la figura 3.1.4. Estos últimos datos son bastante aproximados debido a la baja señal de los isótopos estudiados. Sin embargo la utilización de filtros con tamaño de poro adecuado que impidieran el paso de las partículas evaporadas por la acción del láser y posteriormente solidificadas, permitirían el paso de los gases de fisión, en este caso el Xe, por lo que los valores de la señal de sus isótopos serían mayores, minimizándose el error.

Tabla 3.1.VII. Comparación entre las abundancias isotópicas (% atómico) del Xe natural y las determinadas por LA-ICP-MS en un combustible MOX irradiado.

Isótopo	Valores de referencia del xenon natural [19]	Combustible MOX Datos LA-ICP-MS
^{136}Xe	8,9	38
^{134}Xe	10,4	24
^{132}Xe	26,9	21
^{131}Xe	21,2	8
^{130}Xe	4,1	no determinado
^{129}Xe	26,4	no determinado
^{128}Xe	1,9	no determinado
^{126}Xe	0,09	-
^{124}Xe	0,1	-

Estudio del Xe en el combustible irradiado B4

En el caso del xenon producido por fisión se puede hacer un estudio de su composición isotópica por medio de esta técnica. El problema más importante que presenta el estudio de este gas es su elevado potencial de ionización que impide su completa ionización en el plasma. Este efecto da lugar a la medida de una señal más baja que la de isótopos presentes a su misma concentración, produciéndose incluso la no detección de alguno de sus isótopos presentes a bajas concentraciones. Por ello, de este gas se pueden detectar y medir con fiabilidad analítica únicamente cuatro de sus isótopos (131, 132, 134 y 136) que representan aproximadamente el 99,8% del total de este gas producido por fisión.

Aparece sin embargo un problema debido a la interferencia isobárica del ^{134}Xe con el ^{134}Cs (periodo de semidesintegración de 2,06 años) y del producto de su desintegración el ^{134}Ba . La existencia de esta interferencia unido a que como

antes se ha mencionado, este gas presenta una gran dificultad a ser ionizado implica que la mínima interferencia de cualquier isótopo como los de Cs y Ba que se ionizan prácticamente al 100%, afectará fuertemente en la medida de este isótopo de xenon.

La presencia de interferencias isobáricas en el caso del ^{134}Xe se ha podido solventar mediante la obtención de un espectro de masas cierto tiempo después del periodo de toma de muestra, es decir, se ha realizado un barrido de masas después de que el láser haya dejado de incidir sobre la muestra y haya producido la ablación, arranque y vaporización de la misma. De este modo las intensidades de isótopos son nulas ya que no hay muestra, sin embargo, debido al calentamiento producido por la acción del láser, aún se sigue produciendo, aunque en menor proporción, la salida de gas de la muestra (xenon) en ausencia de elementos como cesio y bario, que son los que producen la interferencia.

En las figuras 3.1.5 y 3.1.6 se aprecia la diferencia entre el espectro de masas obtenido en la muestra de combustible B4 durante la acción del láser y el medido un minuto después de que éste dejara de actuar. De estas dos figuras se puede deducir claramente que, aunque en el caso de la segunda las intensidades son más bajas, no se aprecian en esta última los isótopos de cesio, bario, etc., presentes en la primera. De este modo se puede apreciar la mayor diferencia real que existe entre la señal de ^{134}Xe y ^{136}Xe en el segundo de los espectros.

De los espectros de masas obtenidos se puede deducir que, en el caso de existir interferencias isobárica a masa 134, primero de los espectros, la intensidad observada a esta masa es aproximadamente un 50% mayor a la encontrada en el caso de ausencia de interferencias. Esta gran diferencia, debida a los isótopos de Ba, y, en mucha menor proporción, de Cs se ha podido corregir para calcular con precisión las abundancias isotópicas del Xe presente en el combustible gastado.

A partir de esta diferencia, y suponiendo la completa ionización en el plasma de Cs y Ba, se ha podido determinar que, en esta medida, en el plasma sólo se ioniza un 25% de todos los átomos de Xe que llegan al mismo, lo que explica la influencia negativa de la existencia de interferencias en este caso, así como el interés de su corrección. Operando de este modo se realizaron, para el caso de este combustible, cinco barridos de masas en estas condiciones con objeto de determinar las abundancias isotópicas de los cuatro isótopos de xenon detectados. En la Tabla 3.1.VIII se muestran los resultados obtenidos y su comparación con los datos teóricos proporcionados por el código KORIGEN.

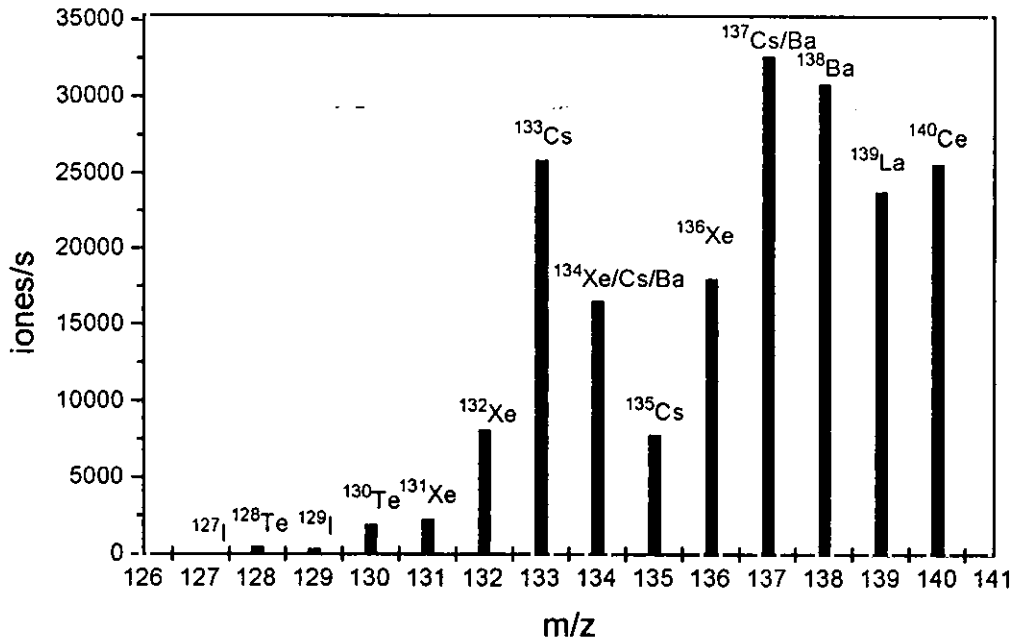


Figura 3.1.5. Espectro de masas obtenido en un punto del combustible B4 durante la acción del láser.

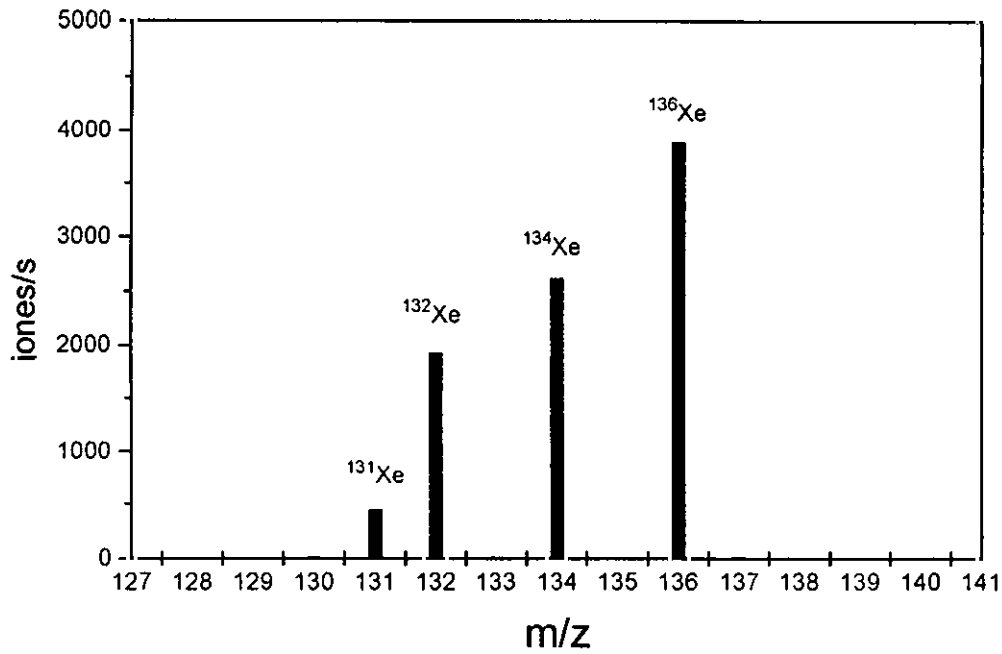


Figura 3.1.6. Espectro de masas obtenido un minuto después de la acción del láser.

Tabla 3.1.VIII. Abundancias isotópicas (% en peso) encontradas en el xenon presente en el combustible B4 y su comparación con los datos teóricos de KORIGEN.

Isótopo	MEDIDA-1	MEDIDA-2	MEDIDA-3	MEDIDA-4	MEDIDA-5	MEDIA	RSD (%)	KORIGEN
^{131}Xe	4.95	5.29	5.07	5.56	4.95	5.16	5.08	5.45
^{132}Xe	21.10	21.34	21.37	21.07	22.03	21.38	1.81	22.82
^{134}Xe	27.92	27.29	28.72	26.91	27.54	27.68	2.50	27.16
^{136}Xe	46.03	46.08	44.83	46.46	45.47	45.78	1.39	44.44

En la Tabla 3.1.VIII están representados los cuatro isótopos más significativos de Xe (de acuerdo con KORIGEN el ^{128}Xe representa el 0,13% del Xe total mientras que los otros dos, ^{129}Xe y ^{130}Xe tienen unas abundancias inferiores en ambos casos al 0,01%). Como puede deducirse de la misma, los datos proporcionados por LA-ICP-MS guardan una buena correlación con los calculados mediante el programa KORIGEN. Al no haberse observado una diferencia patente de las relaciones isotópicas con la posición e considerada del punto estudiado, puede afirmarse que esta técnica proporciona una estimación global muy aproximada de la composición isotópica del xenon producido por fisión en un combustible irradiado en un reactor.

Este hecho diferencia esta técnica de las que necesitan del análisis destructivo vía disolución, en las que se pierde todo el gas presente en la muestra; de las técnicas de análisis de sólidos que no pueden medir isótopos (EPMA) y de las que sólo pueden hacerlo cuando éstos son activos (espectrometría γ).

La cuantificación de estos elementos volátiles presenta la dificultad de que éstos no se encuentran en el análogo químico de combustible gastado utilizado para la calibración del equipo. El SIMFUEL no contiene ninguno de los tres elementos estudiados. Existe sin embargo una posibilidad de cuantificación del Xe producido por fisión mediante LA-ICP-MS. La utilización de Ar con trazas certificadas de Xe como gas portador permitiría esta cuantificación. Además, se podrían conocer y corregir los

errores en las relaciones isotópicas debidos al efecto de discriminación de masas, obteniéndose mucha más exactitud en ese tipo de determinaciones.

Este tipo de análisis consistiría básicamente en un método de dilución isotópica y abriría una posibilidad para medir, como en este caso, gases ocluidos en materiales con una adecuada precisión.

3.1.3 Comparación entre los datos obtenidos por ICP-MS con los obtenidos por LA-ICP-MS.

En la figura 3.1.7 se muestra uno de los espectros de masas en el intervalo de los productos de fisión, obtenido para el MOX mediante LA-ICP-MS. Como se puede observar el espectro es similar al de la Figura 3.1.1. Al igual que en el caso anterior se observa un pico a m/z 119 correspondiente a la señal del $^{238}\text{U}^{2+}$. Aparecen, sin embargo, algunas diferencias notables que se discuten seguidamente. Entre los espectros obtenidos por ICP-MS (análisis por vía húmeda) y por LA-ICP-MS (análisis directo sobre el sólido), caben destacar las siguientes diferencias:

1. Las intensidades obtenidas para los productos de fisión ligeros a partir del zirconio en adelante son comparativamente inferiores en el análisis por vía húmeda que en el análisis directos del sólido mediante la ablación por láser. Es decir, la relación entre las intensidades observadas para los productos de fisión de masas comprendidas entre 90 y 110 entre las obtenidas para los más pesados, es inferior por ICP-MS que por LA-ICP-MS. A partir de la masa 110 aproximadamente, esta relación es más parecida en las dos técnicas.

Este efecto se debe a que pese a que el combustible irradiado se disuelva en HNO_3 7M a $100\text{ }^\circ\text{C}$ siempre queda un residuo sin disolver en el que se concentran los metales más nobles producidos por fisión, así como parte del uranio y del plutonio que quedan sin disolver. Como se indicó anteriormente, a partir de la masa 110, la relación antes señalada es la esperada ya que a partir de esta masa los productos de fisión son completamente solubles en el medio ácido oxidante proporcionado por el ácido nítrico (entre estos productos se encuentran el cadmio, estaño, etc.)

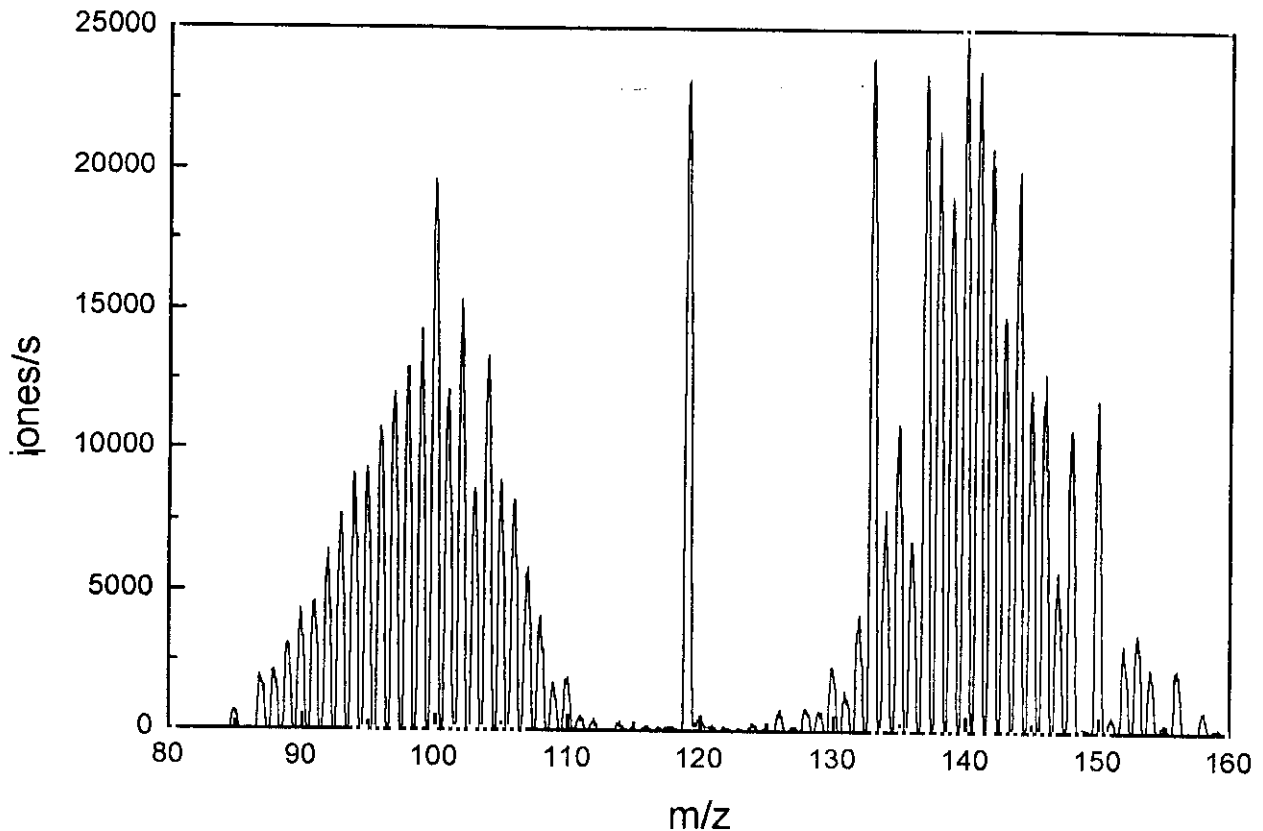


Figura 3.1.8. Espectro de masas de los productos de fisión de combustible MOX irradiado obtenidos por LA-ICP-MS

En la figura 3.1.8 se dan las relaciones obtenidas para cada masa entre las intensidades observadas por ICP-MS (tras disolución en ácido nítrico) y LA-ICP-MS (análisis directo sobre el material) para el intervalo de productos de fisión correspondiente a los metales más nobles. Pese a que los espectros obtenidos mediante cada una de las técnicas son similares, los valores de las intensidades no coinciden exactamente. Por ello, con objeto de comparar los resultados, se han normalizado las intensidades en ambos casos al valor obtenido para un isótopo (^{88}Sr) presente en ambos casos en la misma concentración, ya que se considera que se solubiliza completamente. Como se puede deducir de la figura 3.2.8 según el metal analizado es más noble, la diferencia entre las señales normalizadas se va haciendo mayor. De este modo, la diferencia de señal se hace mayor en el intervalo del paladio. En este sentido la información proporcionada por LA-ICP-MS es más completa que por vía húmeda.

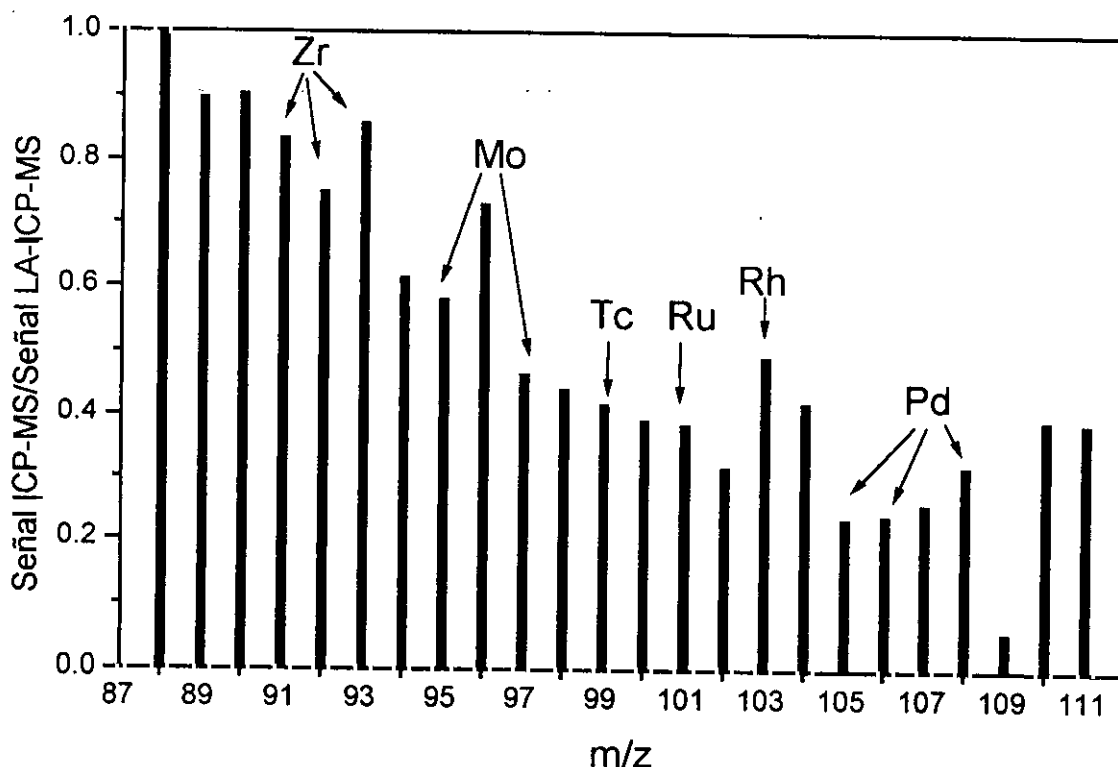


Figura 3.1.8. Relaciones entre las intensidades observadas por ICP-MS y LA-ICP-MS en el intervalo de masas de los productos nobles de fisión (Mo, Ru, Tc, Rh, Pd)

2. Otro efecto observado es la ausencia de algunos picos espectrales en el análisis realizado de la disolución con respecto al análisis directo del sólido por LA-ICP-MS, sobre todo en la zona perteneciente a los productos de fisión con masas comprendidas entre 127 y 136. Estas masas corresponden a algunos productos volátiles o gaseosos de fisión como el yodo y, sobre todo, el xenon. Estos dos elementos se pierden por evaporación durante la disolución de la muestra por lo que no pueden ser observados en el espectro de masas realizado de la disolución. Sin embargo, mediante el LA-ICP-MS, en el que el sólido no ha sido atacado ni tratado de ninguna forma, estos elementos continúan presentes en la muestra, por lo que pueden ser detectados por el espectrómetro de masas.

Conviene resaltar que pese a que tanto los isótopos de yodo como los de xenon presentes en la muestra puedan ser observados en el espectro de LA-ICP-MS, las intensidades de éstos, y sobre todo las de los isótopos de xenon, son muy

inferiores a las esperadas teóricamente, debido que el alto potencial de ionización del xenon impide que ionización requerida en el plasma para su detección. En la Tabla 3.1.IX se muestran los potenciales de ionización de algunos elementos de interés en las muestras que se están analizando.

Tabla 3.1.IX. Potenciales de ionización de algunos elementos de interés.

Elemento	Potencial de ionización (eV)
Ar	15,60
Kr	14,00
Xe	12,11
I	10,45
Te	9,01
Cs	3,89

Como puede deducirse de la anterior Tabla, el potencial de ionización del xenon es lo suficientemente elevado como para que sólo se ionice en un plasma de argon una cantidad del orden del 8% del xenon presente. Por ello, a masa 136 debería aparecer por LA-ICP-MS un pico de intensidad dos veces mayor al del pico máximo observado (^{138}Ba) debido a que el rendimiento teórico de fisión para la masa 136 es del orden de la calculada para la masa 138. Además, puede considerarse que todo el ^{135}Xe formado y cuyo rendimiento de fisión es del mismo orden de los otros dos, pasa por captura neutrónica a ^{136}Xe debido a que la sección eficaz del ^{135}Xe es elevadísima ($2,65 \cdot 10^6$ barn) [18-23]. Es decir, a masa 136 se detectaría todo el ^{136}Xe , el formado directamente por fisión y el que proviene por captura neutrónica del ^{135}Xe y siendo la intensidad teórica de este pico el doble que la del pico máximo. Sin embargo, sólo se ioniza un 8% de este gas por lo que la intensidad es muy inferior a la esperada.

En el caso del kripton, otro producto gaseoso de fisión, este efecto es mucho más acusado ya que su potencial de ionización es aún más elevado que el del xenon, por lo que no puede detectarse. El resto de productos de fisión no presentan afortunadamente este problema ya que sus bajos potenciales de ionización (inferiores a 6 eV) permiten su completa ionización en el plasma. Pese a que la señal que se obtiene de los diferentes isótopos de xenon es muy inferior a la esperada, su

medida permite conocer la composición isotópica del xenon producido por fisión, como se ha estudiado en el apartado 3.1.2.

Como ya se adelantó anteriormente, la técnica del LA-ICP-MS permitiría la obtención de información de la distribución radial de isótopos en una muestra sólida. La obtención de información espacial de la composición isotópica del xenon producido por fisión sería de gran utilidad para el estudio de los rendimientos de fisión del ^{235}U y ^{239}Pu (grado de quemado) así como de las reacciones de captura neutrónica que se dan en el combustible durante su período de quemado en el reactor. Hasta la fecha no se dispone de este tipo de información, por lo que puede considerarse que con la técnica del LA-ICP-MS se abre un nuevo campo en la caracterización de combustibles irradiados.

Por último, a modo de resumen, en la Figura 3.1.9 se hace una comparación entre las intensidades obtenidas para la disolución (ICP-MS) y las observadas en el análisis directo del sólido por la ablación por láser en la zona de masas comprendida entre 125 y 136 uma. Se puede observar claramente en la figura que a masa 136 por ejemplo, por vía húmeda sólo se obtiene señal correspondiente al ^{136}Ba obtenido captura neutrónica del ^{135}Cs , cuya proporción dentro de los productos de fisión con masa 136 es mínima.

Mediante el análisis del sólido sí se observa el xenon, aunque como antes se ha apuntado la altura del pico es muy inferior a la que debería aparecer pero es suficiente como para conocer la composición isotópica del xenon como producto de fisión. A masa 134 también se observan mezclas entre isótopos del xenon e isótopos de cesio y bario. El ^{134}Cs se produce por captura neutrónica del ^{133}Cs y posteriormente decae en ^{134}Cs (vida media 2,06 años). Por tanto, en la disolución sólo se observan los picos correspondientes al cesio y al bario mientras que, utilizando el láser, los tres elementos se encuentran mezclados en mayor o menor proporción. Como ya se ha indicado anteriormente, el uso de filtros permitiría la separación del xenon de los otros isótopos interferentes por lo que la medida de las abundancias isotópicas es posible sin mayores dificultades. Los otros dos isótopos principales de xenon (131 y 132) y los isótopos de yodo (127 y 129) se encuentran libres de interferencias.

De estos estudios iniciales se puede deducir que es posible la aplicación de esta técnica a la caracterización del combustible gastado, que proporciona información de isótopos que se pierden en el proceso de disolución para su posterior

análisis por vía húmeda y, sobre todo que tiene la capacidad de obtener espectros completos de los isótopos presentes en una zona determinada del combustible, lo que permite el estudio de la distribución radial de los productos de fisión y de los actínidos en este tipo de materiales.

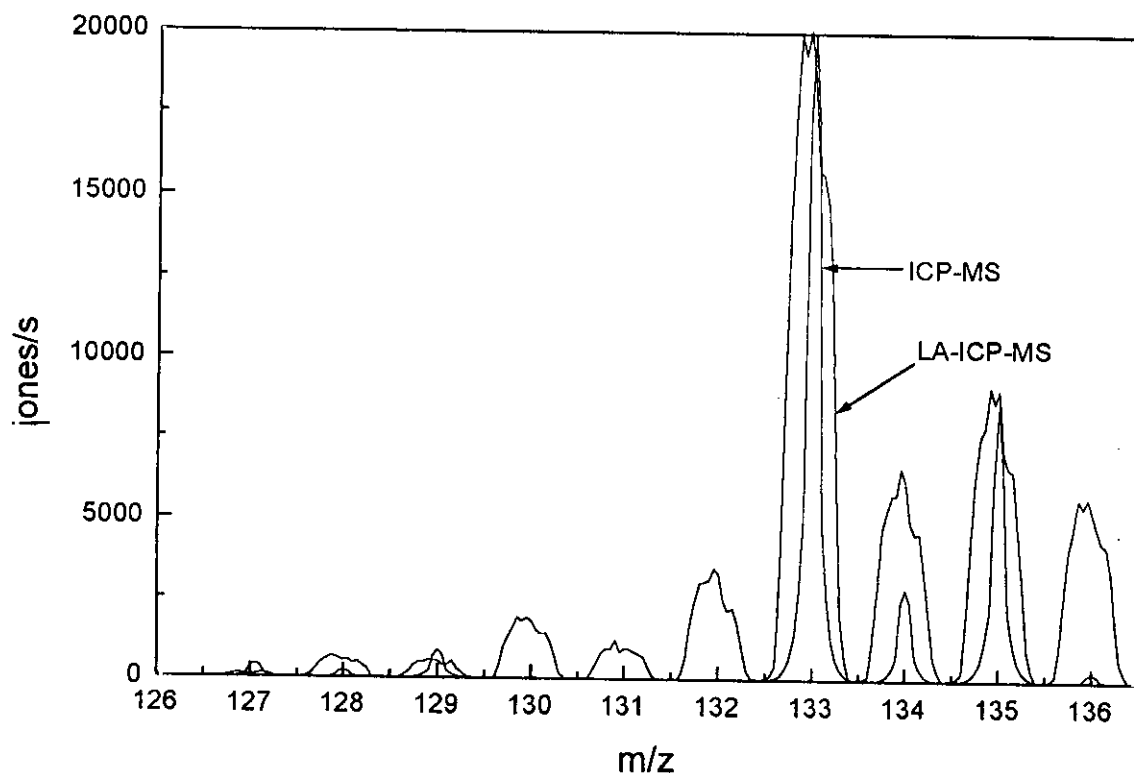


Figura 3.1.9. Comparación entre LA-ICP-MS (análisis directo sobre el sólido) e ICP-MS (análisis por vía húmeda) en una muestra de MOX irradiado en el intervalo de masas correspondiente al xenón.

3.2 ESTUDIO DE DISTRIBUCIÓN RADIAL DE NÚCLIDOS EN COMBUSTIBLES NUCLEARES IRRADIADOS

3.2.1 Combustible B2

3.2.1.1 Productos de fisión

+ Espectros de masas

En todas las muestras estudiadas se realizaron medidas a lo largo del diámetro de la pastilla de combustible gastado. En cada punto estudiado, normalmente de 0,5 mm de diámetro se realizaron 5 medidas consecutivas (barridos). Las figuras 3.2.1 y 3.2.2 muestran los espectros de masas obtenidos, respectivamente, en puntos correspondientes al centro y a las cercanías de la zona de interacción vaina-combustible.

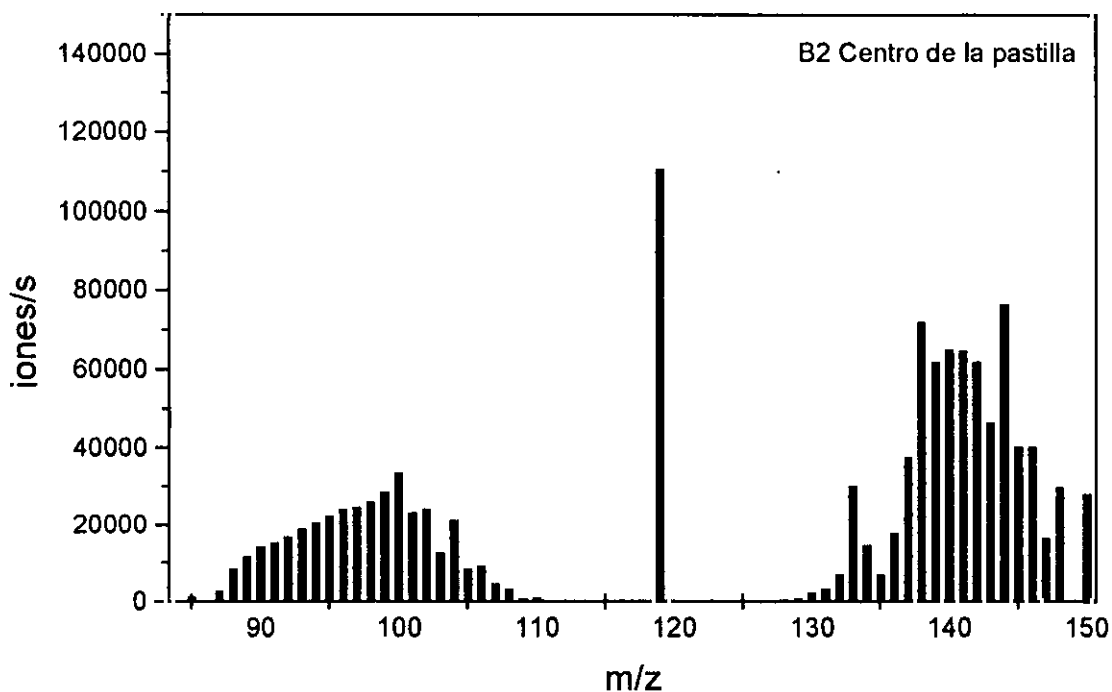


Figura 3.2.1. Espectro de masas observado para los productos de fisión en la zona central de la pastilla del combustible irradiado B2

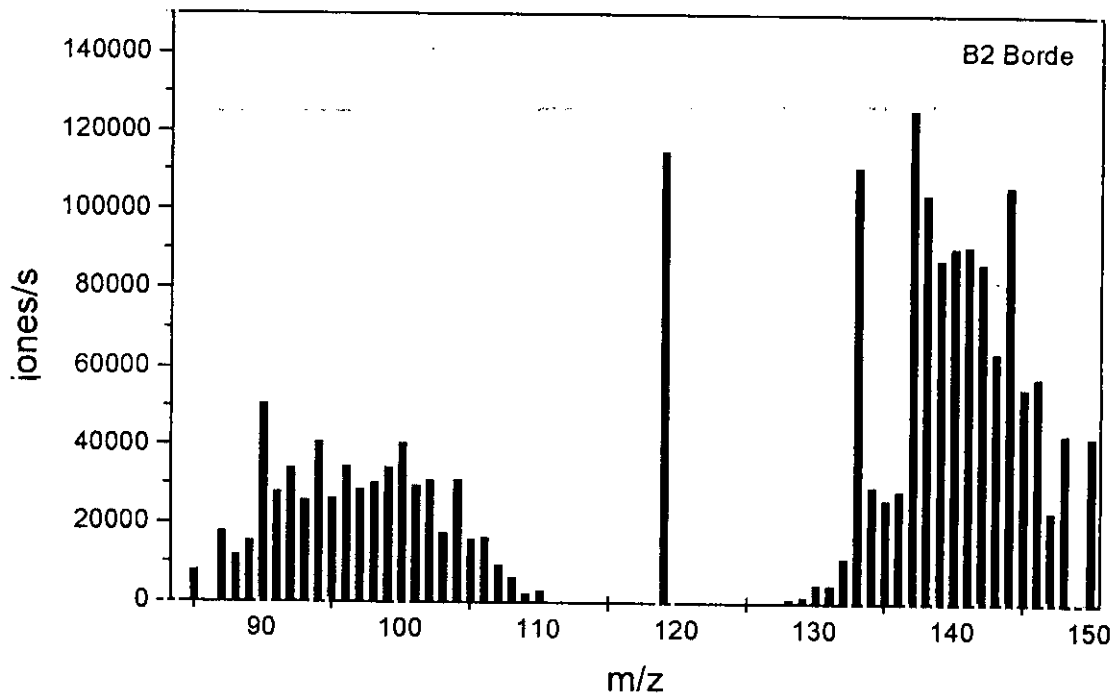


Figura 3.2.2. Espectro de masas observado para los productos de fisión en la zona cercana al borde de la pastilla del combustible irradiado B2

Los espectros muestran las intensidades (en iones/s) obtenidas en el intervalo de masas correspondiente a los productos de fisión. El pico observado a relación m/z 119 corresponde a $^{238}\text{U}^{2+}$, isótopo mayoritario en la muestra, cuya variación además a lo largo de la misma no es importante.

Ambos espectros presentan diferencias significativas. En primer lugar, y en el intervalo de masas de los productos ligeros de fisión, el espectro de masas obtenido en las cercanías del borde de la pastilla presenta una distribución diferente a la encontrada en la zona central de la misma. Esta distribución coincide con un aumento de la señal de los isótopos de masas 90, 91, 92, 94, y 96, correspondientes al circonio presente en la aleación de la vaina de la varilla de combustible (Zircaloy). En este caso, se puede afirmar que el punto estudiado apenas roza la vaina de combustible, proporcionando información interesante sobre los productos de fisión y actínidos formados en esa zona.

En ese intervalo masas y comparando los dos espectros, se observa, en general, un aumento de las señales de todos los isótopos en el espectro obtenido en

el borde de la pastilla, hecho debido a la mayor tasa de quemado de combustible en esa zona consecuencia del mayor flujo de neutrones en su espectro térmico. Asimismo se observa un aumento más significativo en el isótopo de masa 87 (^{87}Rb) como consecuencia de la posible migración del mismo hacia zonas más frías del combustible [47].

En el intervalo correspondiente a los productos de fisión más pesados se observa, en ambos casos, una distribución muy diferente. Por un lado se observan picos de menor intensidad correspondientes a isótopos de xenon producidos por fisión. Como ya se ha mencionado en el apartado 3.1.2, este elemento presenta dificultades para su ionización en la fuente ICP, por lo que las intensidades observadas de sus isótopos son inferiores a las del resto. Por otra parte se observa la ausencia del pico correspondiente a masa 149 como consecuencia de su desaparición por reacciones de captura neutrónica del isótopo ^{149}Sm (sección eficaz 45 000 barn) [23].

Comparando los dos espectros, se observa prácticamente el mismo efecto: aumento de la intensidades de todos los isótopos en el espectro medido en el borde de la pastilla de combustible como consecuencia de la mayor tasa de fisión en esa zona debido al efecto anteriormente explicado.

Merece especial atención la diferencia encontrada en los isótopos de cesio (masas 133 y 137). Este elemento es de los que, por efecto del gradiente de temperatura entre el centro de la pastilla de combustible (más caliente) y la zona exterior (más fría), migran hacia el exterior debido a su bajo punto de fisión. Este comportamiento es análogo en todos los elementos volátiles (I, Cs) o gaseosos (Kr, Xe) producidos por fisión [47].

+ Distribución radial de las concentraciones relativas

El efecto del aumento de concentración de los productos de fisión en las cercanías de la interacción combustible-vaina puede visualizarse más fácilmente representando, en función del radio relativo de la pastilla de combustible (r/R), el cociente entre la intensidad observada para cada isótopo y la medida para uno de ellos que conozcamos que no varíe a lo largo de la pastilla de combustible, el ^{238}U . Como este último es el mayoritario y su medida es imposible mediante esta técnica, es necesario recurrir a alguna de sus especies ionizadas ($^{238}\text{U}^{2+}$, a masa 119 y

$^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ a masa 254). En este caso se ha considerado esta última especie más estable. Además, en el caso de $^{238}\text{U}^{2+}$ (m/z 119) se produciría en la zona de contacto una interferencia isobárica con el ^{119}Sn presente en la vaina de Zircaloy (aleación Zr Sn).

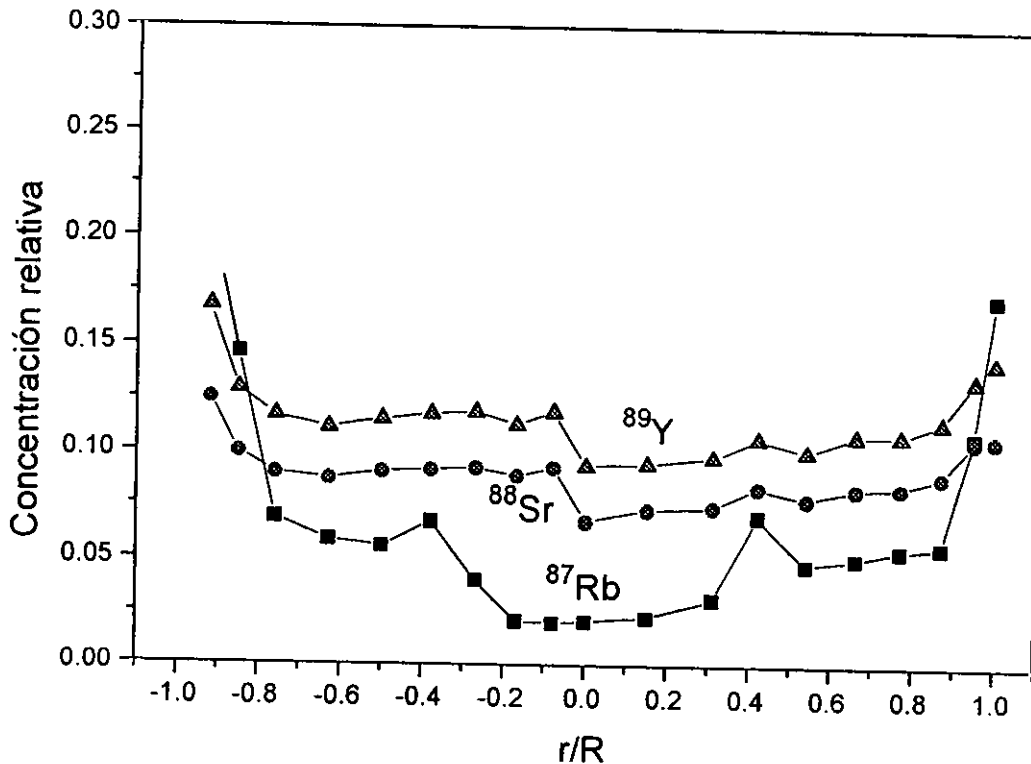


Figura 3.2.3. Concentraciones relativas observadas en función de r/R para el ^{87}Rb , ^{88}Sr y ^{89}Y en el combustible B2

En la figura 3.2.3 se observa la distribución de la concentración relativa para tres isótopos. De la figura se pueden distinguir claramente dos comportamientos diferentes. En general se observa, para los tres casos un aumento en las concentraciones en el borde. Sin embargo, este aumento es más acentuado en el caso del ^{87}Rb , debido al efecto de la migración del mismo hacia esa zona. Asimismo, se observa, para este isótopo una disminución de su concentración relativa en las zonas cercanas al centro de la pastilla, consecuencia del efecto de su migración, que coinciden con el aumento detectado en el borde [30,34,47].

Los otros dos isótopos medidos, ^{88}Sr y ^{89}Y , presentan un comportamiento más uniforme que se puede atribuir a la ausencia del efecto de migración en los mismos. De

este modo, se deduce que para estos isótopos no se produce movilización, por lo que puede decirse que permanecen en el lugar donde se formaron por la fisión.

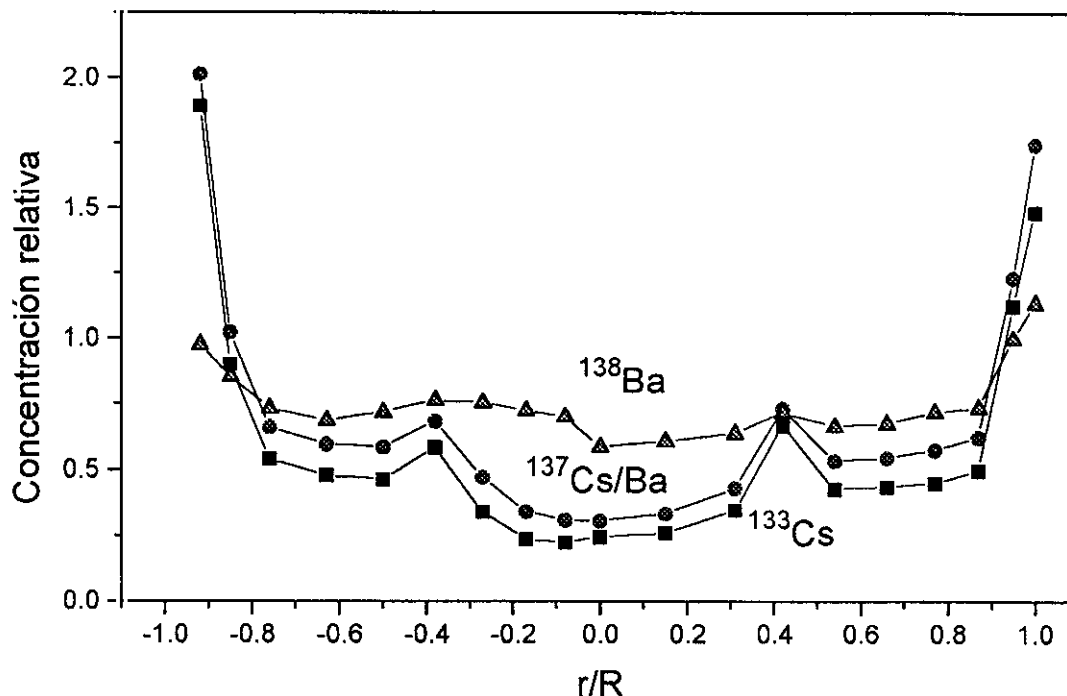


Figura 3.2.4. Concentraciones relativas observadas en función de r/R para isótopos de cesio y bario en el combustible B2

El efecto de la migración anteriormente reseñado quede más patentemente reflejado en las concentraciones relativas en función del radio que se muestran, para isótopos de cesio y bario, en la figura 3.2.4. El ^{138}Ba se comporta como producto de fisión que no migra, con lo cual el aumento de su concentración en las cercanías de la vaina es debido a su mayor formación por fisión en esa zona.

Los isótopos de cesio representados en esta figura, presentan un comportamiento paralelo. Hay que hacer constar que, pese a que a masa 137 se produce una interferencia isobárica como consecuencia de la desintegración del ^{137}Cs (30,17 años)[18], lo medido a esa masa es una mezcla entre ^{137}Ba y ^{137}Cs . Sin embargo, a efectos de considerar la magnitud de la migración, se considera que durante todo el periodo de operación del combustible en el reactor (aproximadamente

1 año) apenas se ha podido formar el isótopo de bario, con lo que se puede asignar a esa masa el isótopo de cesio en el momento del final de irradiación del combustible.

Ambos isótopos presentan un comportamiento análogo al ^{87}Rb pero aún más acentuado. Se detecta una menor concentración de ambos en la zona central de la pastilla que coincide con un brusco aumento de las mismas en las zonas más externas.

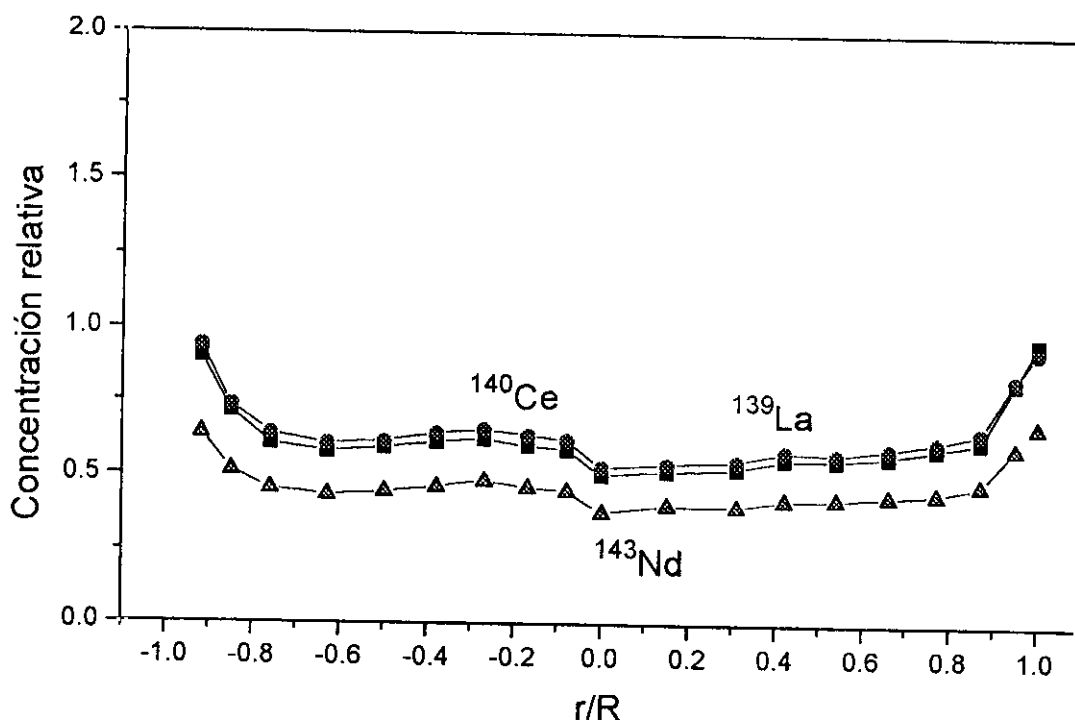


Figura 3.2.5. Concentraciones relativas observadas en función de r/R para isótopos de lantano, cerio y neodimio en el combustible B2

Finalmente en la figura 3.2.5 se representan como ejemplo tres isótopos que efectivamente no migran, ^{139}La , ^{140}Ce y ^{143}Nd . El perfil de sus concentraciones relativas presentan un comportamiento paralelo en todo el intervalo de r/R confirmándose la inexistencia del efecto de su migración. La diferencia entre sus concentraciones relativas es debida al diferente rendimiento de fisión en cada uno de ellos, coincidiendo los valores prácticamente para los isótopos de La y Ce y siendo menor del previsto para el caso del isótopo de Nd [134-135].

Los valores de los rendimientos de fisión del ^{235}U para cada uno de ellos son 6,356% (masa 139); 6,207% (masa 140) y 5,963 (masa 143), con lo cual sus concentraciones relativas deberían ser similares. Sin embargo, el ^{143}Nd se encuentra a concentraciones menores. Este hecho es consecuencia de su elevada sección eficaz de captura (325 b) lo que produce que una vez formado, parte del mismo reaccione con los neutrones para producir ^{144}Nd [18,134-135].

+ Distribución radial de las relaciones isotópicas

Las relaciones isotópicas entre los diferentes productos de fisión a lo largo del diámetro de la pastilla de combustible no deberían presentar teóricamente grandes variaciones debido a que los rendimientos de fisión son independientes del flujo de neutrones. Sí cabe esperar ligeras variaciones en aquellos productos de fisión cuyos rendimientos difieran mucho si proceden de la fisión del ^{235}U o del ^{239}Pu . En las zonas del combustible donde se produzca una mayor fisión debida al ^{239}Pu algunas relaciones isotópicas diferirían de las encontradas en zonas donde la fisión es mayoritariamente del ^{235}U .

Para estudiar estas distribuciones se representan, en función del radio relativo de la pastilla, las relaciones isotópicas encontradas para isótopos producidos por fisión del mismo elemento. En la figura 3.2.6 se muestran las relaciones isotópicas observadas en este combustible entre diferentes isótopos de circonio. De ella puede deducirse que para valores comprendidos entre -0,9 y + 0,9 r/R las relaciones encontradas son prácticamente constantes estando las ligeras variaciones detectadas dentro del error experimental.

Las variaciones, en este caso, se producen en las cercanías de la vaina debido, a que en la zona estudiada se ha producido, por la acción del láser el arranque de partículas de la vaina. Este hecho produce los efectos observados en la figura. Por un lado la relación 90/94 varía debido a que el ^{90}Zr es el isótopo mayoritario de Zr. Aunque en el resto de combustible gran parte del isótopo a masa 90 sea ^{90}Sr (periodo de semidesintegración 28,5 años), en la vaina se encuentra el ^{90}Zr , por lo que su relación a ^{94}Zr será la correspondiente, aproximadamente, a la existente en el circonio natural ya que las secciones eficaces de ambos isótopos son muy bajas y del mismo orden, por lo que no cabe pensar en grandes variaciones

producidas por la desaparición de alguno de los isótopos por reacciones de captura neutrónica.

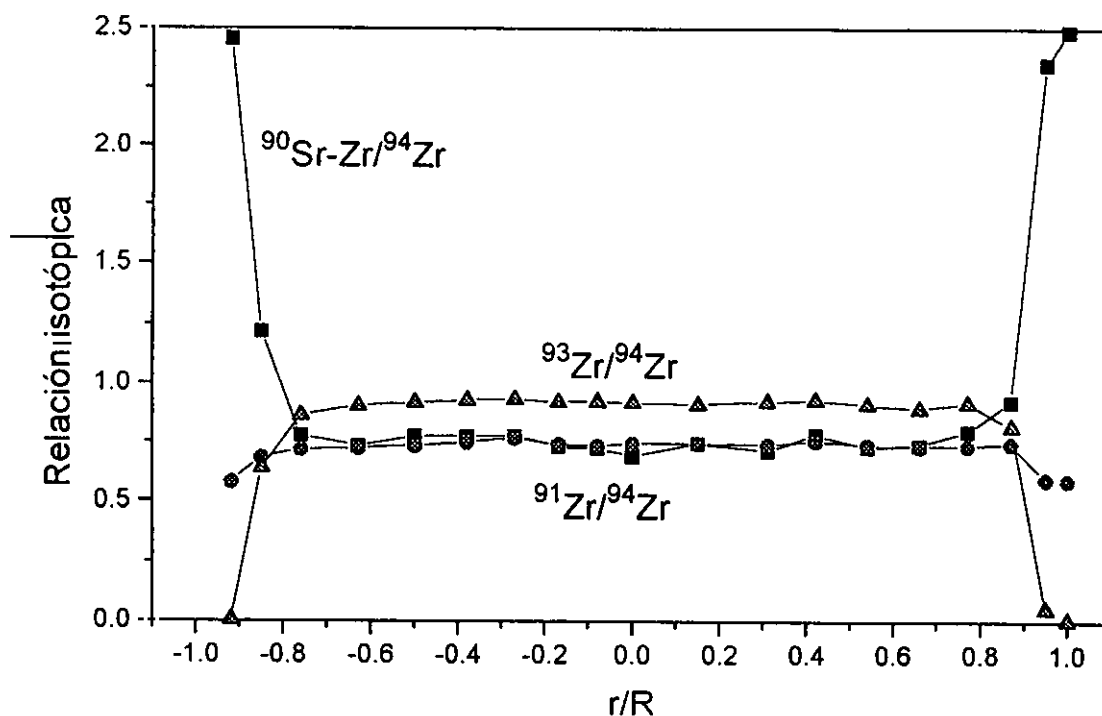


Figura 3.2.6. Relaciones entre diversos isótopos de circonio en función del radio relativo encontradas en el combustible B2.

El mismo hecho se observa en la relación $^{91}\text{Zr}/^{94}\text{Zr}$. Aparece una zona plana a lo largo de la mayoría del combustible (relación de ambos isótopos producidos por fisión) alcanzándose la relación natural [19] en las cercanías del borde de la pastilla.

El caso de la otra relación representada en la figura es diferente. El ^{93}Zr es un isótopo radiactivo de vida larga ($1,5 \cdot 10^6$ años) que no está presente en la vaina [18]. Por esa razón en las cercanías del borde su relación frente al ^{94}Zr debería tender a cero, como de hecho se observa en la figura.

Sin embargo, es posible que aparezca algo de ^{93}Zr en la vaina, como consecuencia de la captura neutrónica del ^{92}Zr , aunque su pequeña sección eficaz hace que esta reacción se produzca en bajísima proporción.

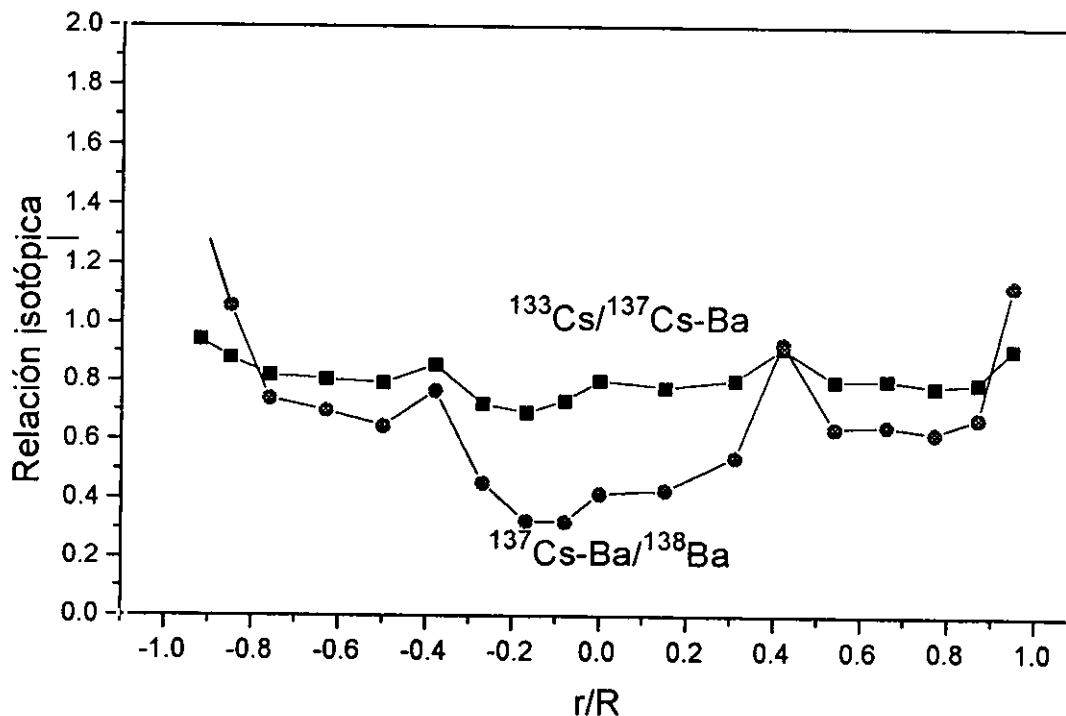


Figura 3.2.7. Relaciones entre isótopos de cesio y bario en función del radio relativo encontradas en el combustible B2.

La figura 3.2.7 muestra un perfil diferente. En ella se han representado relaciones entre isótopos que migran y lo que no lo hacen. En el caso de la relación entre $^{137}\text{Cs-Ba}$ y ^{138}Ba se observa claramente este efecto. Existe una zona en la parte central donde la relación es baja frente al resto de la pastilla, aumentando considerablemente en el resto por efecto de la migración del cesio hacia la parte externa. La relación entre los dos isótopos de cesio presenta un perfil relativamente constante aunque en este caso parece que el error experimental es algo más elevado.

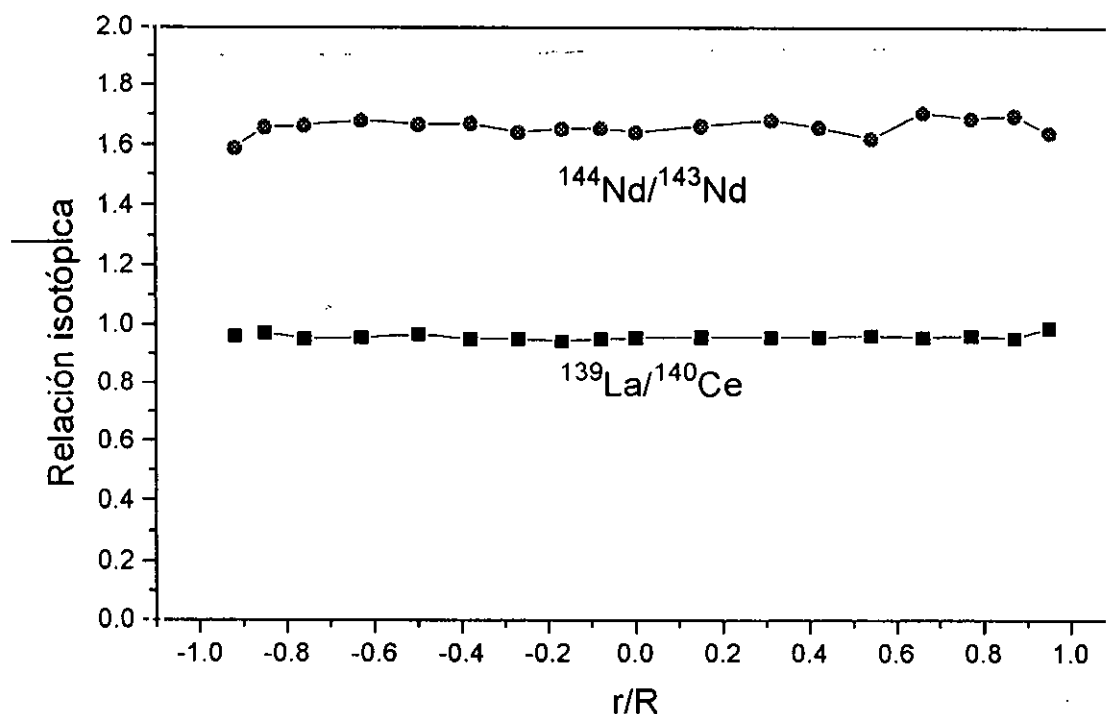


Figura 3.2.8. Relaciones entre diversos isótopos de neodimio, cerio y lantano en función del radio relativo encontradas en el combustible B2.

Por último la figura 3.2.8 muestra un comportamiento constante en ambos casos. En el caso de los isótopos de Nd se observa un valor más alto al que correspondería el rendimiento de fisión. Ambos isótopos tienen rendimientos de fisión similares, sin embargo se produce un enriquecimiento en ^{144}Nd a partir del ^{143}Nd por el efecto mencionado en el apartado anterior.

Al igual que en el caso de los isótopos de Nd, para la relación entre ^{139}La y ^{140}Ce se observa un valor constante a lo largo de todo el radio.

En las Tablas 3.2.I y 3.2.II se muestran las relaciones isotópicas medias observadas en este combustible. Los valores están corregidos del efecto de discriminación de masas según el procedimiento estudiado en la sección 2.4. Los datos han sido comparados con los cálculos proporcionados mediante el código KORIGEN para un combustible con este grado de quemado [123-124].

Tabla 3.2.I. Relaciones isotópicas medidas y corregidas observadas en el combustible B2 para los productos ligeros de fisión. Comparación con cálculos teóricos de KORIGEN

Relación	ΔM	Val.medido	Val corr	KORIGEN	EXP/TEO
$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$	2	0.454	0.493	0.465	1.060
$^{89}\text{Y}/^{88}\text{Sr}$	-1	1.297	1.248	1.328	0.939
$^{90}/^{88}\text{Sr}$	-2	1.733	1.606	1.605	1.000
$^{90}/^{94}\text{Zr}$	4	0.749	0.890	0.764	1.164
$^{91}\text{Zr}/^{94}\text{Zr}$	3	0.740	0.840	0.80	1.050
$^{92}\text{Zr}/^{94}\text{Zr}$	2	0.815	0.885	0.834	1.061
$^{93}\text{Zr}/^{94}\text{Zr}$	1	0.907	0.944	0.933	1.012
$^{96}/^{94}\text{Zr}$	-2	1.136	1.053	1.018	1.034
$^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$	-2	1.083	1.003	1.014	0.990
$^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$	-3	1.149	1.027	1.034	0.993
$^{100}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$	-5	1.481	1.236	1.153	1.072
$^{99}\text{Tc}/^{95}\text{Mo}$	-4	1.270	1.096	1.042	1.052
$^{102}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$	-1	1.023	0.984	0.970	1.014
$^{103}\text{Rh}/^{101}\text{Ru}$	-2	0.544	0.504	0.578	0.872
$^{106}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$	-1	0.943	0.907	1.805	0.503
$^{107}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$	-2	0.524	0.486	0.799	0.608
$^{108}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$	-3	0.350	0.313	0.494	0.633

En esta Tabla se observa una buena correlación entre los datos experimentales y los proporcionados mediante el código KORIGEN para la mayoría de las relaciones isotópicas de los productos más ligeros de fisión. Se comienzan a detectar discrepancias mayores en el caso de isótopos de Rh y Pd, hecho probablemente debido a la baja intensidad de las señales y sobre todo a la posible interferencia del ^{105}Pd con el $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$, especie poliatómica que puede formarse en el plasma. La utilización, para el caso del Pd de la relación entre sus isótopos 107 y 108 da un valor más cercano al predicho por KORIGEN, sin embargo, las señales son

menos estables y varían más debido a ello, por lo que el valor obtenido puede estar sujeto a importantes errores experimentales.

Para la obtención de los valores medios de las relaciones isotópicas se ha considerado a partir de las figuras 3.2.6 y 3.2.7 que los valores son prácticamente constantes en las relaciones isotópicas no afectadas por efectos como la migración de núclidos o presencia de algunos de ellos en la vaina. A partir de todos los datos experimentales a lo largo de todo el diámetro de la pastilla se han calculado los valores medios, exceptuando, en los casos pertinentes, los observados en las cercanías de la vaina (isótopos de circonio).

El cálculo realizado no es estrictamente correcto ya que en las pastillas, al existir geometría circular no tiene el mismo peso un punto del centro que otro de la periferia. Por ello habría que realizar un cálculo más exhaustivo para conocer la media global de toda la pastilla para cada valor, asignando a cada medida el valor relativo o su aportación real según su posición en la pastilla.

Tabla 3.2.II. Relaciones isotópicas medidas y corregidas observadas en el combustible B2 para los productos pesados de fisión. Comparación con cálculos teóricos de KORIGEN

Relación	ΔM	Val.medido	Val corr	KORIGEN	EXP/TEO
$^{133}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$	4	0.793	0.868	0.881	0.985
$^{133}\text{Cs}/^{138}\text{Ba}$	5	0.591	0.663	0.861	0.770
$^{138}\text{Ba}/^{140}\text{Ce}$	2	1.153	1.205	1.048	1.150
$^{139}\text{La}/^{140}\text{Ce}$	-1	0.955	0.935	0.973	0.961
$^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	-1	1.666	1.631	1.597	1.021
$^{145}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	-2	0.869	0.833	0.827	1.007
$^{146}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	-3	0.890	0.836	0.802	1.042
$^{148}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	-5	0.661	0.597	0.576	1.036
$^{150}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	-7	0.633	0.550	0.640	0.859
Cociente Nd	-	1.515	1.576	1.595	0.988

En el caso de las relaciones isotópicas entre los productos de fisión este no es el caso ya que son prácticamente constantes en toda la geometría de la muestra, por lo que con la corrección antes mencionada apenas se observaría diferencia. Más adelante y, para el caso de los isótopos de los actínidos sí será necesaria esta corrección para dar valores globales ya que en algunos casos sí se observan diferencias apreciables en las relaciones isotópicas.

En el caso de los productos de fisión más pesados la correlación entre datos teóricos y experimentales sí presenta, una vez corregidos los errores por el efecto de discriminación de masas, coincidencias. La discrepancia más evidente tiene lugar al hacer las relaciones entre isótopos que migran frente a los que no lo hacen, es decir relaciones isotópicas que varían por efecto de la migración pero no por otras causas.

Para los isótopos de cesio la corrección por discriminación de masas se ha realizado extrapolando los datos obtenidos con SIMFUEL ya que en este material no aparece este elemento. Aún así la correlación es muy buena con datos teóricos que por sí mismo ya tienen cierto error.

En el caso de los isótopos de neodimio la correlación es mala sólo en caso de elevadas diferencias de masa. En el caso del cociente entre $^{143}\text{Nd}+^{144}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}+^{146}\text{Nd}$, la correlación es excelente. Esta relación tiene gran importancia porque evita el efecto de captura neutrónica, acercándose los datos más a los descritos en los rendimientos de fisión [134-135].

3.2.1.2 Actínidos

+ Espectros de masas

Las figuras 3.2.9 y 3.2.10 muestran, respectivamente, los espectros de masas obtenidos en el intervalo de masas de los actínidos, en posiciones de la muestra correspondientes al centro y al borde de la pastilla.

En estos espectros se observan las intensidades (iones/s) de isótopos de uranio (234, 235 y 236) con la excepción del ^{238}U , matriz del combustible. A masas más altas se observan ^{237}Np e isótopos de plutonio, americio y curio. De los isótopos de plutonio presentes en el combustible irradiado es imposible la determinación mediante esta técnica, del ^{238}Pu como consecuencia de su interferencia isobárica con el ^{238}U [18-19]. Sin embargo, su concentración en los combustibles es relativamente baja, no constituyendo, en general, más del 2% de todo el plutonio producido en el reactor.

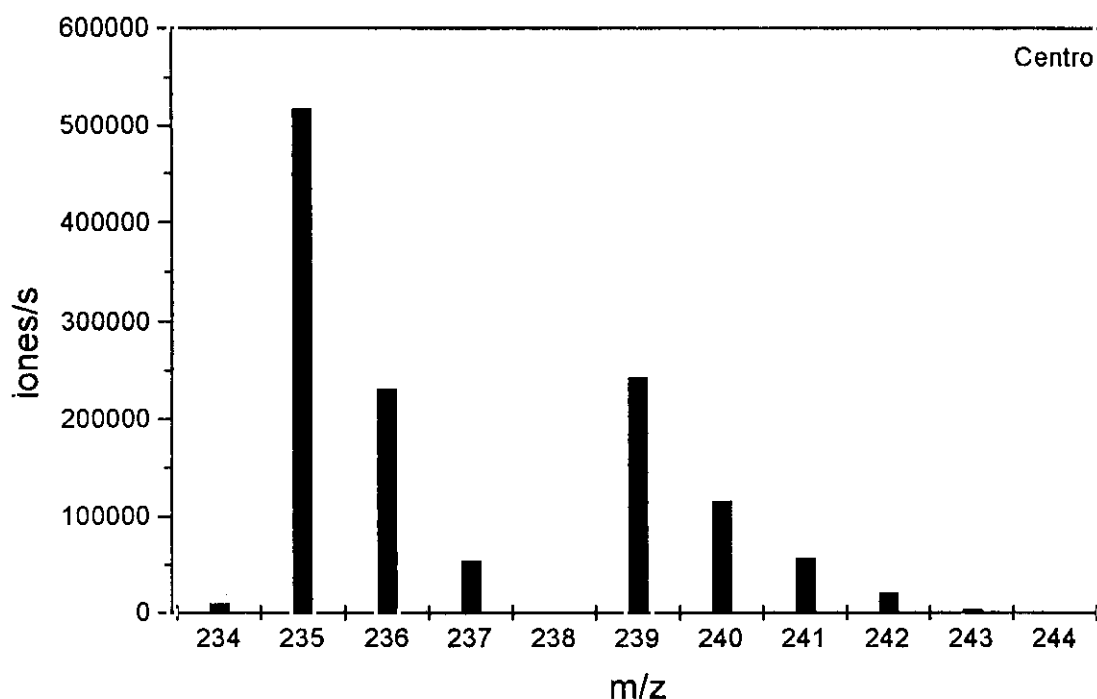


Figura 3.2.9. Espectro de masas de los actínidos en el combustible B2 en el centro de la pastilla

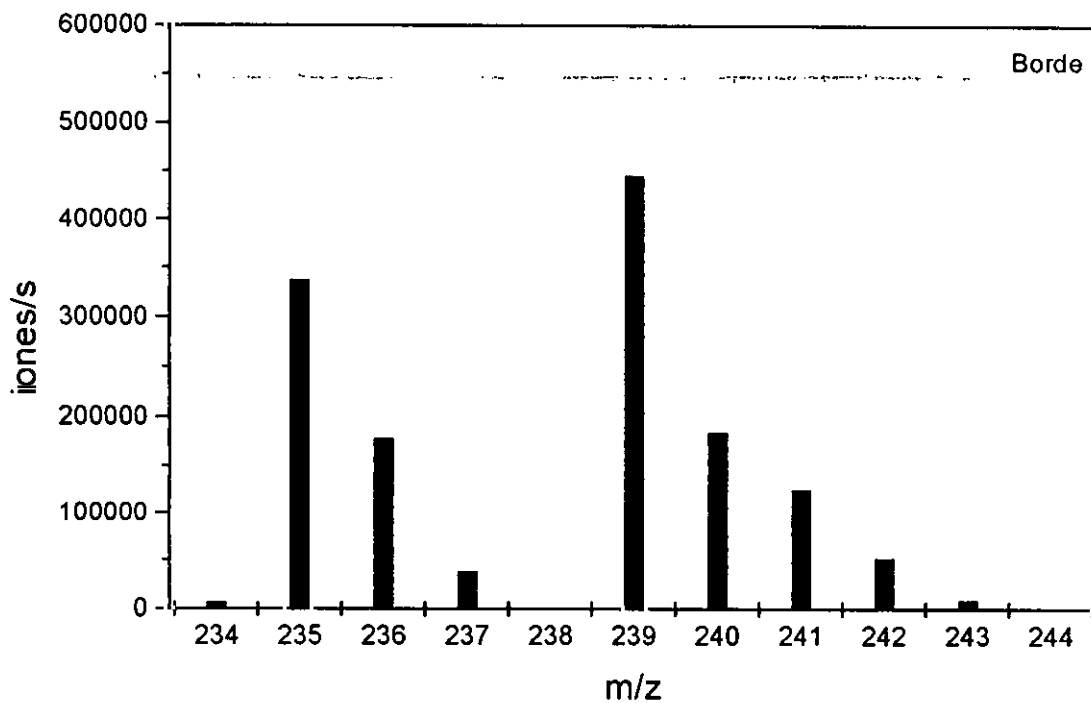


Figura 3.2.10. Espectro de masas de los actínidos en el combustible B2 en el borde de la pastilla

Existe también una interferencia en la masa 241 debida al corto periodo de semidesintegración del ^{241}Pu (14,4 años) que da lugar a ^{241}Am (432,6 años) [18]. Sin embargo, a efectos prácticos de considerar el combustible a la salida del reactor, se puede aproximar que, en gran proporción a ese valor de masa el isótopo presente es ^{241}Pu .

En la Tabla 3.2.III se muestran los valores (en gramos por tonelada de uranio cargado al reactor) en la descarga para ambos isótopos en función del grado de quemado calculados mediante KORIGEN para un combustible cuyo enriquecimiento inicial en ^{235}U es del 3,2% [17-123].

De esta tabla se puede deducir que, en la descarga, el ^{241}Am no representa más del 3% del total correspondiente a ese número de masa, disminuyendo ese valor al aumentar el grado de quemado.

Tabla 3.2.III. Concentración en g/tU de ^{241}Pu y ^{241}Am en la descarga para diferentes grados de quemado en combustibles de UO_2 .

	Grado de quemado (MWd/tU)			
	40000	50000	60000	70000
Isótopo	Concentraciones en g/tU cargada al reactor			
^{241}Pu	1436	1715	1902	1989
^{241}Am	52	52	48	43

Entre ambos espectros se aprecian diferencias apreciables. Por un lado es evidente que en el centro de la pastilla el isótopo mayoritario es el ^{235}U , con la excepción evidente del ^{238}U . Sin embargo en el borde, es el ^{239}Pu , producido en mayor proporción en esa zona a partir del ^{238}U el isótopo más abundante entre los actínidos para el grado de quemado de este tipo de combustible [45].

Por otra parte se detecta una mayor intensidad en esa zona, de todos los isótopos formados por reacciones de captura neutrónica que son todos los transuránidos más el ^{236}U que no se carga al reactor cuando el combustible es uranio enriquecido no procedente del reprocesado, en cuyo caso sí se cargaría una pequeña proporción al reactor.

+ Concentraciones relativas de los actínidos en función de r/R

Las concentraciones relativas en función del radio de la pastilla presentan grandes variaciones en las cercanías de la vaina, tal y como se deduce de las figuras 3.2.11 y 3.2.12. Como referencia se ha considerado, indirectamente, el ^{238}U a través de la especie medida a masa 254 ($^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$). Se supone que el isótopo mayoritario de uranio apenas presenta variaciones a lo largo de la pastilla.

El comportamiento de los isótopos presentes es diferente según se consideren uranio o los elementos transuránicos. En el caso de los isótopos de uranio medidos el perfil de sus concentraciones relativas puede presentar una ligera disminución en las cercanías del borde (caso del ^{235}U) o un aumento, tampoco muy apreciable, en el caso del ^{236}U .

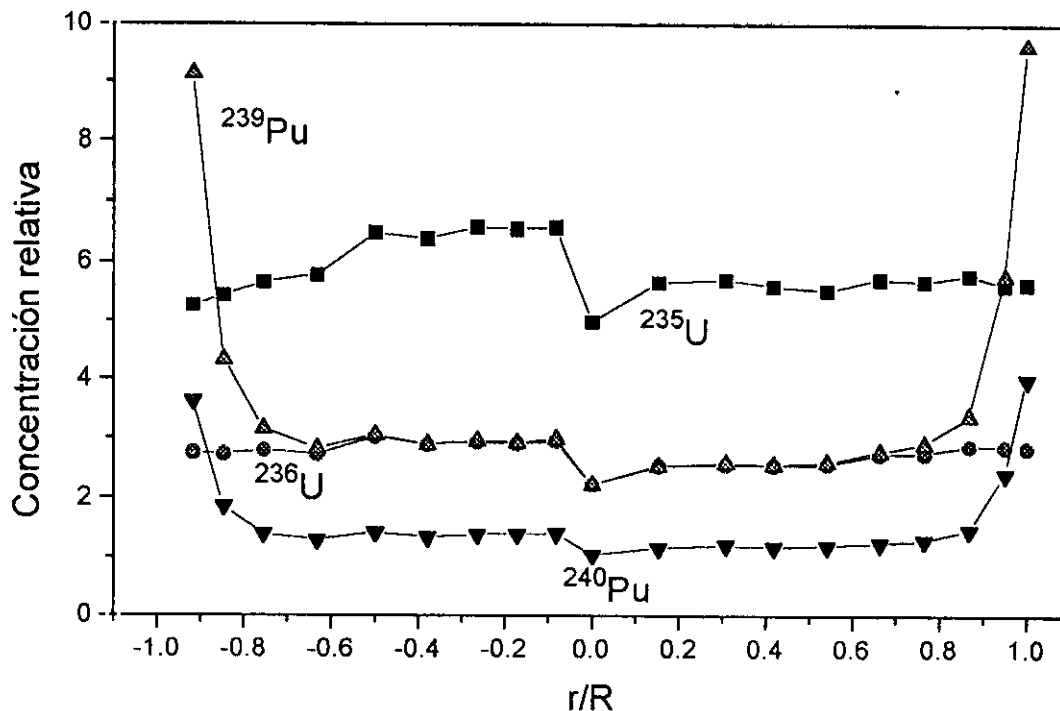


Figura 3.2.11. Concentraciones relativas en función de r/R para isótopos de uranio y plutonio.

La variación de la concentración del ^{235}U es debida a la mayor tasa de fisión en las cercanías del borde como consecuencia del mayor flujo neutrónico. Del mismo modo, en el caso del ^{236}U apenas se aprecia un ligero aumento en su concentración ya que en esa zona pese a formarse en mayor proporción por reacciones de captura neutrónica a partir del ^{235}U , también desaparece como consecuencia del mismo tipo de reacción. Este hecho se traducirá en un aumento significativo del ^{237}Np en esa zona [30].

Los isótopos de plutonio, al igual que los de americio y curio presentan perfiles similares entre ellos pero muy diferentes a los de uranio. En todos los casos se observa un aumento de hasta cuatro veces sus valores en el centro de la pastilla [10-45].

Este aumento es debido al mayor flujo neutrónico en esa zona. El ^{238}U , que constituye al inicio de la irradiación aproximadamente entre el 99,3% (reactores tipo

CANDU) y el 96% (reactores de agua ligera) del total de metal pesado en reactores térmicos, es una fuente prácticamente "inagotable" de generación de elementos transuránicos. Según aumenta el flujo, aumenta la concentración de ^{239}Pu , fisible, y a partir de él, todos los demás isótopos transuránicos. [45].

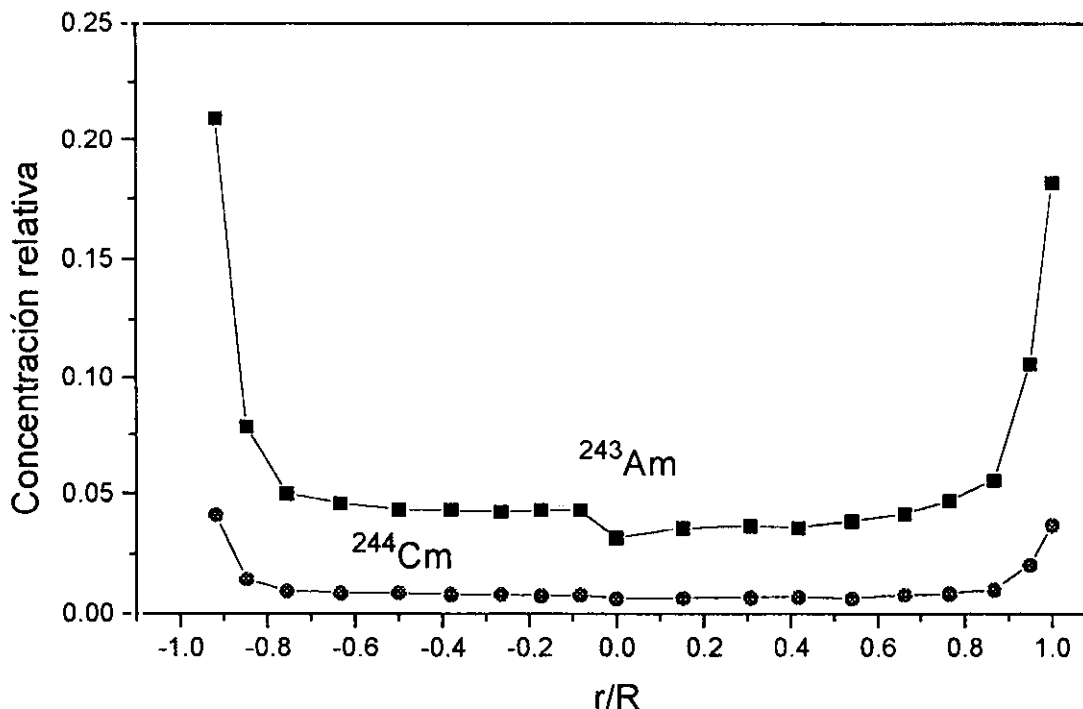


Figura 3.2.12. Concentraciones relativas de isótopos de americio y curio en función de r/R en el combustible B2.

Como consecuencia de este efecto, es en las zonas externas donde se produce un mayor quemado del combustible, ya que en esa parte donde más material fisible se va produciendo a partir del ^{238}U .

+ Relaciones isotópicas de los actínidos en función del radio

A diferencia de las relaciones isotópicas en función del radio relativo, en los isótopos de los actínidos sí se observa una clara variación de las relaciones isotópicas en función de la distancia al centro de la pastilla del combustible. En la figura 3.2.13 se muestra esta variación para relaciones entre isótopos de uranio y plutonio en el combustible B2.

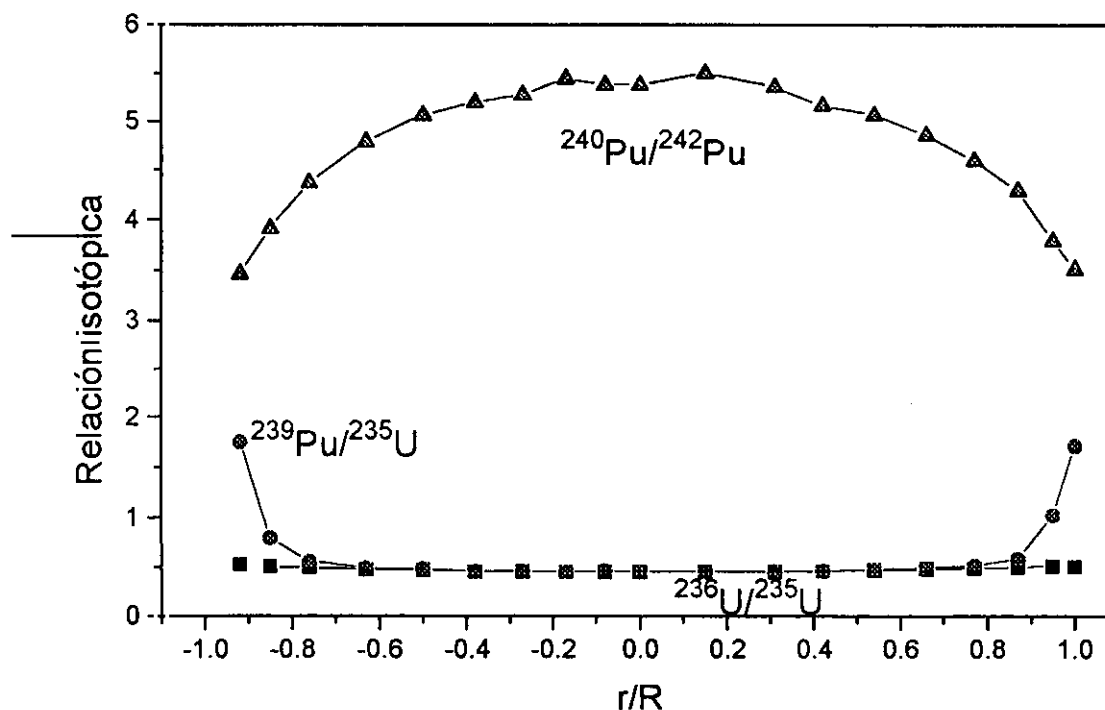


Figura 3.2.13. Variación de las relaciones isotópicas en el uranio y el plutonio en función de r/R para el combustible B2.

En esta gráfica se observa que la relación entre $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ es prácticamente constante a lo largo de todo el diámetro de la pastilla de combustible, obteniéndose un valor de esta relación de aproximadamente 0,5. Se aprecia en las cercanías de la vaina un ligerísimo aumento en esta relación que es debido a la más rápida disminución del isótopo fisible de uranio.

En el caso de la relación entre los dos isótopos fisibles ($^{239}\text{Pu}/^{235}\text{U}$), se observa un valor constante a lo largo de gran parte del diámetro de la pastilla. Este

valor es similar al obtenido anteriormente, de lo que se deduce que en este tipo de combustibles y para este grado de quemado, existe aproximadamente la misma cantidad de ^{236}U y ^{239}Pu , a excepción de las zonas cercanas al borde de la pastilla.

A partir de un cierto valor de r/R (aproximadamente 0,9) la relación entre ^{239}Pu y ^{235}U cambia drásticamente, detectándose un aumento en la relación consecuencia del aumento del ^{239}Pu simultáneo a la desaparición del ^{235}U en esa zona.

En cuanto a la relación entre los isótopos no fisibles de plutonio que se pudieron medir (relación $^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$), el comportamiento es completamente diferente a los observados hasta el momento. En la figura 3.2.13 se muestra un comportamiento simétrico de la relación, sin embargo no aparece una zona de valor constante más que en las zonas más cercanas al centro de la pastilla, a diferencia del caso anterior donde la variación sólo es apreciable en las zonas más externas.

Este hecho es debido probablemente a que el ^{240}Pu presenta una resonancia en su sección eficaz de captura en el intervalo de los valores de la energía de los neutrones incidentes. Como consecuencia de ello, se produce una mayor tasa de destrucción de ^{240}Pu para producir ^{241}Pu que es claramente función del radio de la pastilla. Este isótopo es por tanto muy sensible a las variaciones del flujo neutrónico térmico ya que el valor del mismo aumenta según se acerca la zona externa de la pastilla.

Como consecuencia de este efecto, el plutonio producido en un reactor nuclear no presenta abundancias isotópicas constantes en todo el combustible. Esto significa que el peso atómico del plutonio no es constante en todo el combustible para un mismo grado de quemado.

En la figura 3.2.14 se muestran las abundancias isotópicas medidas para los isótopos de plutonio (a excepción del 238) operando el equipo de LA-ICP-MS en las condiciones de lentes iónicas en las que en el intervalo de masas de los actínidos la discriminación de masas es despreciable [91,104-105].

En esta figura se muestran los cuatro isótopos de plutonio mayoritarios. A masa 241 la señal medida está constituida por una mezcla de ^{241}Pu y el producto de su decaimiento, el ^{241}Am . Como antes se ha indicado, aunque no se pueda discernir mediante esta técnica que fracción de la intensidad medida a esa masa corresponde

a cada elemento, sí da una idea de cual era la magnitud del ^{241}Pu en el momento de la descarga.

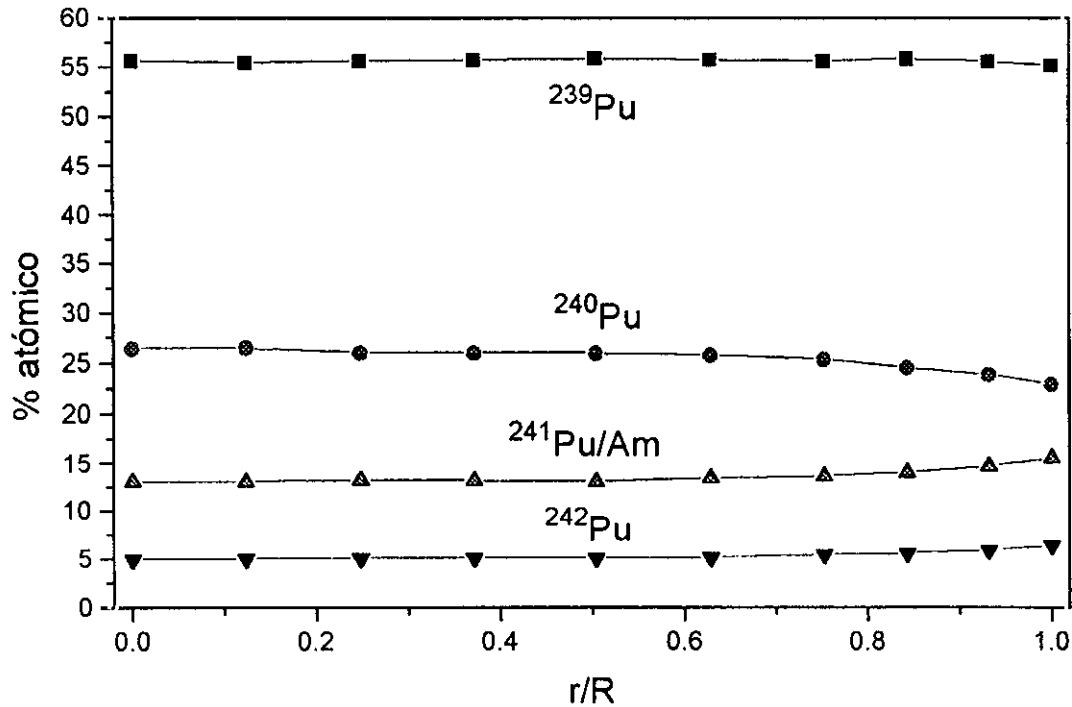


Figura 3.2.14. Abundancias isotópicas (at %) encontradas para isótopos de plutonio en el combustible B2 en función del radio relativo.

En general, para este grado de quemado, se observa un valor casi constante del ^{239}Pu y en ligero aumento en función del radio de los isótopos más pesados de plutonio en detrimento del ^{240}Pu . Estas variaciones serán mayores al aumentar el grado de quemado tal y como se estudiará en el siguiente apartado.

3.2.2 Combustible B4

Como se ha mencionado en la sección 2.3.2, B4 es un combustible irradiado en un reactor comercial tipo PWR cuyo enriquecimiento inicial, al igual que B2, era del 3,2% en ^{235}U . A diferencia de B2 este combustible ha sido irradiado en cuatro ciclos, alcanzándose un grado de quemado mucho más elevado, 53 000 MWd/TU.

El estudio de este combustible presenta diferencias con el B2 como a continuación se detallan.

3.2.2.1 Productos de fisión

+ Espectros de masas

De las zonas estudiadas de este combustible, en las figuras 3.2.15; 3.2.16 y 3.2.17, se muestran, respectivamente, los espectros de masas en el intervalo de los productos de fisión en el centro, cercanías de borde y borde de la pastilla.

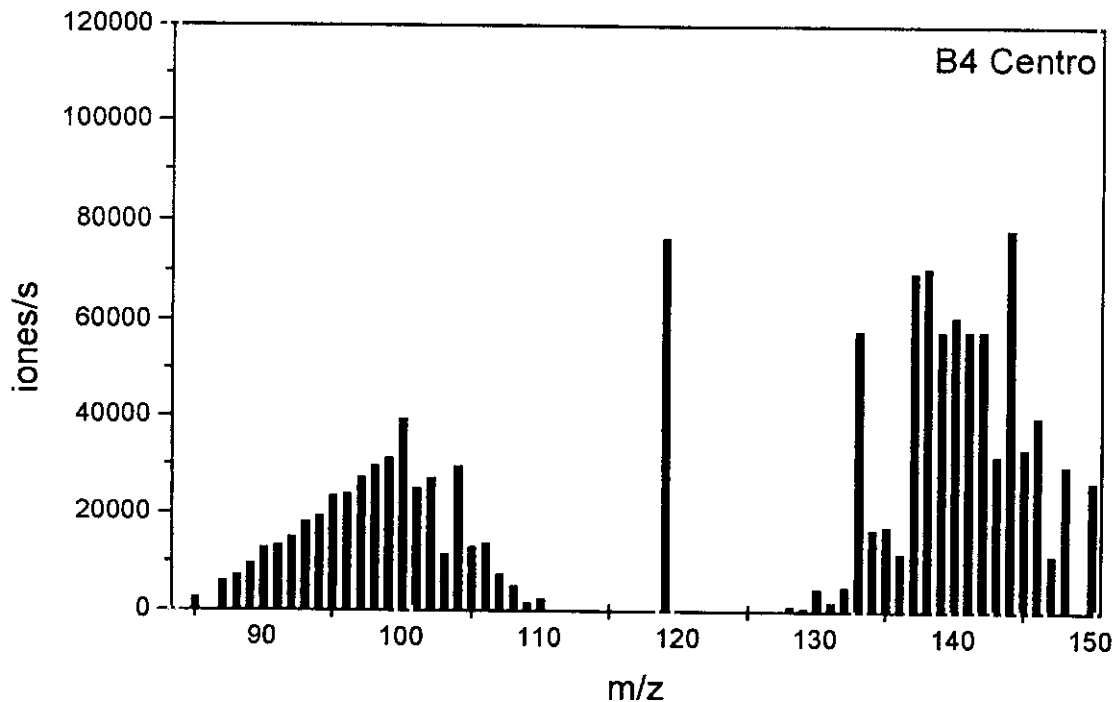


Figura 3.2.15. Espectro de masas observado para los productos de fisión en la zona central de la pastilla del combustible irradiado B4

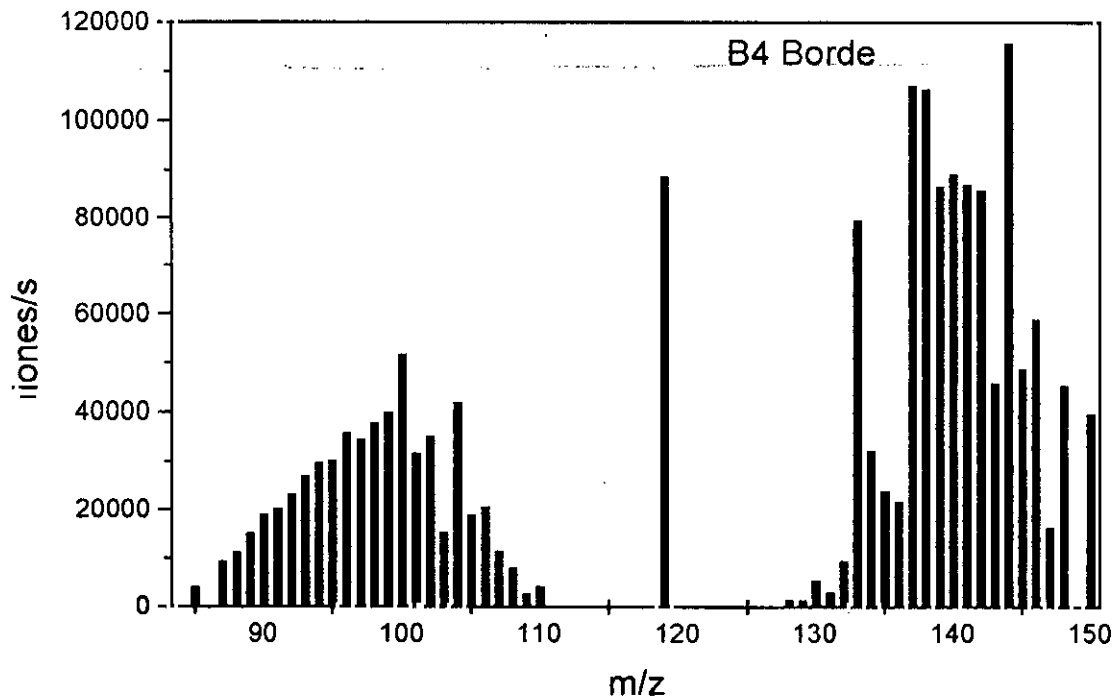


Figura 3.2.16. Espectro de masas observado para los productos de fisión en la zona cercana al borde de la pastilla del combustible irradiado B4

Las diferencias entre los tres espectros son evidentes. Entre el primero de ellos y el segundo, zona central y periférica, se observa, al igual que en el caso del combustible B2, un aumento en las señales de los productos de fisión en la zona cercana a la vaina. No se observa, sin embargo, un enriquecimiento tan apreciable de isótopos de cesio, como el que se mostraba en las figuras 3.2.1 y 3.2.2 correspondientes al combustible B2.

En general se puede afirmar que los espectros son cualitativamente casi similares, se detectan los mismos efectos anteriormente comentados (casos de ^{135}Xe y ^{149}Sm) [23]. Es ligeramente apreciable, de un modo muy cualitativo una intensidad algo más elevada en isótopos de masas comprendidas entre 103 y 108 con respecto al la observada en el caso anterior. Este hecho es debido a que en ese intervalo de masas existe una mayor diferencia entre los rendimientos de fisión del ^{239}Pu y el ^{235}U [134-135]. Como resultado de la mayor irradiación, y por tanto mayor grado de quemado, se produce una considerable contribución a la fisión por parte de este isótopo de plutonio, lo que se refleja en una ligera diferencia en los espectros debido a la mayor producción de isótopos, sobre todo, de paladio.

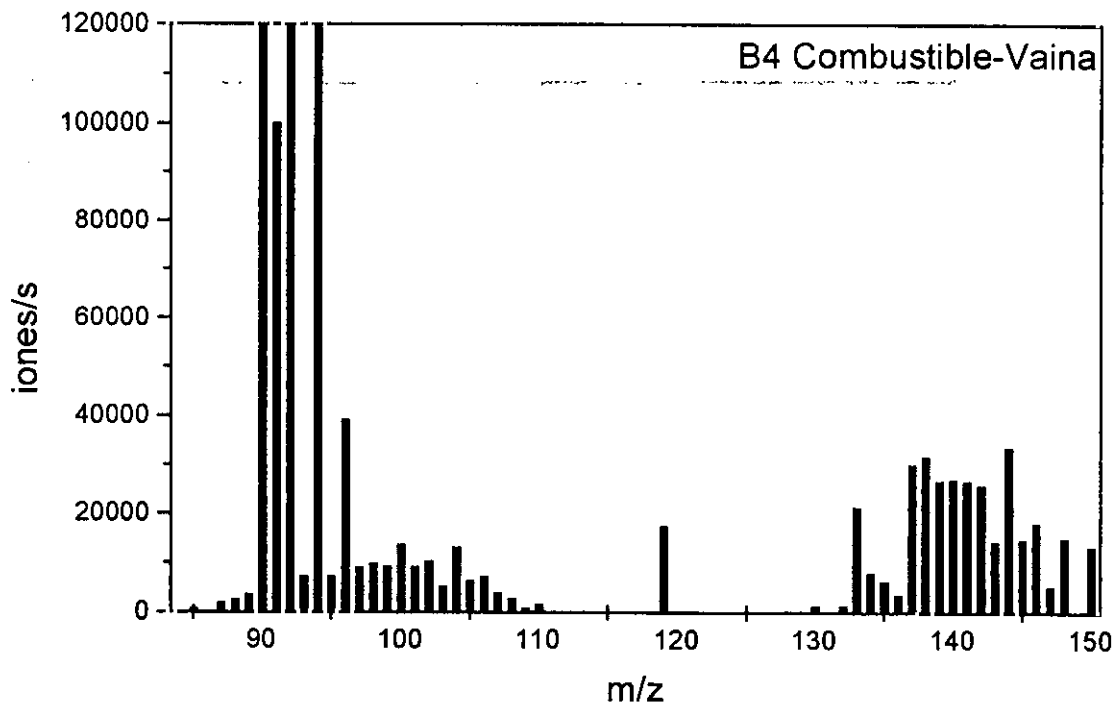


Figura 3.2.17. Espectro de masas observado para los productos de fisión en la zona de la interacción combustible-vaina en el combustible irradiado B4

El último de los espectros aquí representados, el correspondiente a las cercanías de la vaina, muestra un zona donde claramente ésta se halla representada (aumento muy significativo de isótopos de circonio) conjuntamente con las intensidades, más bajas, de los productos de fisión. Esta zona es de gran interés para conocer el cómo queda el combustible que está casi en contacto con la vaina. Al igual que en el caso anterior no se observa gran acumulación de cesio en esa zona como cabría prever.

+ Distribución de las concentraciones relativas de los productos de fisión

Al igual que en el caso del combustible anterior, se calcularon las relaciones entre cada isótopo y el estándar interno considerado ($^{254}\text{U}^{16}\text{O}^+$), representándose éstas en función del radio relativo de la pastilla.

El comportamiento, para todos los casos representados en las figuras 3.2.18; 3.2.19 y 3.2.20 es similar al observado en el caso del combustible B2. En la figura 3.2.18 se muestran algunos de los productos más ligeros de fisión. Se detecta un aumento considerable de la concentración relativa en todos los casos en las cercanías de la vaina, efecto producido por la mayor tasa de fisión, grado local de quemado, más elevado en dicha zona.

Los valores de las concentraciones relativas coinciden en el orden con los esperados según el rendimiento de fisión para cada número de masa [134-135]. De este modo, de la serie representada en la figura 3.2.18 el más abundante será el ^{99}Tc seguido del ^{97}Mo . Esto significa que ninguno de estos isótopos ha sufrido reacciones de captura significativas que produjeran una disminución de su concentración relativa.

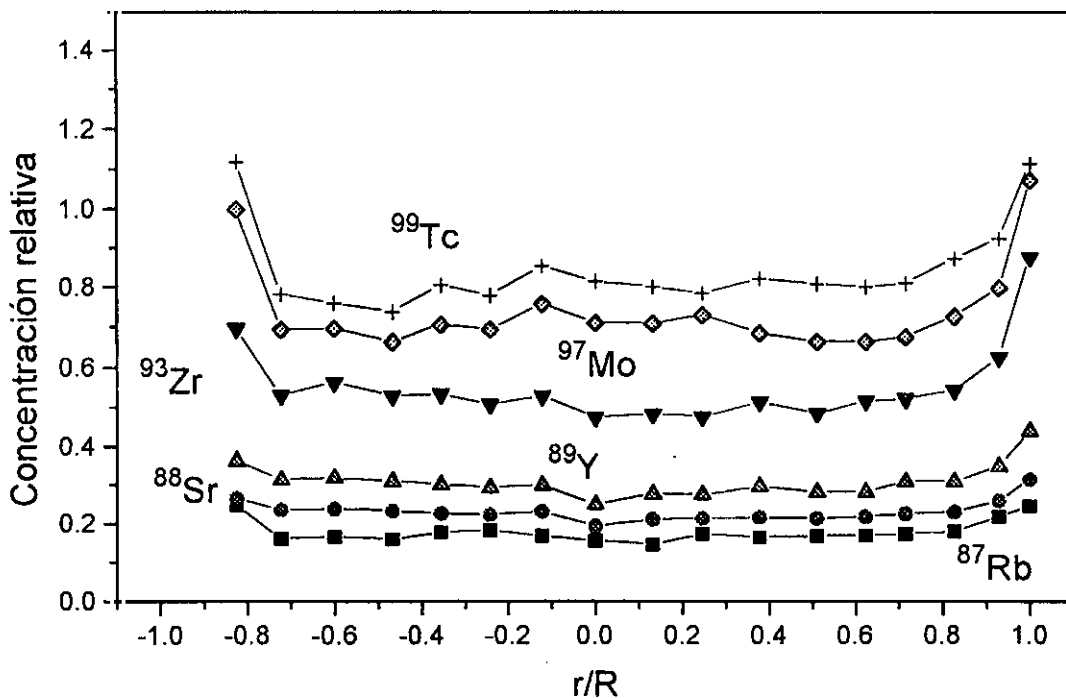


Figura 3.2.18. Concentraciones relativas observadas en función de r/R para algunos productos ligeros de fisión en el combustible B4

En la figura 3.2.19 se representan isótopos de cesio y bario, mostrándose un comportamiento similar al del caso anterior. No se observa migración significativa de

los isótopos de cesio, lo que no implica que ésta no se haya producido. Puede haberse producido, por efecto del elevado grado de quemado un considerable liberación del cesio al huelgo combustible-vaina existense, por lo que es posible que no se haya podido detectar la magnitud de este efecto en este combustible.

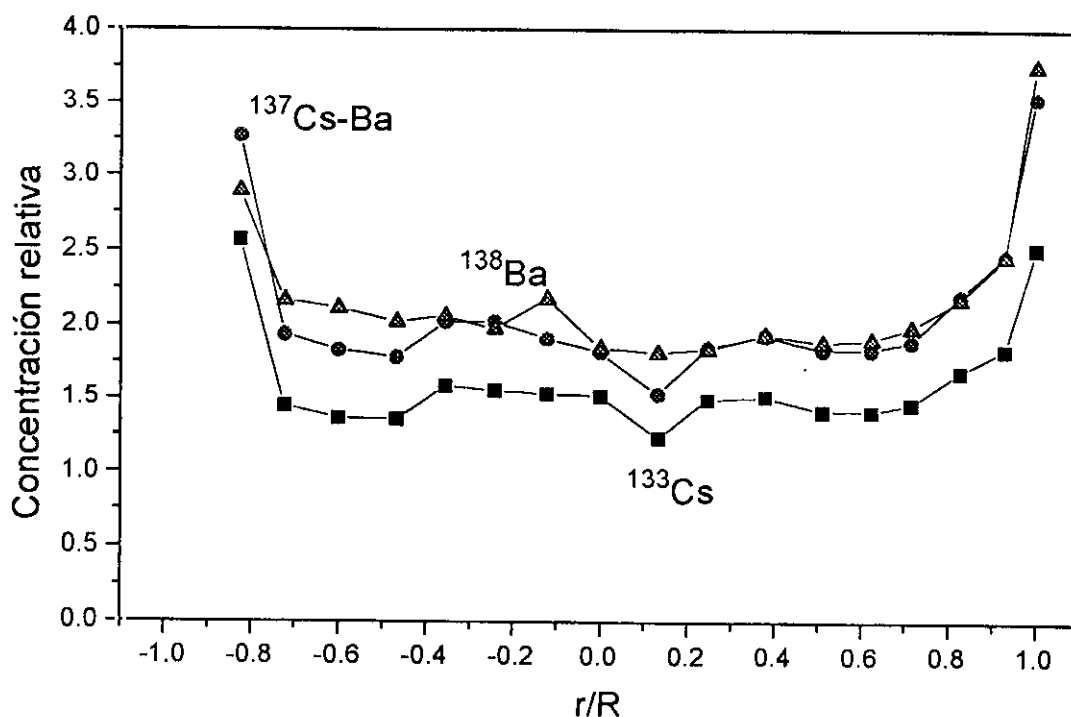


Figura 3.2.19. Concentraciones relativas observadas en función de r/R para isótopos de cesio y bario en el combustible B4

De la figura 3.2.20 se deduce un comportamiento similar de todos los isótopos. La asimetría observada es debida a que en uno de los bordes se haya tomado, mediante la acción del láser, una zona mucho más cercana a la vaina que en la zona inversa, lo que produce una mayor concentración relativa en algunos casos.

Los isótopos medidos de lantano y cerio presentan concentraciones relativas prácticamente paralelas a lo largo de todo el diámetro de la pastilla, como cabe esperar de los rendimientos de fisión, muy similares para ambos isótopos.

En el caso del ^{143}Nd se observa una concentración que es aproximadamente la mitad de la de los dos isótopos anteriores. Esta menor concentración no

corresponde a la del rendimiento de fisión debido a las capturas que se producen en este isótopo produciendo un aumento del ^{144}Nd .

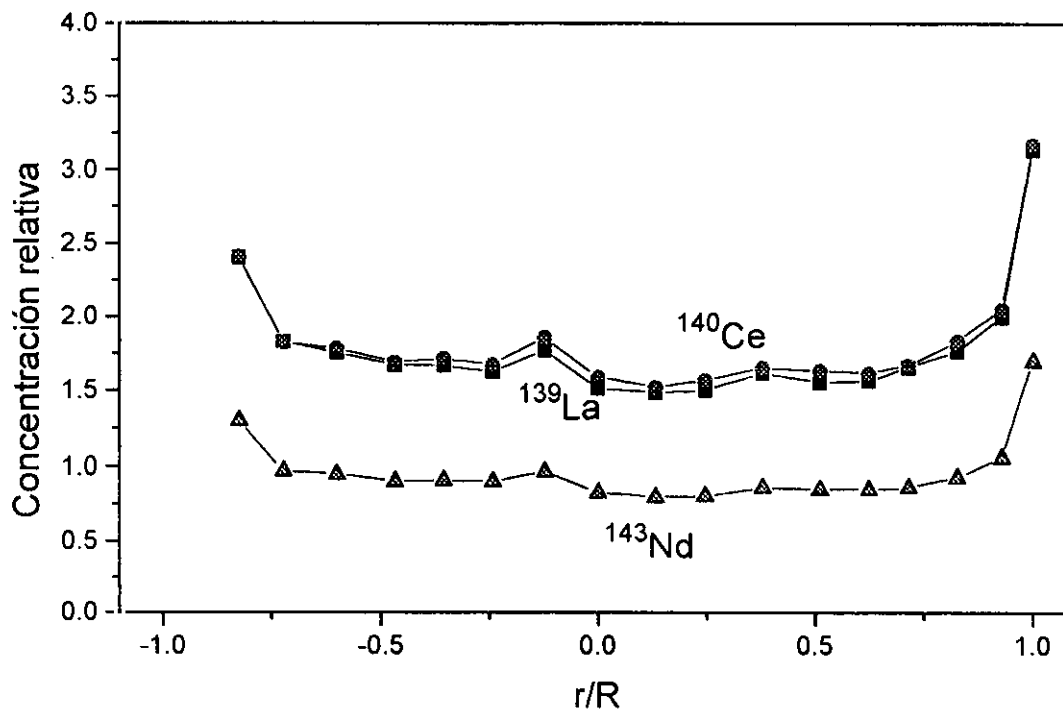


Figura 3.2.20. Concentraciones relativas observadas en función de r/R para isótopos de lantano, cerio y neodimio en el combustible B4

+ Distribución de las relaciones isotópicas de los productos de fisión

Se han calculado las relaciones entre los diferentes isótopos producidos por fisión en función del radio relativo. En la figura 3.2.21 se muestran algunas de estas relaciones. En general se observa un valor constante a lo largo de toda la pastilla para todas las relaciones medidas. Sólo en el caso de los isótopos de circonio se observa una variación apreciable debida, en el caso de esta relación, a la ausencia de ^{93}Zr en la vaina del combustible.

Al igual del caso anterior también se observa, para el caso de la relación $^{92}\text{Zr}/^{94}\text{Zr}$ una variación en el borde de la pastilla de forma que esta relación pasa a tener el valor de la correspondiente a la del circonio natural [18-19].

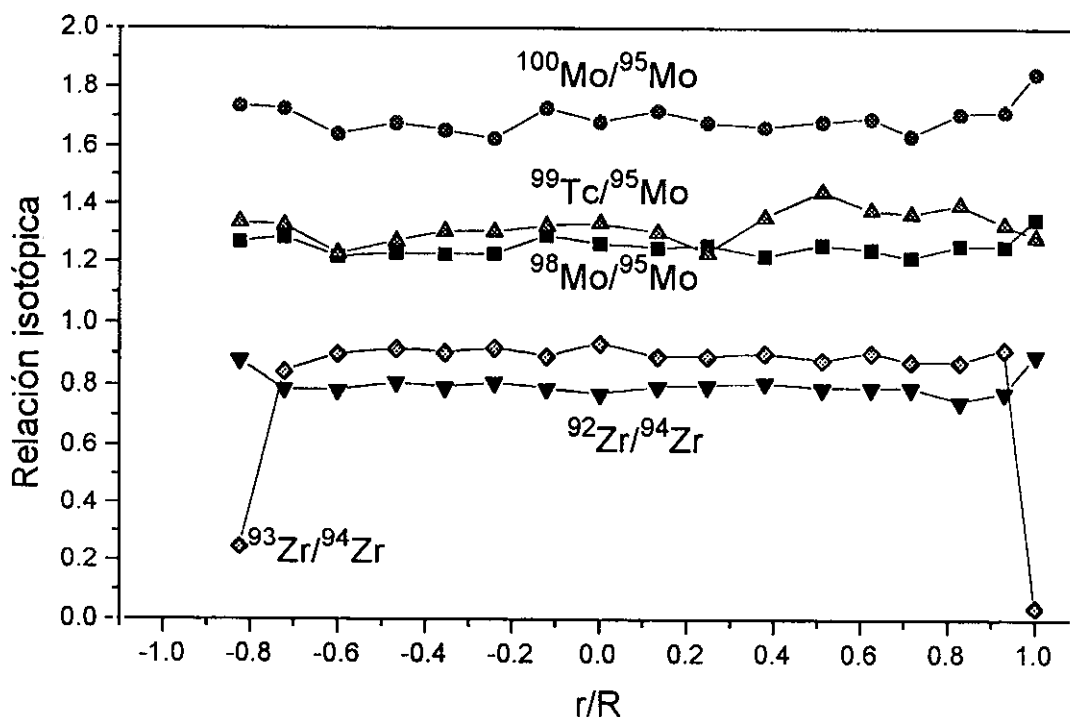


Figura 3.2.21. Relaciones entre diversos isótopos de circonio, molibdeno y tecnecio en función del radio relativo encontradas en el combustible B4.

Las ligeras variaciones observadas en el resto de las relaciones son más debidas al error experimental en sus determinaciones que a la posible variación real en la pastilla.

En la figura 3.2.22 se muestran las relaciones encontradas para algunos productos pesados de fisión. No se detecta el efecto observado en el caso del B2, donde la migración de los isótopos de cesio producía una considerable variación de los mismos si se representaban con respecto a un isótopo que se consideraba no migraba.

También se ha representado la relación $^{143}\text{Nd}+^{144}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}+^{146}\text{Nd}$. Este cociente da la relación entre dos cadenas consecutivas de fisión evitando las capturas neutrónicas producidas, sobre todo, por el ^{143}Nd (σ 325 b) y, en el otro coeficiente, el ^{145}Nd (σ 42 b) [18].

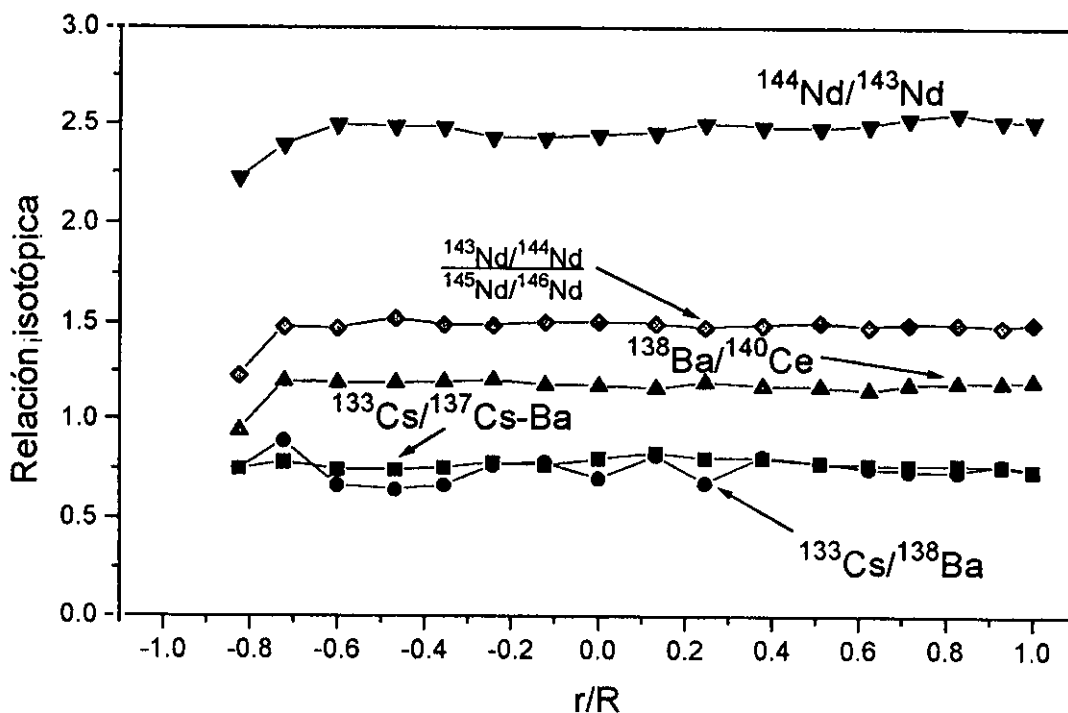


Figura 3.2.22. Relaciones entre diversos isótopos de cesio, bario y neodimio en función del radio relativo encontradas en el combustible B4.

En las Tablas 3.2.IV y 3.2.V se resumen las relaciones isotópicas medias encontradas en este combustible entre productos de fisión. Los valores experimentales corresponden a la media obtenida en toda la pastilla de combustible. A partir de los datos de estas relaciones se ha corregido el valor experimental del error producido por discriminación de masas. El valor de la constante de discriminación de masas se obtuvo mediante la medida de elementos estables en SIMFUEL en condiciones experimentales idénticas. Se ha considerado un valor de la constante para todos los productos ligeros de fisión (3,96% por unidad de masa) y otro para los productos más pesados (2,02% por unidad de masa).

Como puede deducirse de la Tabla 3.2.III las correlaciones entre datos teóricos [123-124] y experimentales tienen un error medio inferior al 5% salvo en el caso de isótopos de paladio en el que el error es considerablemente mayor. Esta discrepancia puede ser debida a alguna interferencia del isótopo 105 con $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$ a ese mismo valor de masa.

Tabla 3.2.IV. Relaciones isotópicas medias corregidas entre productos ligeros de fisión, comparada con datos teóricos de KORIGEN en el combustible B4 [123-124].

Relación	ΔM	Val.medido	Val corr	KORIGEN	EXP/TEO
$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$	2	0,442	0,480	0,472	1,017
$^{89}\text{Y}/^{88}\text{Sr}$	-1	1,327	1,276	1,319	0,968
$^{90}/^{88}\text{Sr}$	-2	1,729	1,602	1,596	1,004
$^{90}/^{94}\text{Zr}$	4	0,666	0,791	0,694	1,140
$^{91}\text{Zr}/^{94}\text{Zr}$	3	0,711	0,807	0,739	1,092
$^{92}\text{Zr}/^{94}\text{Zr}$	2	0,790	0,858	0,819	1,048
$^{93}\text{Zr}/^{94}\text{Zr}$	1	0,895	0,932	0,895	1,041
$^{96}/^{94}\text{Zr}$	-2	1,203	1,115	1,036	1,076
$^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$	-2	1,154	1,069	1,105	0,968
$^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$	-3	1,246	1,114	1,162	0,958
$^{100}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$	-5	1,681	1,403	1,307	1,074
$^{99}\text{Tc}/^{95}\text{Mo}$	-4	1,326	1,145	1,106	1,035
$^{102}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$	-1	1,107	1,065	1,067	0,998
$^{103}\text{Rh}/^{101}\text{Ru}$	-2	0,475	0,440	0,444	0,991
$^{106}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$	-1	1,044	1,004	1,810	0,555
$^{107}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$	-2	0,567	0,525	0,850	0,618
$^{108}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$	-3	0,697	0,623	0,534	1,167

En general se aprecia una buena correlación salvo en el caso anteriormente mencionado de las relaciones entre isótopos de paladio. El error entre datos teóricos y experimentales observado en algunos casos puede ser debido a que el error por

discriminación de masas no es constante en todo el intervalo de masas estudiado. Por ello se aprecian sólo ligeras variaciones en algunos casos (inferiores al 2-3%) frente a discrepancias más significantes que, en general y salvo para el caso del paladio, no superan el 7%.

Hay que mencionar que, en algunos casos, la señal medida para algunos isótopos es relativamente baja, por lo que el error experimental puede llegar a ser apreciable. De cualquier modo hay que considerar que las relaciones isópicas proporcionadas por KORIGEN también llevan un error asociado que en algún caso es del orden del error experimental que se obtiene por la aplicación de esta técnica [52,65], e incluso superior.

Tabla 3.2.V. Relaciones isotópicas medidas y corregidas observadas en el combustible B4 para los productos pesados de fisión. Comparación con cálculos teóricos de KORIGEN [123-124].

Relación	ΔM	Val.medido	Val corr	KORIGEN	EXP/TEO
$^{133}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$	4	0,821	0,892	0,714	1,250
$^{133}\text{Cs}/^{138}\text{Ba}$	5	0,820	0,911	0,714	1,277
$^{138}\text{Ba}/^{140}\text{Ce}$	2	1,043	1,087	1,051	1,034
$^{139}\text{La}/^{140}\text{Ce}$	-1	0,952	0,933	0,961	0,971
$^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	-1	2,784	2,729	2,527	1,080
$^{145}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	-2	1,083	1,041	1,030	1,010
$^{146}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	-3	1,387	1,308	1,216	1,076
$^{148}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	-5	0,953	0,865	0,900	0,962
$^{150}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	-7	0,891	0,781	0,914	0,854
Cociente Nd	-	1,532	1,588	1,570	1,011

En el caso de los productos más pesados de fisión, el mayor error observado se encuentra, como es lógico entre las relaciones de los isótopos que migran hacia el exterior de la pastilla. Para el resto de los isótopos la correlación es aceptable, observándose una muy pequeña diferencia entre algunas relaciones isotópicas de interés, como es el caso del cociente entre los diversos isótopos de neodimio. En este caso el error es del orden del 1%, muy inferior al hipotético error experimental asumido.

3.2.2.2 Actínidos

+ Espectros de masas

Los actínidos presentes en la muestra de combustible irradiado B4 se estudiaron por medio de LA-ICP-MS, al igual que el caso anterior, variando las condiciones experimentales de las lentes iónicas, fijándolas a un valor en el efecto de la discriminación de masas, para este intervalo, era despreciable [91,101-105].

En las figuras 3.2.23 y 3.2.24 se muestran los espectros de masas en el intervalo de los actínidos correspondientes a zonas centrales y periféricas del combustible respectivamente.

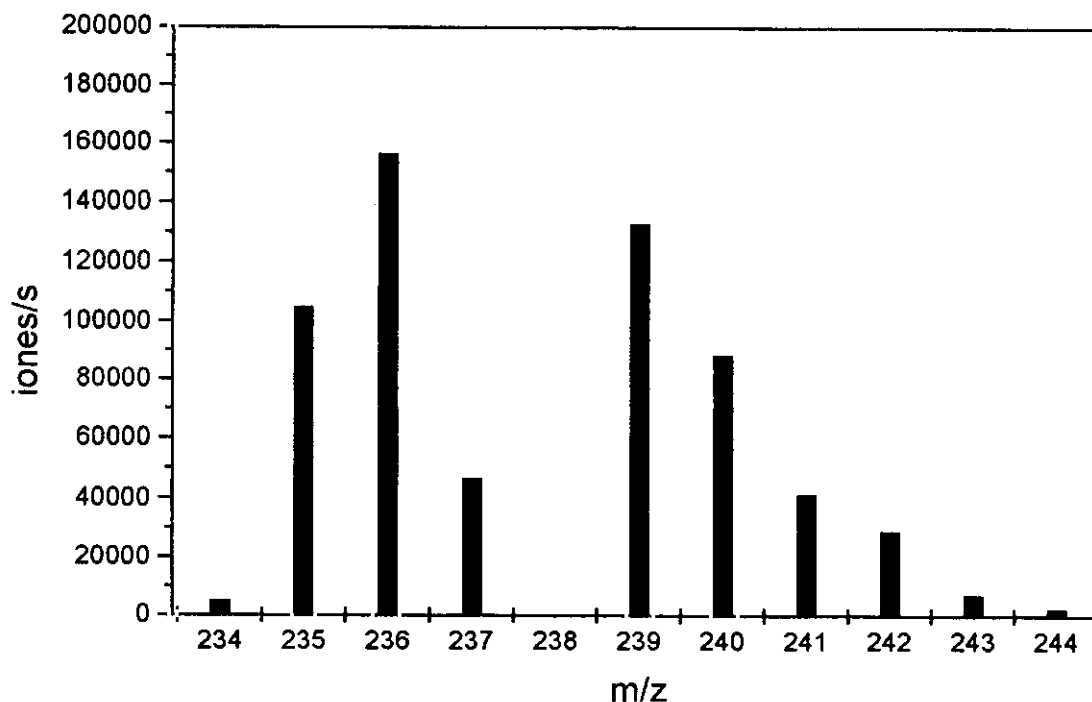


Figura 3.2.23. Espectro de masas para los actínidos presentes en la zona central del combustible B4

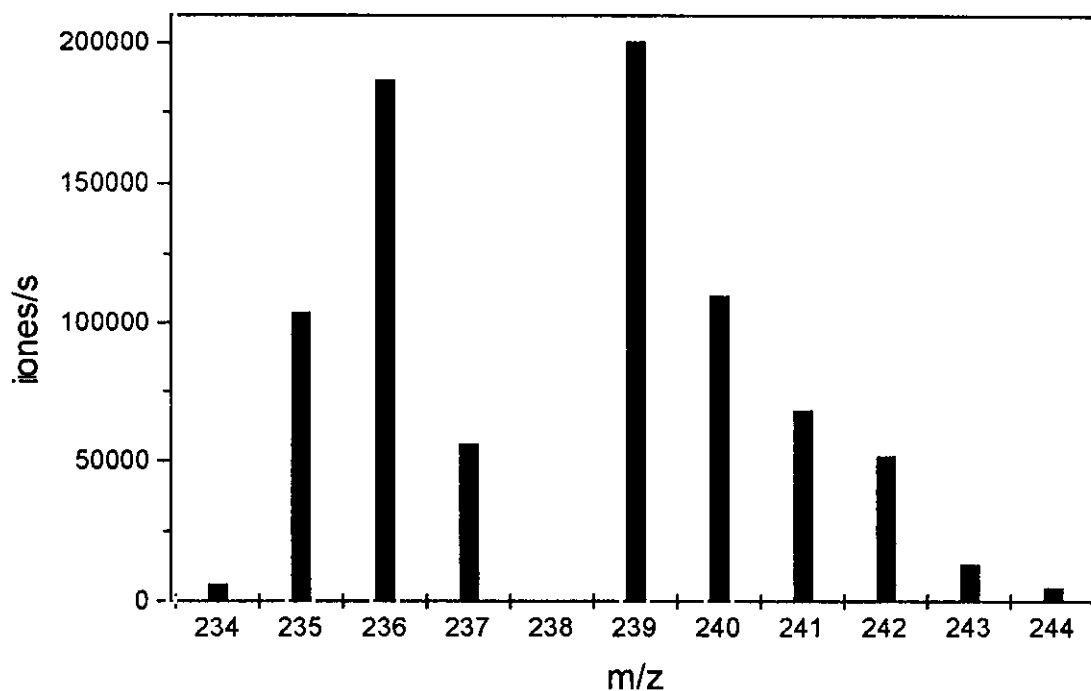


Figura 3.2.24. Espectro de masas para los actínidos presentes en las cercanías de la vaina del combustible B4.

Al igual que en el caso del combustible B2, cuyo grado de quemado era muy inferior, se aprecian diferencias significativas entre los dos espectros de masas. En primer lugar, como se podía prever, la señal del ^{235}U disminuye en relación al resto de los isótopos en las cercanías del borde. Este efecto se debe al aumento del resto de los actínidos plutonio, americio y curio con el grado de quemado, así como el aumento del ^{236}U en detrimento del ^{235}U y la disminución de este último como consecuencia de su empobrecimiento debido al mayor número de reacciones de fisión y de capturas neutrónicas producidas [45].

Las diferencias entre los espectros observados en el caso del combustible B2 (figuras 3.2.9 y 3.2.10) y el B4 (figuras 3.2.23 y 3.2.24) son evidentes. En este último el isótopo mayoritario ya no es el ^{235}U , caso del B2, sino, dependiendo de la zona que se estudie, el ^{236}U ó ^{239}Pu . Asimismo, las señales del resto de transuránidos aumentan en relación a las de isótopos de plutonio como corresponde a un aumento del grado de quemado.

Este hecho da lugar a que según aumenta el grado de quemado, mayor se hace la contribución de la fisión del ^{239}Pu sobre la del ^{235}U , llegando, en algún momento a grados de quemado tan elevados que el ^{235}U se agotaría casi por completo. Sin embargo, este efecto estaría limitado por la degradación de la zona de la pastilla de combustible más cercana a la vaina, lo que impediría un normal comportamiento del combustible en operación. Esta degradación se conoce como efecto "rim" y es observado en combustibles con grados de quemado elevados [10].

+ Concentraciones relativas de los actínidos en función de r/R

De los espectros mostrados en el anterior apartado se deducía que las concentraciones relativas de los isótopos de uranio, plutonio, americio y curio presentes en este combustible eran claramente diferentes al del B2. Las figuras 3.2.25 y 3.2.26 muestran el perfil de las concentraciones de los isótopos de estos elementos en función del radio relativo de la pastilla.

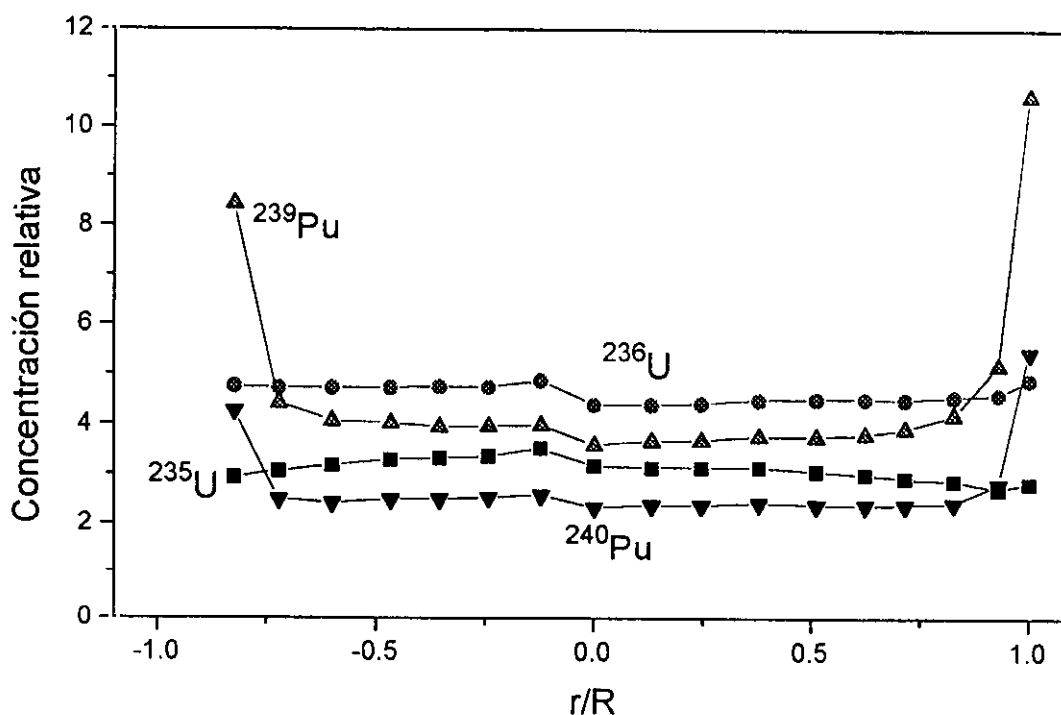


Figura 3.2.25. Concentraciones relativas en función de r/R para isótopos de uranio y plutonio.

Estas concentraciones se ha obtenido, al igual que en el caso anterior, refiriendo cada isótopo a $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$, especie encontrada para un valor m/z de 254.

Como se podía deducir de los espectros de masas, el isótopo más abundante, a excepción lógica del ^{238}U , es el ^{236}U salvo en las zonas más cercanas a la vaina donde el ^{239}Pu es con mucha diferencia el isótopo que se encuentra a mayor concentración. Todos los isótopos provenientes de reacciones de captura de ^{238}U , ^{239}Pu y siguientes, presentan perfiles similares con aumentos acusados en su concentración en la periferia de la pastilla. En toda la zona central las concentraciones de todos los isótopos son prácticamente constantes.

Los isótopos principales de uranio, se deja a un lado el ^{234}U que sólo se genera por decaimiento del ^{238}Pu [18], no presentan la misma simetría que el resto de los actínidos. Este comportamiento es común en todos los combustibles ya que estos isótopos no proceden de un isótopo mayoritario, el ^{238}U , como el resto.

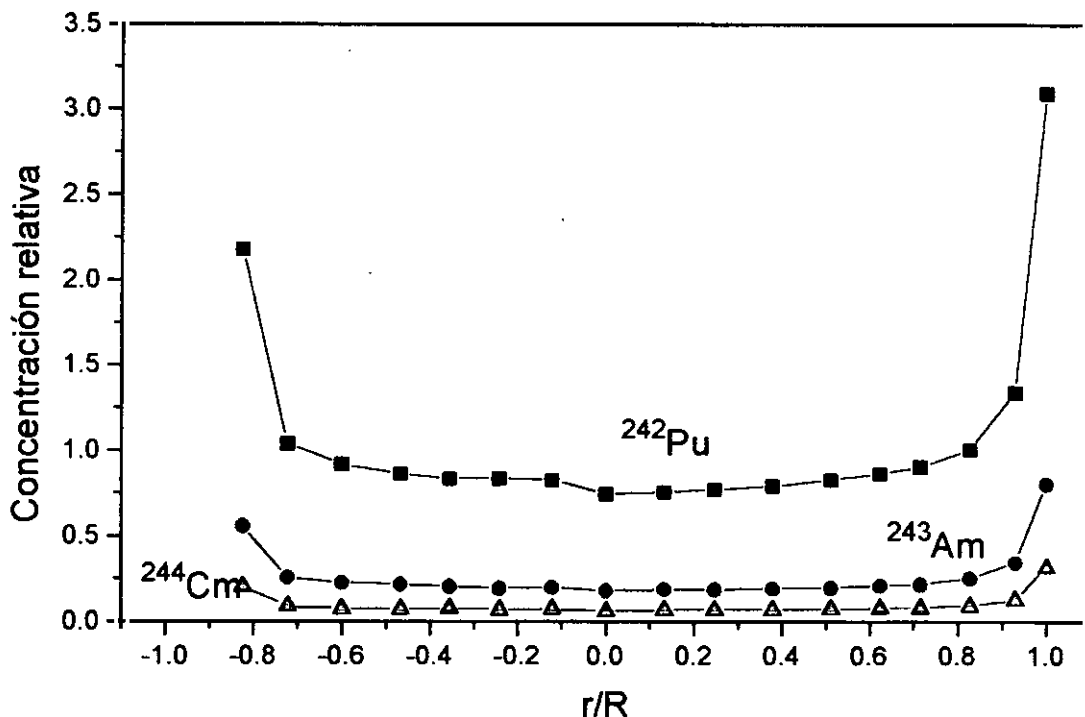


Figura 3.2.26. Concentraciones relativas en función de r/R para ^{242}Pu , ^{243}Am y ^{244}Cm en el combustible B4.

La figura 3.2.26 muestra el perfil de las concentraciones relativas de los isótopos más pesados de concentración significativa presentes en el combustible B4. El perfil es similar al de los isótopos de plutonio anteriormente representados. Sin embargo, en el caso del ^{242}Pu , en el centro de la pastilla no se observa una concentración completamente constante de este isótopo. Se aprecia un ligero aumento hacia las zonas externas donde se produce el salto drástico en la concentración, al igual que el resto de los isótopos representados en la figura.

La asimetría observada en las concentraciones relativas es debida a errores experimentales más que a una situación real, donde se presume que los perfiles van a ser completamente simétricos. En las zonas donde el combustible está muy cercano a la vaina no siempre se produce una toma de muestra homogénea. En ocasiones se arranca, por la acción del láser, más vaina que combustible y viceversa, como puede comprobarse comparando las figuras 3.2.2 y 3.2.17, donde se representaban los espectros de masas de los productos de fisión en las zonas externas de la pastilla en los combustibles B2 y B4 respectivamente. Puede comprobarse que en un caso apenas se observa el circonio de la vaina (figura 3.2.2) mientras que en el otro éste elemento es el mayoritario. En este último caso apenas se ha tomado muestra de combustible, a diferencia del caso anterior. En este caso las intensidades de los isótopos bajarán considerablemente, aumentando el error en ciertos tipos de determinaciones, como es el caso de las concentraciones relativas.

Sin embargo, para otras aplicaciones unas más cualitativas, y otras de más interés incluso que las concentraciones (determinación de abundancias isotópicas) la información que se puede obtener en esas zonas del combustible pegadas a la vaina es de gran interés, y el error asociado que se pueda cometer en la medida pierde, de alguna forma, menos significativo.

+ Relaciones isotópicas de los actínidos en función del radio

Ya se había mencionado en el caso del combustible anterior que las relaciones isotópicas de los actínidos no son constantes, como ocurría con la mayoría de las de los productos de fisión, a lo largo de todo el diámetro de la pastilla de combustible.

La figura 3.2.13 mostraba que las relaciones isotópicas del ^{236}U y ^{239}Pu al ^{235}U tenían un valor similar y constante de aproximadamente 0,5; salvo en zonas

periféricas donde se observaba un enriquecimiento del ^{239}Pu . Asimismo, la relación entre ^{240}Pu y ^{242}Pu , presentaba un perfil simétrico no encontrándose ninguna zona plana en todo el intervalo de r/R . En la figura 3.2.27, en la que se han considerado las mismas relaciones isotópicas en el combustible B4 se muestra un comportamiento similar con la importante diferencia de que los valores en estas relaciones son muy diferentes a las encontradas en la muestra de B2.

Antes se ha justificado el porqué de la disminución del ^{235}U en este combustible, con lo que se explica las relaciones isotópicas ahora encontradas. En el caso de la otra relación representada, $^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$, los valores son inferiores a los detectados anteriormente, lo que implica que, aunque ambos isótopos se enriquecen con el aumento del grado de quemado, no lo hacen en la misma proporción, hecho debido a las diferencias entre las secciones eficaces de captura de ambos isótopos [18].

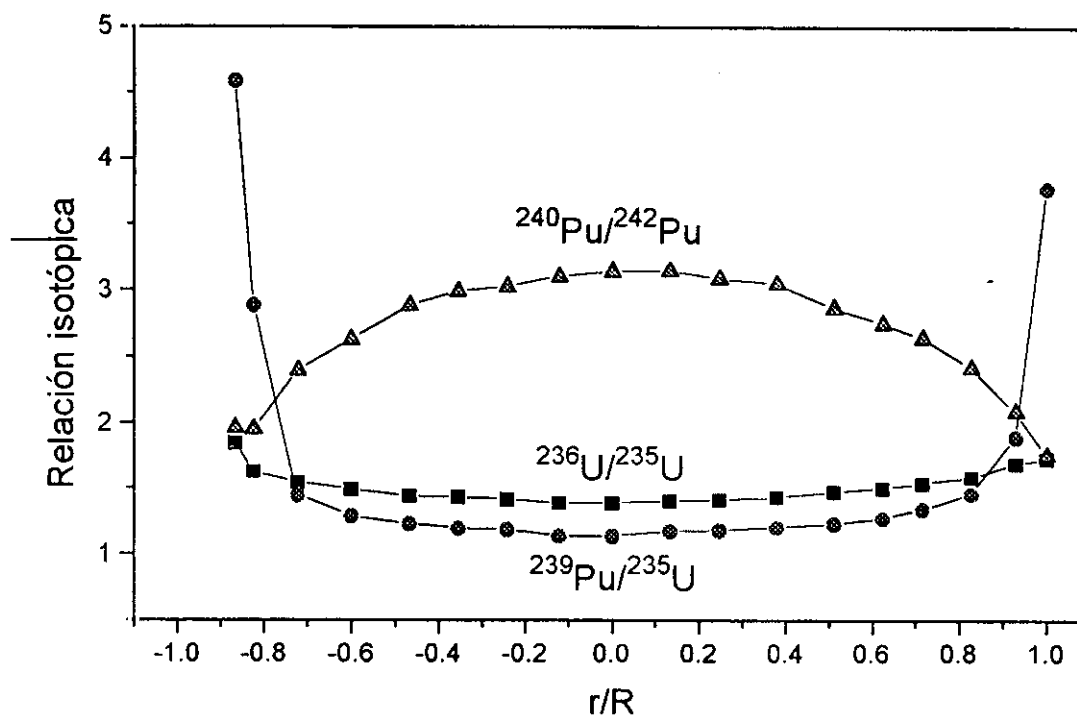


Figura 3.2.27. Variación de las relaciones isotópicas en el uranio y el plutonio en función de r/R para el combustible B4.

Operando del mismo modo que en el caso del combustible anterior se han podido determinar la abundancias isotópicas del plutonio producido en el reactor en

función del radio relativo (exceptuando el ^{238}Pu) considerando los isótopos medidos que habría en la descarga del combustible, es decir evitando la interferencia isobárica existente entre el ^{241}Pu y el producto de su desintegración, el ^{241}Am , en el momento de la descarga. Los resultados se muestran en la figura 3.2.28.

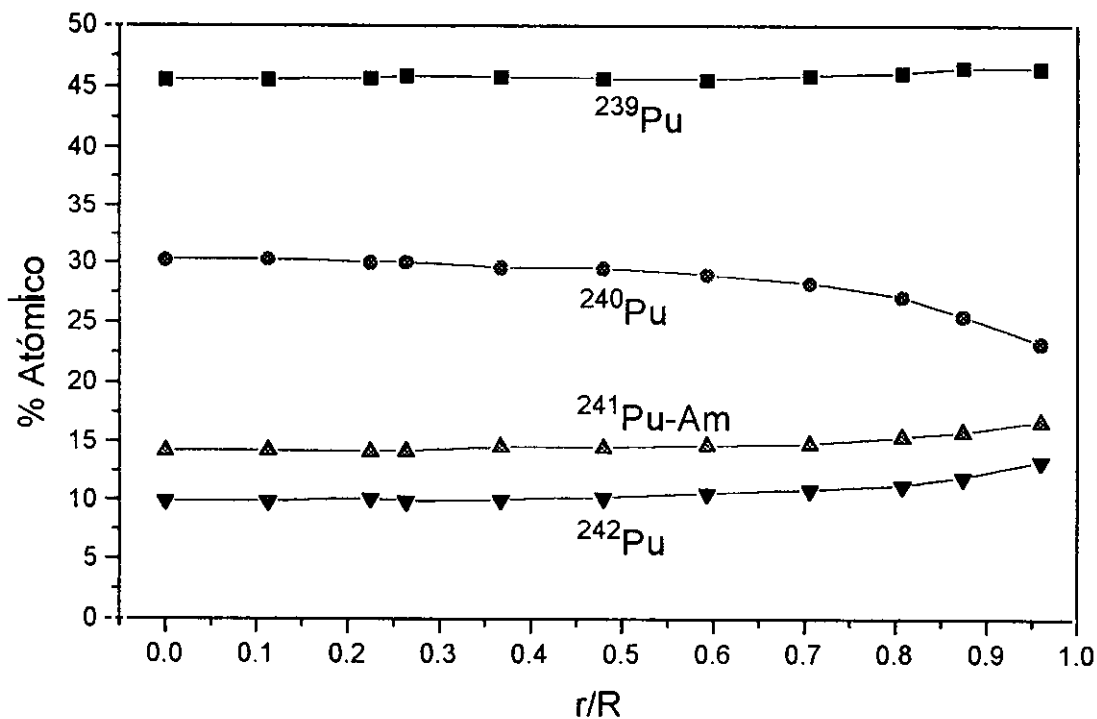


Figura 3.2.28. Abundancias isotópicas (at %) encontradas para isótopos de plutonio en el combustible B4 en función del radio relativo.

3.2.3 Combustible H1

3.2.3.1 Productos de fisión

+ Espectros de masas

En la sección 2.3.3 se describieron las características de este combustible. Las condiciones de irradiación de este combustible así como el elevado grado de quemado alcanzado (72 500 MWd/tU) hacen que las diferencias entre los espectros de masas en el centro de la pastilla y la zona exterior sean mayores de las observadas hasta ahora con combustibles comerciales [104].

En las figuras 3.2.29 y 3.2.30 se muestran los espectros de masas en el intervalo de los productos de fisión. Como puede deducirse las diferencias son muy significativas sobre todo en el caso de las especies que migran hacia las partes más frías del combustible [47].

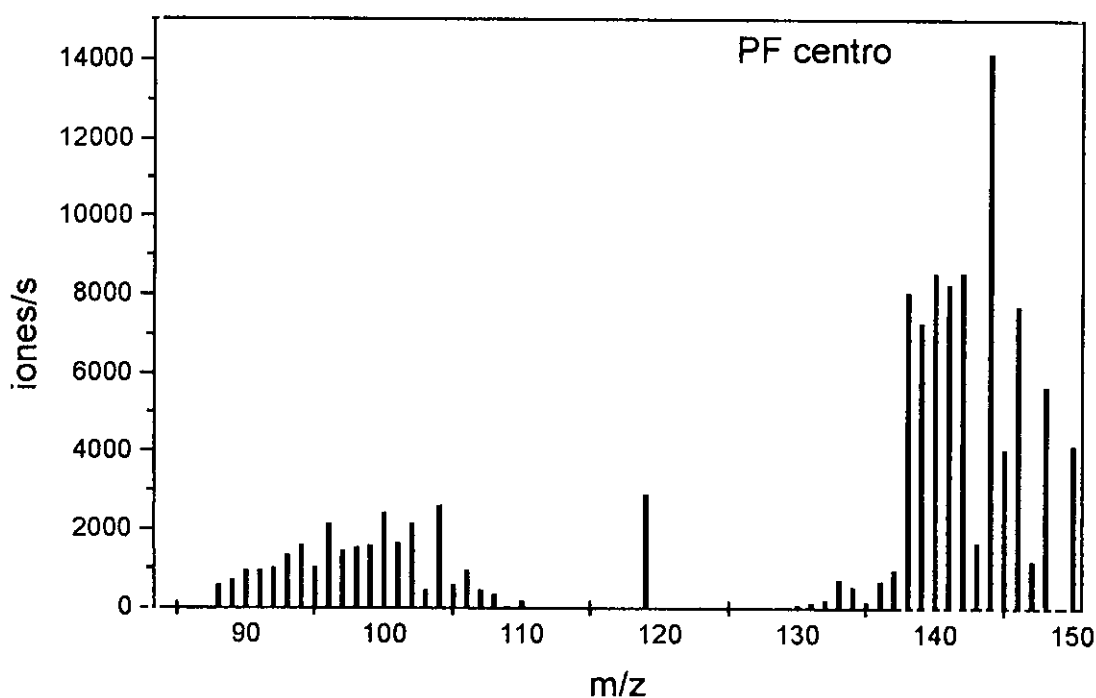


Figura 3.2.29. Espectro de masas para la zona de los productos de fisión en el centro de la pastilla del combustible H1

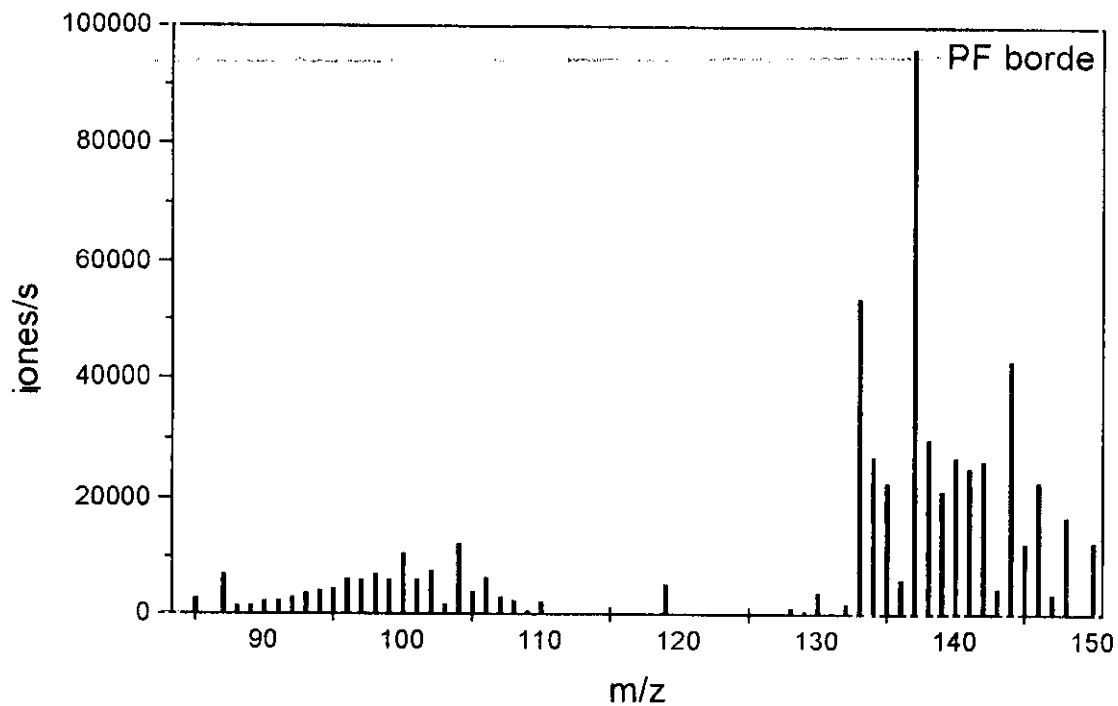


Figura 3.2.30. Espectro de masas para la zona de los productos de fisión en el exterior de la pastilla del combustible H1

Como puede apreciarse, se detectan diferencias muy importantes entre los valores de intensidad observados para los productos gaseosos o volátiles de fisión (sobre todo Cs) entre el centro de la pastilla y el exterior. En efecto, los isótopos de cesio desaparecen casi por completo de la zona interna de la pastilla en contraposición al aumento detectado en la zona externa, hecho que corrobora una migración de los núclidos de cesio hacia las zonas más frías de la pastilla. La extensión de este efecto de migración es mucho más considerable que en los dos casos anteriores y ello es debido a las condiciones de irradiación de este combustible experimental. Este efecto es también aplicable, aunque en menor extensión, al rubidio.

En el caso de xenon, y si consideramos como indicador de su producción en el reactor el ^{136}Xe , que se forma en gran proporción debido a la captura de ^{135}Xe [23], puede afirmarse, pese a las dificultades que presenta la determinación de este elemento por esta técnica, que habrá desaparecido prácticamente no sólo del centro de la pastilla, sino también, en gran proporción, del resto de la misma, por lo que se

habrá liberado del combustible y habrá quedado en el huelgo combustible-vaina. Los isótopos de cesio también habrán podido ser liberados de la misma forma. La liberación de gases de fisión al huelgo tiene lugar en las condiciones de elevados grados de quemado y condiciona enormemente la vida útil del combustible debido a que al quedar atrapados determinados elementos en el huelgo, la conductividad térmica del combustible disminuye, produciéndose una considerable variación en la transmisión de calor del combustible al circuito primario.

Otro efecto observado, aunque no relacionado con la distribución radial de los núclidos en la pastilla, es la gran diferencia observada entre el ^{143}Nd y el ^{144}Nd (este último inicialmente ^{144}Ce). La sección eficaz del primero de los isótopos mencionados, el ^{143}Nd es, para flujos neutrónicos térmicos, relativamente elevada, 325 barns [18], en comparación con la del ^{144}Ce y los productos de su decaimiento β^- . Si aumenta el grado de quemado se produce una mayor cantidad de productos de fisión, generándose teóricamente ambos isótopos, en este caso de masas 143 y 144, en la misma proporción [134-135].

Sin embargo, a la vez que se van generando los isótopos, pueden ir desapareciendo en parte como consecuencia de las diferencias en las secciones eficaces de captura neutrónica. En el caso que no ocupa, para los isótopos 143 y 144 del neodimio, en este combustible, el quemado es tan elevado que la diferencia entre uno y otro isótopo se hace muy patente, lejos ya del valor teórico que correspondería a su generación por fisión. De hecho, el rendimiento de fisión del ^{235}U con neutrones térmicos es más elevado para la cadena producida a masa 143 (5,963%) que para la generada a masa 144 (5,493%) [134], de ahí que las diferencias se hagan muy patentes cuando el grado de quemado es elevado (mayor flujo neutrónico y/o tiempos más largos de irradiación) [18].

+ Distribución radial de las concentraciones relativas

Al igual que en el resto de los combustibles irradiados estudiados en el caso de la muestra H1 se observan perfiles análogos en cuanto a las concentraciones relativas de los productos de fisión. En la figura 3.2.31, se muestra, como ejemplo, el perfil que presentan algunos de los isótopos ligeros producidos por fisión en los que no se produce, debido a las propiedades físicas de cada uno de ellos, la migración de los mismos hacia las zonas más frías de la pastilla de combustible.

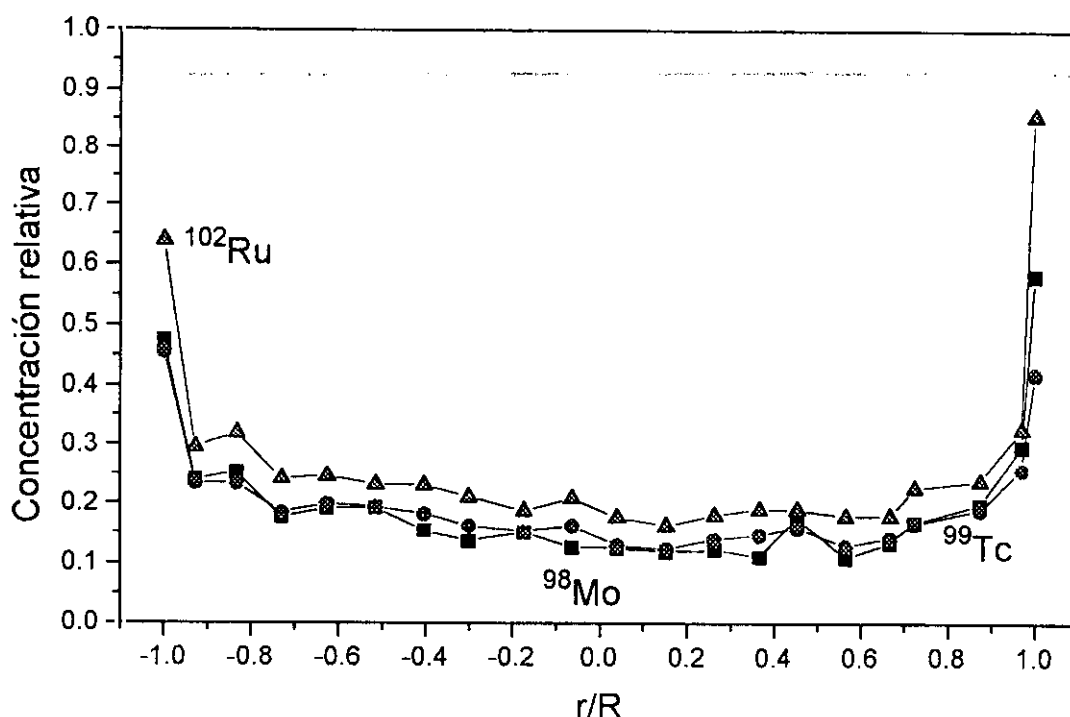


Figura 3.2.31. Concentraciones relativas de isótopos de Mo, Tc y Ru en función del radio relativo observadas en el combustible H1.

Es de destacar el importante salto de concentración que presentan los tres isótopos, mostrado en la figura 3.2.31, en las cercanías del borde de la vaina del combustible. Este hecho es sólo atribuible, en este caso, a la mayor tasa de quemado en esa zona.

Considerando que los isótopos fisibles de plutonio se producen en las zonas más externas en mayor proporción [45], es seguro que en la zona cercana a la vaina se produzca un mayor número de reacciones de fisión, con el consiguiente incremento de los productos de fisión, producidas a partir de isótopos como el ^{239}Pu o el ^{241}Pu . Es decir, existe en esa zona una mayor contribución a la fisión de estos dos isótopos que en el resto de la pastilla de combustible, y además, conociendo el grado de quemado alcanzado por este combustible, es muy probable que estas fisiones provenientes de isótopos fisibles de plutonio sean en esta zona mayoritarias.

En la figura 3.2.32 se muestra la conjunción del efecto anteriormente señalado con el de la migración de núclidos volátiles ya predicho al observar cuantitativamente los espectros de masas. Los isótopos de cesio apenas se observan en gran parte de

la pastilla de combustible, concentrándose por tanto, en las cercanías más inmediatas de la vaina.

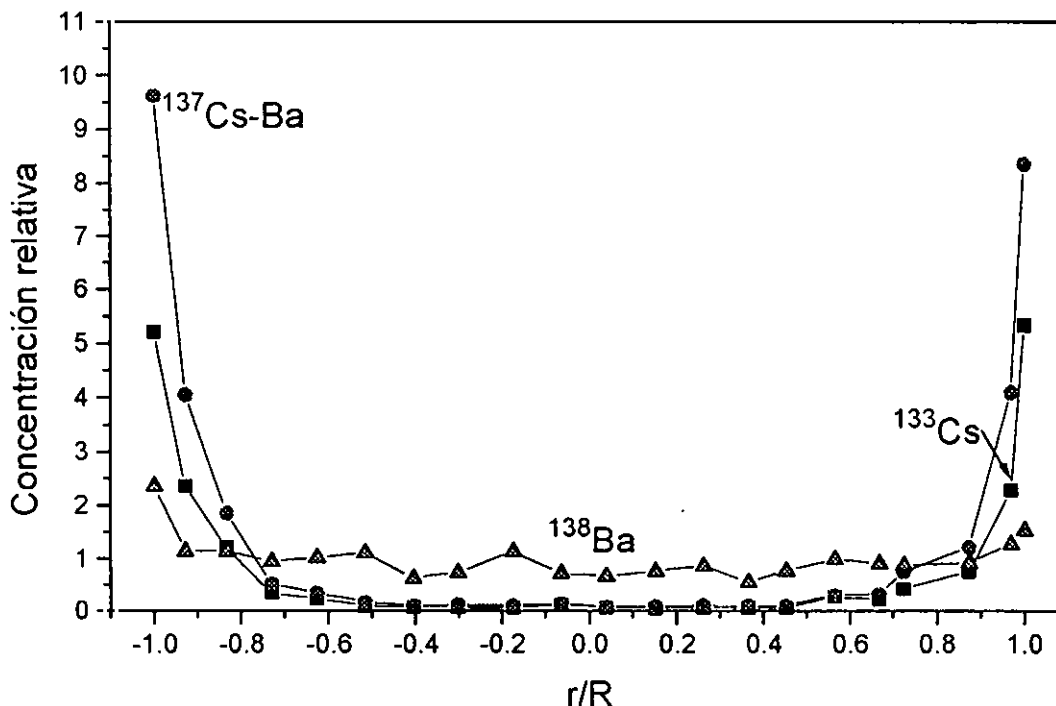


Figura 3.2.32. Concentraciones relativas de isótopos de Cs y Ba en función del radio relativo observadas en el combustible H1.

Puede afirmarse que ambos isótopos de cesio "desaparecen" casi por completo de las zonas más centrales ($-0,8 < r/R < 0,8$), concentrándose en las partes más externas. El efecto de la migración queda, por tanto, muy acentuado en este combustible siendo probable la liberación de parte de los productos de fisión al hueco existente entre la pastilla y la vaina.

La elevada extensión de este efecto es debido al elevado grado de quemado alcanzado por este combustible. Hay que tener en cuenta el carácter experimental de este combustible y que se irradió como blanco (target) para conocer su comportamiento, de ahí que se haya podido alcanzar un grado de quemado tan alto, efecto que conlleva, para iguales flujos neutrónicos, un mayor tiempo de permanencia en el reactor, lo que favorecería el efecto de migración.

+ Distribución radial de la relaciones isotópicas de los productos de fisión

Teniendo en cuenta la discusión anterior es lógico prever que existan grandes diferencias en función del radio relativo entre las relaciones isotópicas de núclido que migran frente a los que no lo hacen. Asimismo, al igual que en los combustibles anteriormente estudiados no se prevén variaciones radiales (las observadas son debidas más al error experimental) entre isótopos que no migran y que poseen similares rendimientos de fisión tanto para el ^{235}U como para los isótopos fisibles de plutonio.

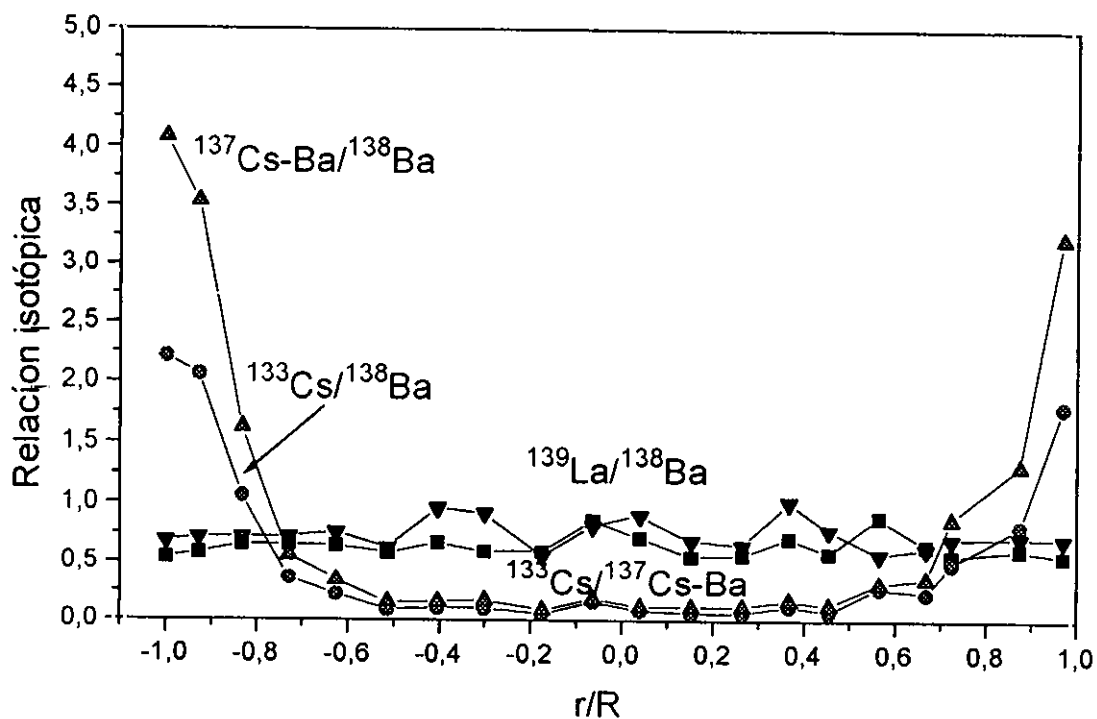


Figura 3.2.33. Relaciones entre isótopos de Cs, Ba y La en función de r/R

En la figura 3.2.33 se resumen tres comportamientos distintos. Por un lado se representan relaciones isotópicas entre dos nuclidos de cesio que migran. El perfil es prácticamente plano a lo largo de todo el diámetro de la pastilla. En segundo lugar se representa la relación entre isótopos que no migran (^{138}Ba y ^{139}La), observándose un perfil relativamente constante, cuyas desviaciones son más propias del error experimental, aunque siguiendo un comportamiento relativamente constante a lo largo de todo el diámetro, es decir, no se observan variaciones radiales. El

comportamiento descrito para estos dos isótopos es extensible al resto de los productos de fisión no gaseosos o volátiles.

Por último se representa en la figura el efecto que se produce entre isótopos que migran frente a uno que no lo hace, es decir, que, salvo en las zonas más externas de la pastilla, su concentración es constante a lo largo de toda la sección del combustible. Es evidente el perfil radial que se observa en la figura como consecuencia de la práctica desaparición del cesio del centro de la pastilla.

En cuanto a las relaciones isotópicas medias de algunos nucleidos, en la Tabla 3.2.VI se recogen las observadas entre isótopos diferentes de neodimio corregidas por el efecto de discriminación de masas. Al igual que en los combustibles anteriormente estudiados, las relaciones isotópicas se han referido a ^{143}Nd con objeto de comparar el efecto del grado de quemado.

Tabla 3.2.VI. Relaciones medias entre isótopos de neodimio obtenidas en el combustible H1.

Relación	ΔM	Valor medido	Valor corregido
$^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	-1	9.225	9.042
$^{145}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	-2	2.637	2.534
$^{146}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	-3	4.801	4.527
$^{148}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	-5	3.546	3.221
$^{150}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	-7	2.588	2.268
$^{143}\text{Nd}+^{144}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}+^{146}\text{Nd}$	0	1.375	1.422

De la Tabla 3.2.VI se deduce que los valores obtenidos para este combustible son mucho más elevados que a para los denominados B2 y B4 (Tablas 3.2.II y 3.2.V) cuyo grado de quemado era muy inferior al de este combustible.

La diferencia es debida a, como se ha mencionado anteriormente, la relativamente elevada sección eficaz de captura del ^{143}Nd (325 b) a diferencia de las de los otros isótopos comparados de neodimio [18]. Por este motivo al estar más quemado el combustible H1, la fluencia (flujo integrado en el tiempo) ha sido más elevada, y por tanto el número de capturas de este isótopo de neodimio, por lo que su concentración en el combustible tiende a disminuir con la fluencia y por tanto con el grado de quemado.

No obstante hay que resaltar que este efecto es estrictamente debido al mayor número de neutrones que han interactuado (fluencia) si bien el grado de quemado elevado al que se ha conseguido llegar con este combustible también puede haber influido en las diferencias entre algunas relaciones isotópicas como consecuencia del diferente rendimiento de fisión del ^{239}Pu en comparación al ^{235}U en este intervalo de masas [134-135]. Al haberse agotado prácticamente el ^{235}U como se verá más adelante, gran parte de las fisiones eran debidas al plutonio formado en el reactor, por lo que cabe esperar estas diferencias.

3.2.3.2 Actínidos

En las figuras 3.2.34 y 3.2.35 se muestran los espectros de masas encontrados en el centro y en el borde de la pastilla respectivamente en la muestra de combustible denominada H1. Como puede observarse, en primer lugar, el valor del ^{235}U es muy bajo en comparación con el resto de combustibles hasta ahora estudiados. Puede afirmarse que prácticamente la totalidad de este isótopo ha desaparecido por efectos de las reacciones de fisión y de captura neutrónica.

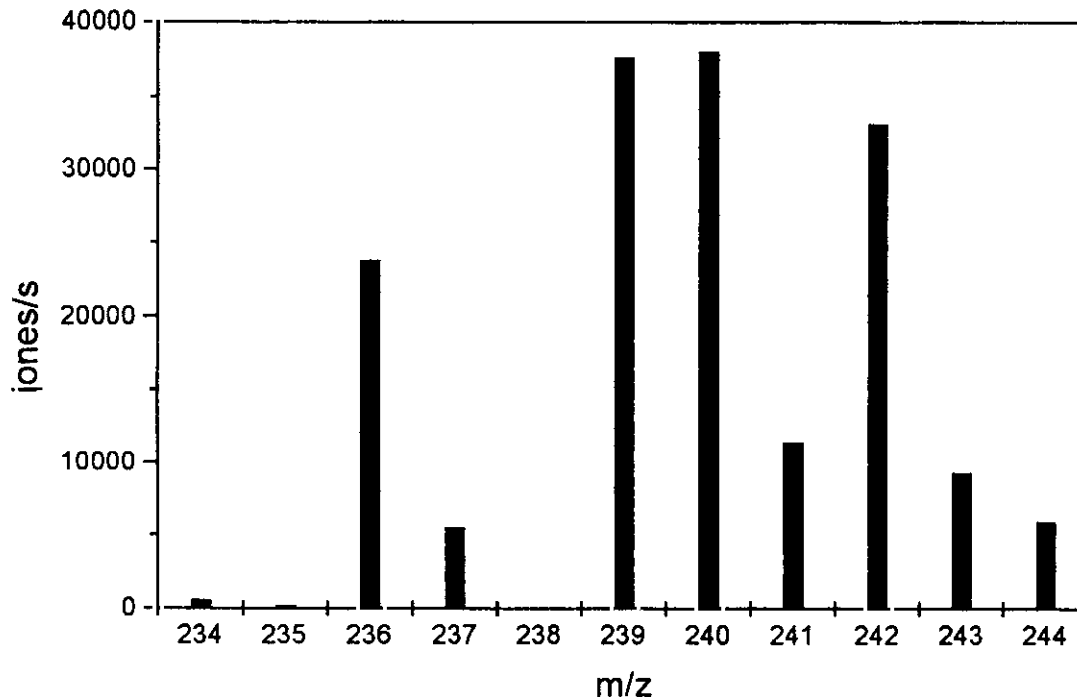


Figura 3.2.34. Espectro de masas para los actínidos en la muestra H1 en el centro de la pastilla de combustible.

En segundo lugar, se observa una distribución anómala de los isótopos de elementos transuránicos. Las relaciones entre los isótopos de plutonio son muy diferentes a las encontradas en combustibles convencionales. Aparece una concentración de ^{242}Pu muy alta, encontrándose este isótopo a concentración más elevada que los correspondientes a masa 241 (^{241}Pu -Am).

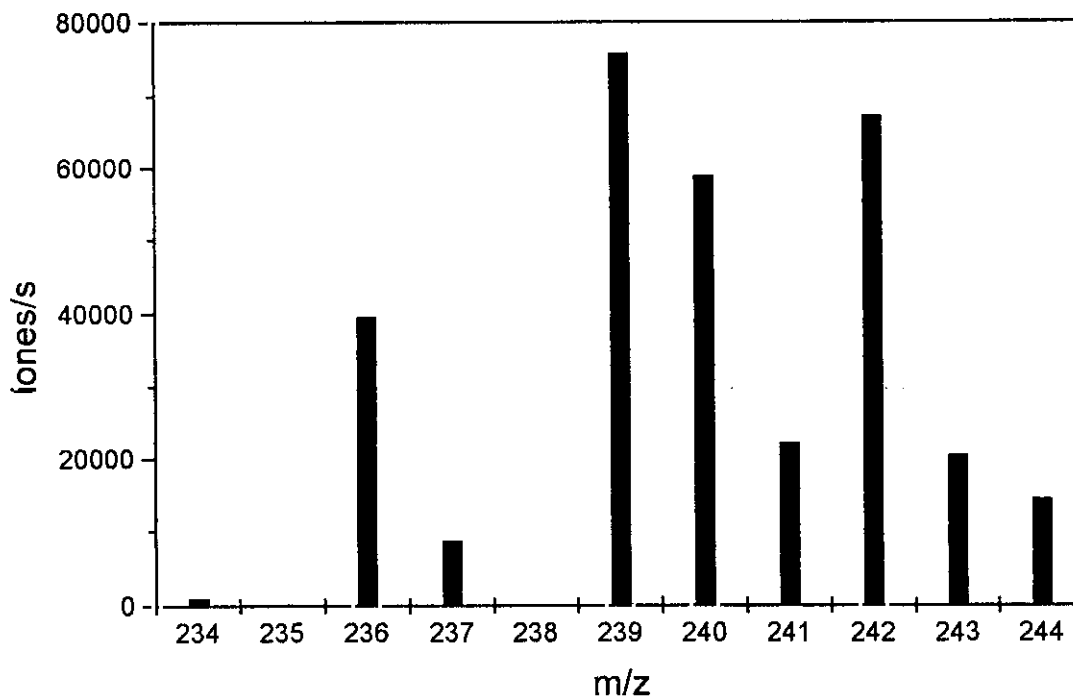


Figura 3.2.35. Espectro de masas para los actínidos en la muestra H1 en el borde de la pastilla de combustible.

En general, puede afirmarse que en este combustible la fisión del ^{239}Pu y del ^{241}Pu habrá contribuido significativamente al elevado grado de quemado. Si se considera que el enriquecimiento inicial en ^{235}U de este combustible era del 1,4% (más del doble del necesario para un reactor de agua pesada) y teniendo en cuenta las reacciones de no fisión (captura neutrónica, un 16% aproximadamente), puede afirmarse que para alcanzar un grado de quemado tan elevado la aportación de los isótopos fisibles de plutonio tiene que ser muy importante. De hecho, de los dos espectros mostrados en la figura, se observa un valor relativo del ^{241}Pu más bajo, en

comparación con otros combustibles estudiados, lo que corrobora la fisión de este isótopo.

Este efecto se puede describir de un modo cualitativo considerando que, a modo de ejemplo, en el combustible B4 (grado de quemado de 53 000 Mwd/tU) el enriquecimiento inicial en ^{235}U era de un 3,2% siendo la concentración final de este isótopo del orden del 0,4%, es decir, se han perdido aproximadamente 28 kg de ^{235}U por tonelada de uranio cargado en el reactor en reacciones de fisión y captura neutrónica (mediante un cálculo aproximado se podría afirmar que 5 kg se han perdido por captura neutrónica y 23 kg por fisión). El resto de la energía hasta alcanzar el grado de quemado señalado se habrá producido mediante la fisión de isótopos de plutonio, esencialmente en este caso el ^{239}Pu .

Si se comparan ambas cifras, para alcanzar un grado de quemado de 72 500 Mwd/tU, se habrán tenido que quemar, además del ^{235}U , una gran cantidad de plutonio producido a partir del ^{238}U . Esto sólo es posible utilizando este combustible como blanco y en un reactor de agua pesada.

Por otro lado, al igual que ocurría en los combustible estudiados anteriormente descritos, las relaciones entre los isótopos de plutonio varían con respecto a la distancia al centro de la pastilla, en especial el ^{240}Pu , que como se puede apreciar comparando entre las figuras 3.2.34 y 3.2.35, su señal relativa al ^{239}Pu , por ejemplo, es menor en el borde que en el centro de la pastilla de combustible.

Se ha indicado que la particularidad más importante, en cuanto a los actínidos, de este combustible, es la relación anómala observada entre los isótopos. En las figuras 3.2.9 y 3.2.10 (combustible B2), así como 3.2.23 y 3.2.24 (combustible B4) se mostraban los espectros de masas de los actínidos. La señal era claramente decreciente a partir del número de masa 239 en ambos casos.

Este hecho no ocurre en este combustible, de hecho las señales descienden hasta la masa 241 subiendo súbitamente el pico a masa 242 y volviendo a descender hacia masas superiores (isótopos de americio y curio), con lo que las abundancias isotópicas del plutonio son muy diferentes a las encontradas en combustibles convencionales tipo LWR.

+ Concentraciones relativas de los actínidos en función del radio

La figura 3.2.36 resume el perfil que presentan los isótopos de los actínidos más representativos, salvo el ^{238}U , presentes en el combustible H1. Al igual que en los casos anteriores, se observan dos comportamientos diferentes, por un lado, el del ^{236}U , prácticamente constante a lo largo del diámetro de la pastilla de combustible, y el de los isótopos de plutonio.

Los isótopos de plutonio presentan un perfil típico en el que se detecta un enriquecimiento en todos los casos en las cercanías del borde de la pastilla debido, al igual que en los casos anteriores al mayor flujo neutrónico en esa zona. El comportamiento de los isótopos de plutonio es extensible a los elementos transplutónicos, curio y americio, en los que se observa el mismo perfil.

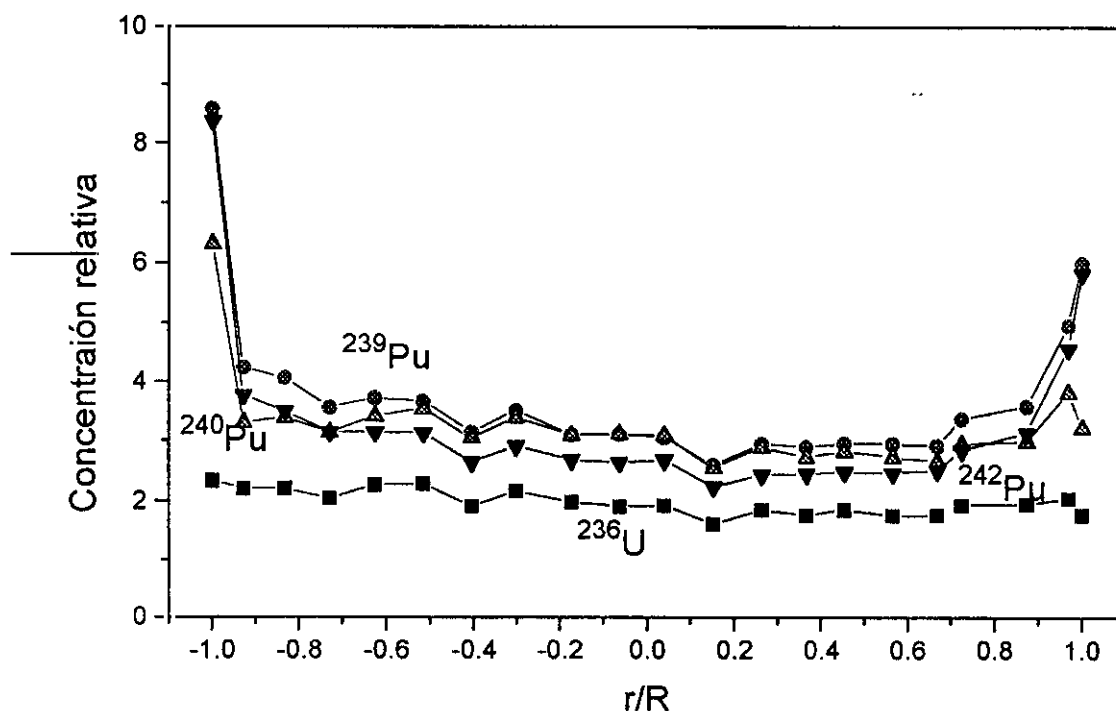


Figura 3.2.36 Concentración relativa de isótopos de plutonio y uranio en el combustible H1 en función del radio.

Es importante constatar el comportamiento no sólo paralelo de los tres isótopos de plutonio representados en la figura, sino también la similitud en sus concentraciones, tal y como se podía deducir de los espectros de masas mostrados

en el apartado anterior. Si se compara esta figura con la 3.2.25, en las que se representaban isótopos de plutonio y uranio en función del radio relativo para el combustible B4, se deduce que el isótopo más importante de los representados no es el ^{236}U , sino el ^{239}Pu .

El ^{236}U se forma a partir del ^{235}U por reacción (n, γ), por lo que el enriquecimiento inicial será un factor fundamental para conocer la extensión de su generación en el reactor [21,24]. En el combustible H1 el enriquecimiento inicial era del 1,42%, muy inferior al 3,2% con el que estaba enriquecido el combustible B4 [129], de ahí las diferencias observadas en las concentraciones.

+ Relaciones isotópicas de los actínidos en función del radio

Se ha observado en los combustible anteriormente estudiado, que, a diferencia de los productos de fisión que no migran, en los actínidos hay una clara variación entre las relaciones isotópicas en función del radio relativo de la pastilla de combustible. La figura 3.2.37 muestra el efecto de esta variación para diferentes relaciones entre isótopos de plutonio y uranio. Se ha obviado el ^{235}U debido a su práctica desaparición del combustible como consecuencia del elevado grado de quemado.

De la figura 3.2.37 se puede deducir la constancia en la relación isotópica entre los isótopos fisibles de plutonio, ^{239}Pu y ^{241}Pu . En este sentido hay que recordar que a masa 241 existen ^{241}Pu y el producto de su decaimiento β^- tras el periodo de enfriamiento, el ^{241}Am , pero que a efectos de considerar el combustible en la descarga, la práctica totalidad corresponde al isótopo de plutonio, como se deduce de la Tabla 3.2.III [17,123].

No ocurre lo mismo con los isótopos no fisibles de plutonio aquí representados, si bien la variación de su relación isotópica no es tan acusada como en el caso de los combustibles B2 y (figura 3.2.13) y B4 (figura 3.2.27) aunque en este último caso la variación sea menor, de lo que se puede concluir que la extensión de esta variación disminuye al aumentar el grado de quemado.

En el caso de la relación entre el ^{236}U y el ^{239}Pu está claro el fuerte enriquecimiento de este último en relación al otro en las cercanías del vaina, efecto ya observado y descrito en los anteriores combustibles [10,45]. A diferencia de las

otras muestras estudiadas hay que considerar, tal y como se hizo en el apartado anterior, la mayor concentración de ^{239}Pu con respecto al ^{236}U .

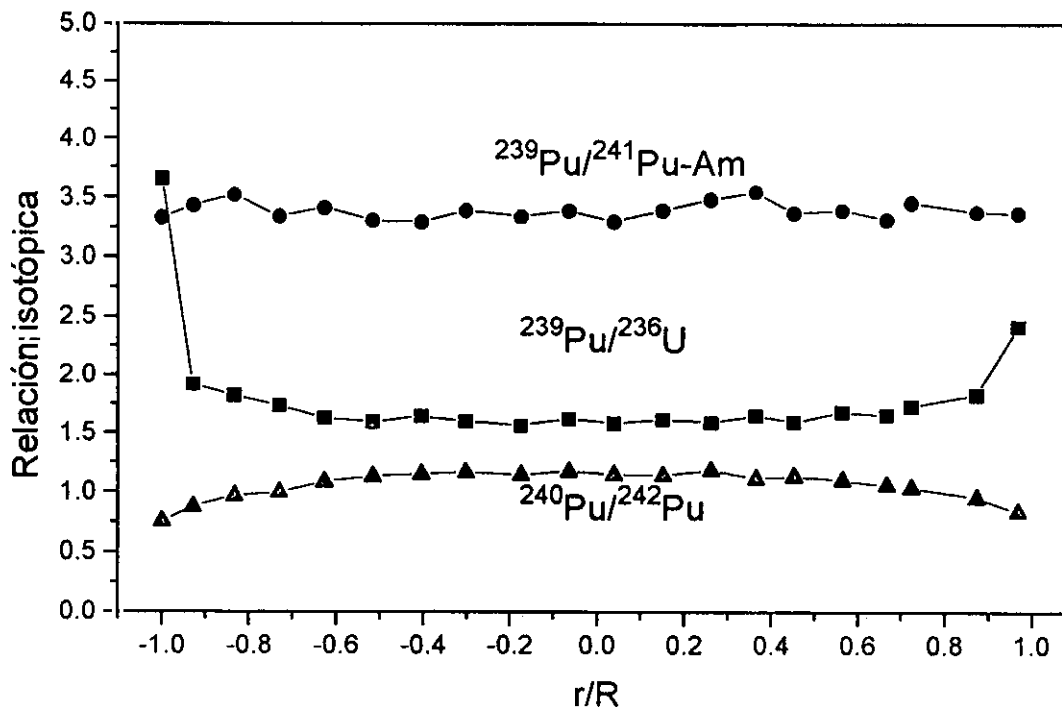


Figura 3.2.35. Variación en función del radio relativo de relaciones isotópicas de los actínidos en el combustible H1.

A partir de las medidas para cada punto de la señales de los isótopos de plutonio se ha podido calcular la abundancia isotópica del plutonio en función de la distancia relativa considerando todos sus isótopos a excepción del ^{238}Pu , imposible de determinar por su interferencia con el ^{238}U , pero que como se ha mencionado anteriormente, no representa, en la mayoría de los casos, más del 2% del plutonio total.

En la figura 3.2.38 se muestra la composición isotópica del plutonio en función del radio relativo supuesto en el momento de la descarga, es decir, sin la corrección del decaimiento del ^{241}Pu en ^{241}Am . De la figura se desprende que al igual que en los combustibles comerciales se produce un enriquecimiento del isótopo más pesado de plutonio, el ^{242}Pu en las cercanías del borde en detrimento del ^{240}Pu , mientras

que los isótopos fisibles presentan una abundancia constante a lo largo de todo el diámetro de la pastilla.

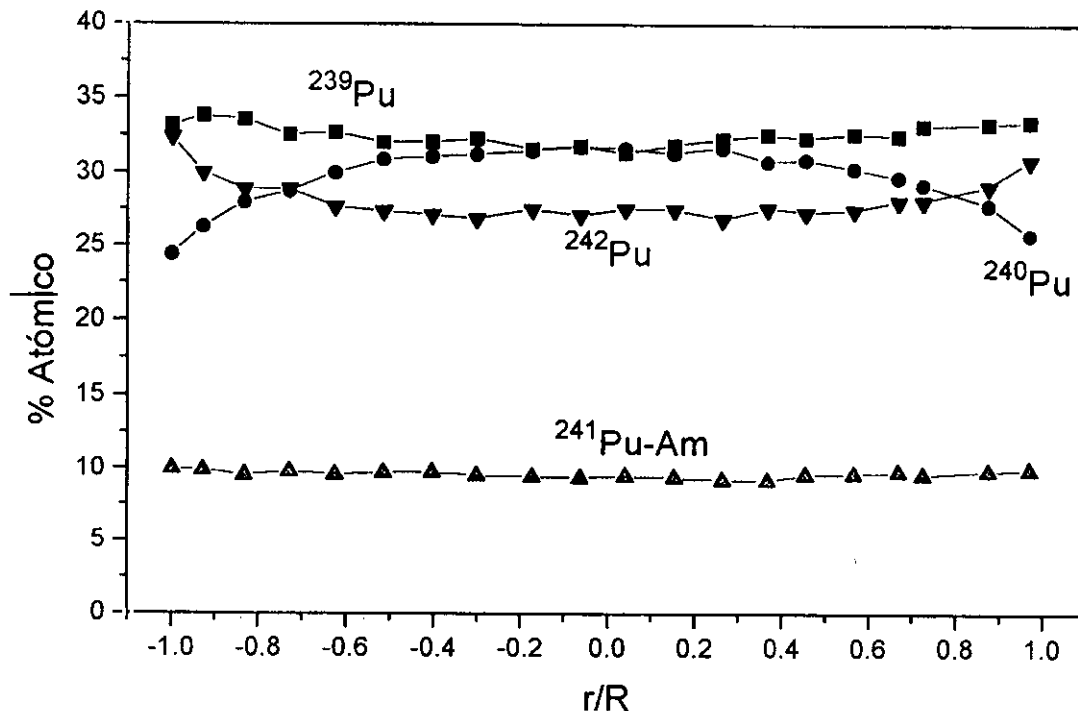


Figura 3.2.38. Distribución radial de las abundancias isotópicas del plutonio en el combustible H1.

En la Tabla 3.2.VII se muestran los valores obtenidos mediante TIMS e ID-ICP-MS tras la separación química y cromatográfica del uranio y el americio de una muestra de este mismo combustible correspondiente al borde de la pastilla [104]. Las dos series de valores se obtuvieron por dilución isotópica con ^{244}Pu . Los valores representados en la Tabla por ICP-MS se obtuvieron mediante la medida de soluciones de este mismo combustible pero en otro instrumento diferente (ELAN 5000) al que se utilizó para la realización de este trabajo.

La composición entre los dos datos, vía seca, LA-ICP-MS, y tras disolución y separación, coincide, en la zona del combustible estudiada, para los isótopos más abundantes. En el caso de LA-ICP-MS al no ser posible ningún tipo de separación se observa una apreciable desviación en el caso del isótopo de masa 241 (mezcla de Am y Pu).

Sin embargo, hay que resaltar, como ya se ha mencionado en otras secciones, que el valor obtenido en este trabajo para las abundancias isotópicas del plutonio, coincide, salvo para el caso del ^{238}Pu , con las que se medirían en la descarga del combustible, ya que en ese momento, la proporción de ^{241}Am frente a ^{241}Pu es prácticamente despreciable. Esta medida directa sin correcciones, que podría considerarse en el caso de conocer el tiempo de enfriamiento, proporcionan una estimación muy aproximada de cómo se han generado y desaparecido los isótopos de plutonio en cada zona del combustible durante el periodo de operación en el reactor.

Tabla 3.2.VII. Composición isotópica del plutonio en la zona externa de la pastilla del combustible irradiado H1 obtenida por vía húmeda [104].

Isótopo	Abundancia isotópica (% atómico)	
	TIMS	ID-ICP-MS
^{238}Pu	1,97	1,91
^{239}Pu	33,06	33,32
^{240}Pu	28,37	28,26
^{241}Pu	5,45	5,41
^{242}Pu	31,15	31,08

3.2.4 Combustible H2

3.2.4.1 Productos de fisión

Las figuras 3.2.39 y 3.2.40 muestran los espectros de masas obtenidos, para los productos de fisión, en el centro y en el borde, respectivamente, de la pastilla de combustible irradiado H2. Como puede deducirse de las mismas, el espectro corresponde a la distribución de productos de fisión en un combustible irradiado con neutrones térmicos ya que se observan bajas señales en ciertos números de masas debido a diferentes reacciones de captura neutrónica (por ejemplo el ^{149}Sm que desaparece casi completamente) [23].

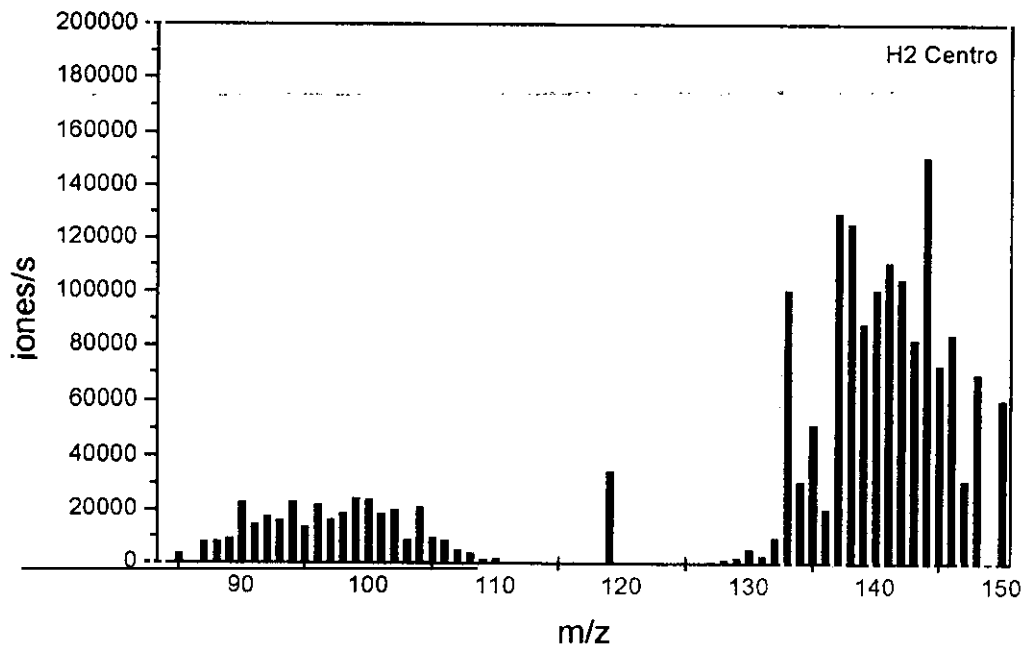


Figura 3.2.39. Espectro de masas para la zona de los productos de fisión en el centro de la pastilla del combustible H2

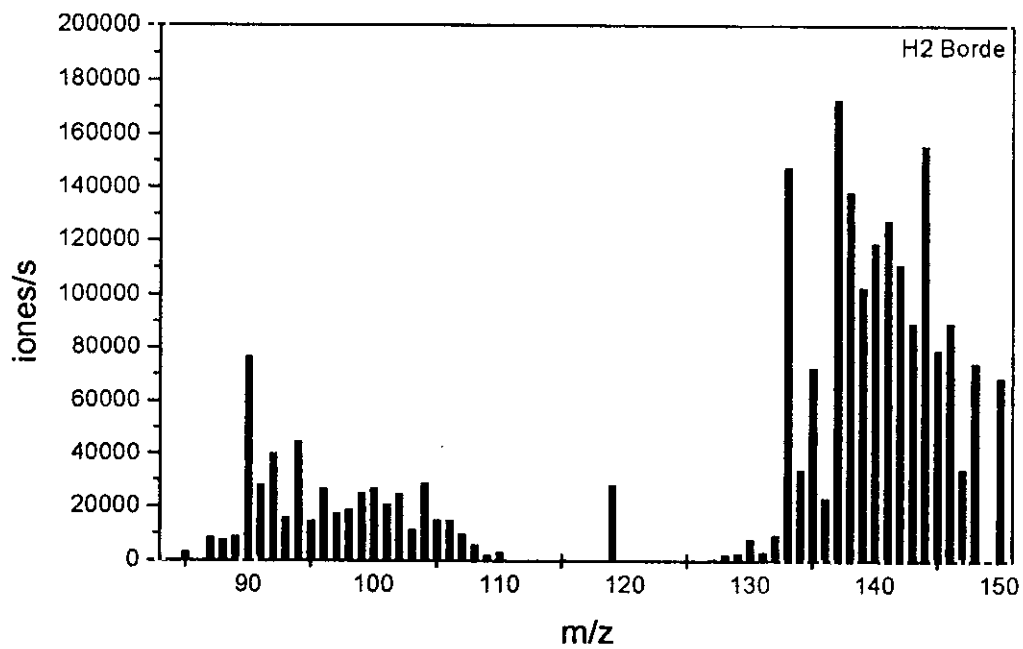


Figura 3.2.40. Espectro de masas para la zona de los productos de fisión en el borde de la pastilla del combustible H2

De los espectros de masas se deduce, al igual que en los combustibles estudiados hasta esta sección, un aumento de las señales debido a los efectos anteriormente comentados de la mayor tasa de fisión en el borde, migración de alguno de los nucleidos volátiles (caso del Cs) [47] o, en el caso de Zr un aumento consecuencia de haber tomado muestra con el láser parte de la vaina de Zircaloy junto con el combustible.

En la figura 3.2.41 se observa el comportamiento diferente antes mencionado, aumento de la concentración relativa de algunos isótopos como consecuencia de una mayor tasa de fisión y/o del este efecto conjuntamente con el de la migración.

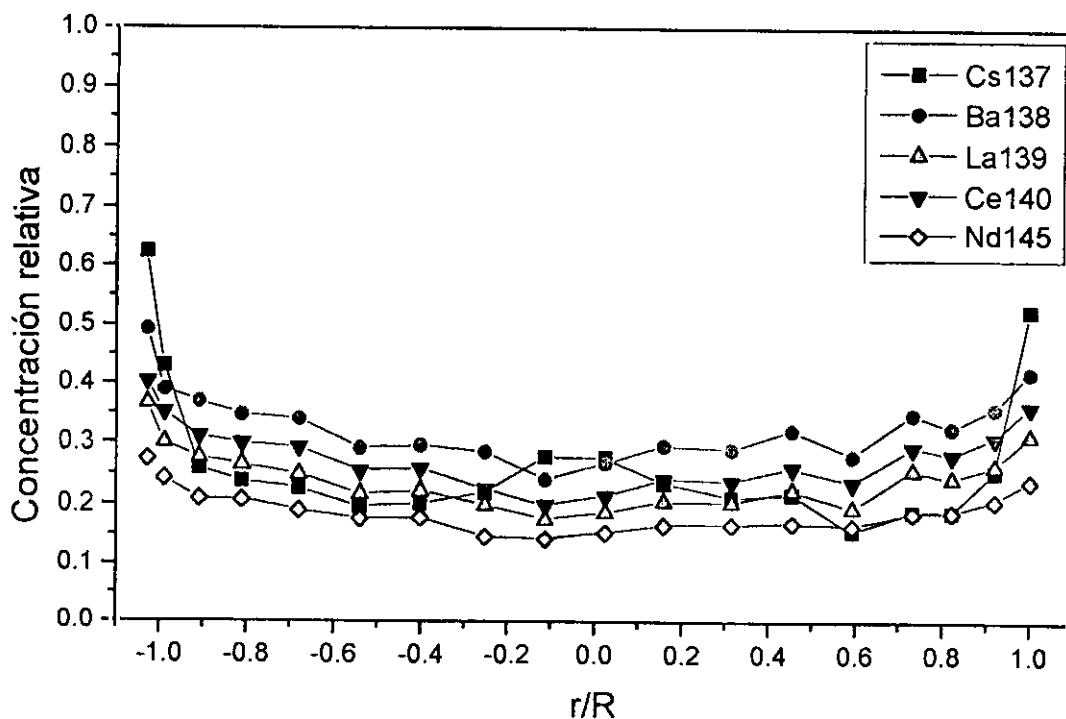


Figura 3.2.41. Concentración relativa de isótopos de Cs, Ba, La, Ce y Nd en el combustible H2

Como se deduce de la figura 3.2.41 el ^{137}Cs presenta un comportamiento diferente al del resto de los isótopos representados como consecuencia de su migración hacia zona más frías. Por ello, este nucleido es, entre los representados en la figura, el que presenta una concentración más elevada en el borde de la pastilla. Sin embargo, en el centro de la pastilla existe una concentración apreciable de este

isótopo a diferencia de lo observado en el combustible H1 (figura 3.2.32) cuya concentración en el centro de la pastilla era muy baja debido a que la magnitud de la migración era mucho más extensa debido a que el grado de quemado era más elevado.

Por otro lado, tal y como se ha observado en los combustibles estudiados anteriormente, no se aprecia variación en las relaciones isotópicas de productos de fisión en función del radio relativo r/R , salvo para el caso de nucleidos que migran. Este efecto se observa, para el combustible H2, en la figura 3.2.42. Como puede deducirse de la figura no se aprecian variaciones con el radio relativo en ninguna de las relaciones estudiadas siendo las ligeras variaciones observadas debidas al error experimental de la medida.

La relación $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$ observada en este combustible es lógicamente inferior a la determinada en el H1 (Tabla 3.2.V) como consecuencia de su menor grado de quemado.

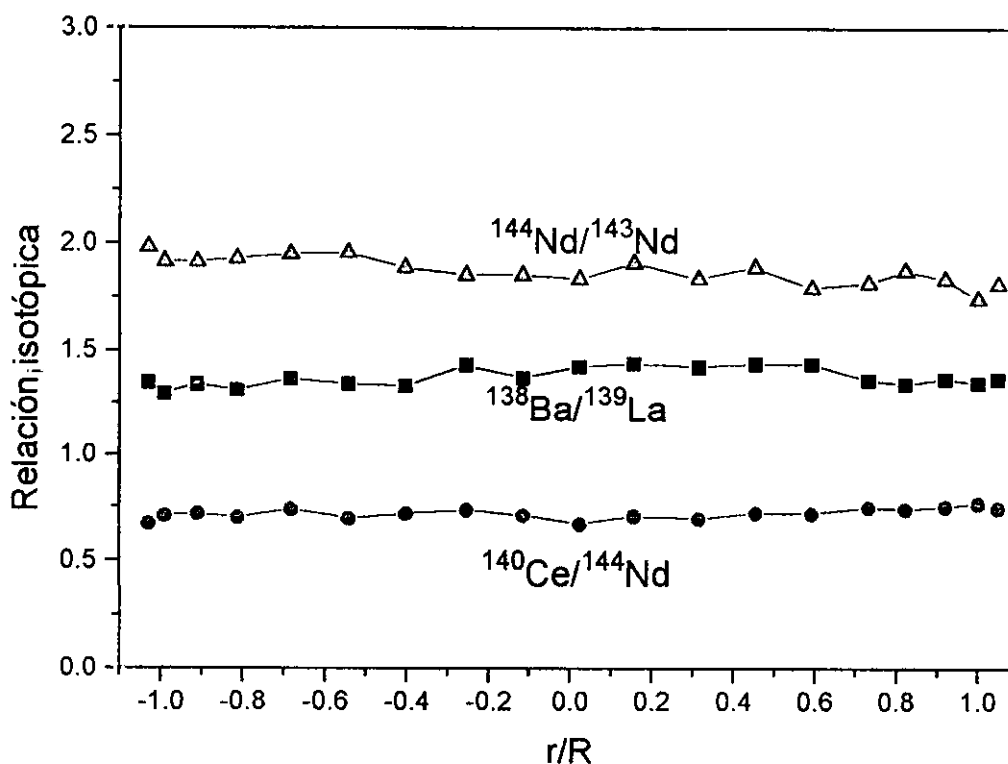


Figura 3.2.42. Relaciones entre isótopos de Ba, La, Ce y Nd en función del radio relativo encontradas en el combustible H2

3.2.4.2. Actínidos

El grado de quemado del combustible H2 es inferior al alcanzado por el H1 tal y como se mencionó en la sección 2.3.3. Por ello es de esperar que el espectro de masas de los actínidos de este combustible sea diferente al observado en el caso de la muestra H1 (figuras 3.2.23 y 3.2.24). En la figura 3.2.43 se muestra un espectro de masas del combustible H2. A diferencia del H1, la distribución de los actínidos es más parecida a las de los otros dos combustibles irradiados en reactores térmicos, B2 y B4, anteriormente estudiados.

En efecto, en el caso de los isótopos de plutonio, la señal encontrada es decreciente a partir del ^{239}Pu , es decir, no se observa la distribución anómala encontrada en el H1 debido al menor grado de quemado.

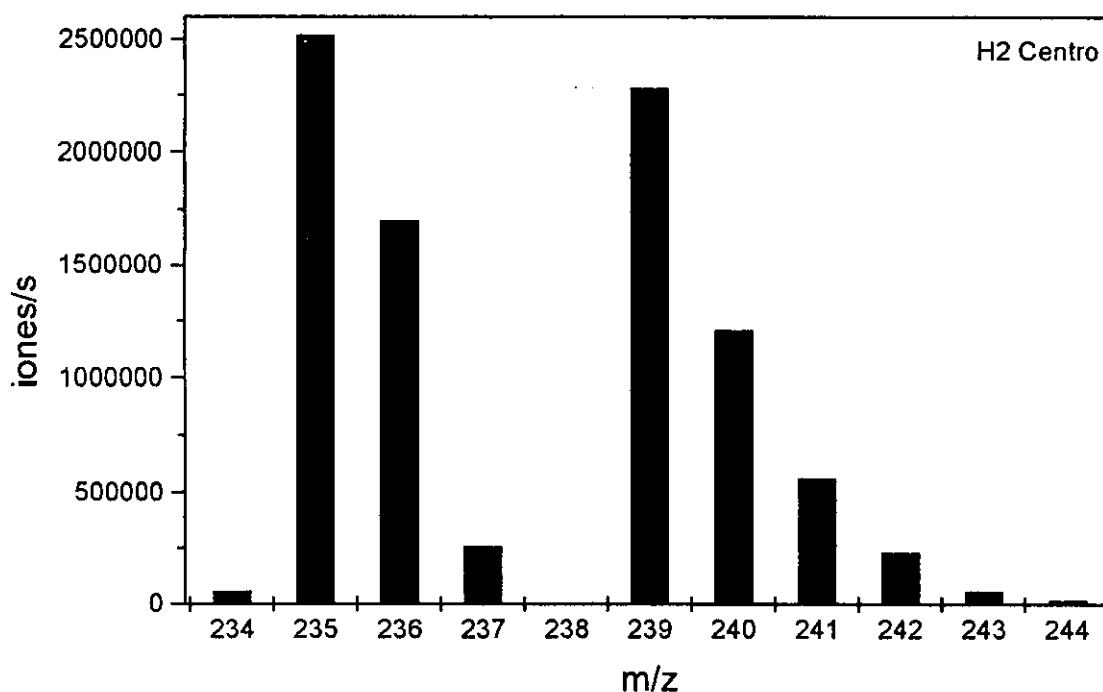


Figura 3.2.43. Espectro de masas de los actínidos en el combustible H2

Del mismo modo que en los combustibles B2, B4 y H1, en este combustible también se produce un aumento significativo de elementos transuránicos, Pu, Am y Cm en las cercanías del borde de la pastilla de combustible. Ello es consecuencia de la mayor generación de ^{239}Pu a partir del ^{238}U en esa zona [45]. En la figura 3.2.44

se muestra el comportamiento diferente de los isótopos que se forman a partir del ^{238}U (isótopos de Pu, Am y Cm) frente al ^{236}U que se forma a partir del ^{235}U [20]. Es este último caso el perfil observado es completamente diferente al del resto de los isótopos representados en la figura.

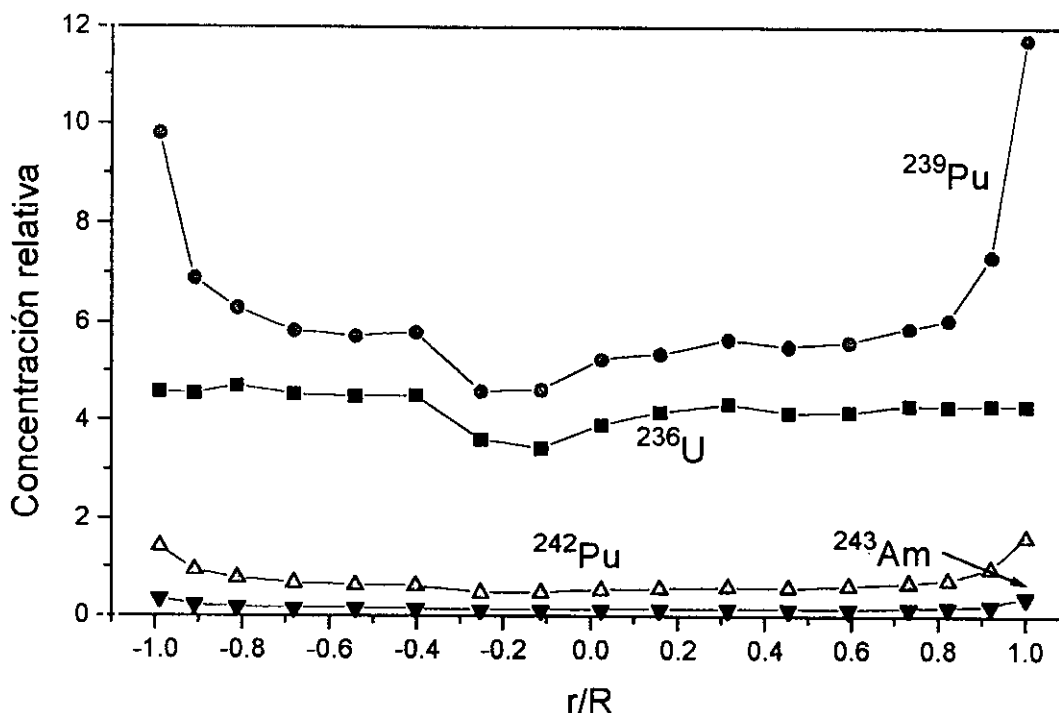


Figura 3.2.44. Concentraciones relativas de isótopos de U, Pu y Am en el combustible H1

En cuanto a las relaciones isotópicas entre los actínidos en función del radio relativo, en este combustible también se observa una variación de las mismas en función del radio de la pastilla. En la figura 3.2.45 se muestran las abundancias isotópicas del plutonio, a excepción del ^{238}Pu que, como se ha mencionado en anteriores secciones no es posible medir por su interferencia con el ^{238}U , y considerando el ^{241}Pu en la descarga, es decir, suponiendo que en ese momento el ^{241}Am formado por su decaimiento β^- , es despreciable.

Como puede deducirse de la figura, los porcentajes atómicos encontrados varían con r/R y tienen valores muy diferentes a los encontrados en el combustible H1 estudiado en la sección anterior y cuyo grado de quemado era mucho más elevado.

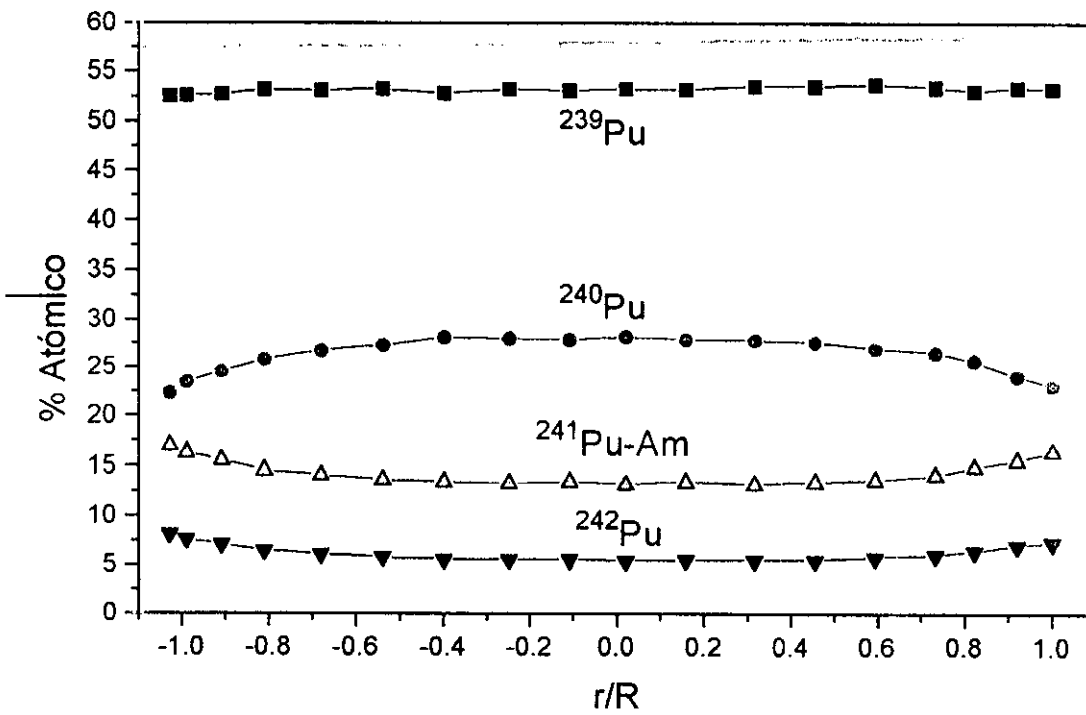


Figura 3.2.45. Abundancias en porcentaje atómico de los isótopos de Pu en función de r/R encontradas en el combustible H2

3.2.5 Combustible F1

3.2.5.1. Productos de fisión

+ Espectros de masas

Las características de irradiación y composición de este combustible han sido mencionadas en la sección 2.3.4. Este combustible presenta la particularidad que contenía originalmente un 20% de Am y 20% de Np, incluido en la matriz de uranio con vistas a su eliminación como residuo mediante su transmutación en reactores rápidos.

La composición inicial del combustible y el espectro energético de un reactor rápido darán lugar a diferencias significativas con los combustibles estudiados hasta esta sección, irradiados en reactores térmicos.

Para apreciar estas diferencias, en la figura 3.2.46 se muestra el espectro de masas en el intervalo de los productos de fisión obtenido en un punto de este combustible.

En primer lugar se aprecia, comparando con los espectros de masas vistos hasta ahora, que entre los productos de fisión ligeros, el valor máximo de intensidad se encuentra desplazado algunas unidades de masa hacia la derecha. Esta diferencia es debida a que la fisión, en este caso, está producida, en alguna proporción, por isótopos más pesados que el ^{235}U como hasta ahora se había venido estudiando. Ello produce que, al romperse núcleos más pesados, el valor más probable y por tanto, el producto de fisión en este intervalo más abundante, tenga un peso atómico mayor [134-135].

Este mismo efecto se observa en el otro intervalo de masas, el correspondiente a los productos más pesados. En este intervalo además de este efecto se observan diferencias significativas con los espectros "térmicos" en algunos isótopos.

En los reactores rápidos no se producen reacciones de captura neutrónica de los productos de fisión como en los térmicos. Como se puede observar no se detectan enriquecimientos en isótopos como el ^{136}Xe o el ^{144}Nd consecuencia de la

elevada sección eficaz de captura de ^{135}Xe sobre todo y, en menor proporción, del ^{143}Nd [18].

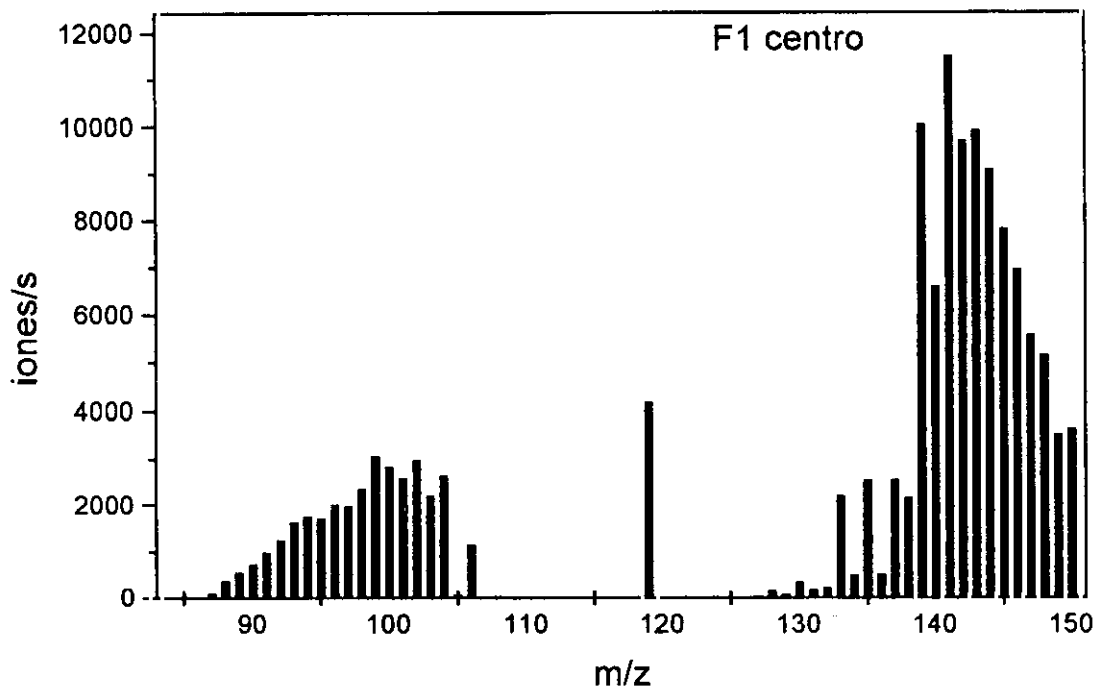


Figura 3.2.46. Espectro de masas de los productos de fisión observado en el centro del combustible F1.

Otra diferencia significativa, relacionada con la ausencia de reacciones de captura neutrónica, es la presencia de ^{149}Nd , cuya sección eficaz es de 41000 barns y que en reactores térmicos tiende a desaparecer. En definitiva, en este tipo de reactores la distribución de masas corresponde de un modo más aproximado al de los rendimientos teóricos de fisión debido a la ausencia de este tipo de reacciones nucleares.

+ Distribución radial de los productos de fisión

Operando con idéntica metodología a la utilizada con el resto de los combustibles estudiados, se obtuvo, utilizando como referencia la especie de ^{238}U medida a m/z 254, el perfil de concentración relativa de los productos de fisión. En la figura 3.2.47 se resume el perfil encontrado de algunos productos de fisión

significativos que abarcan los intervalos de masas en los que se encuentran los productos de fisión.

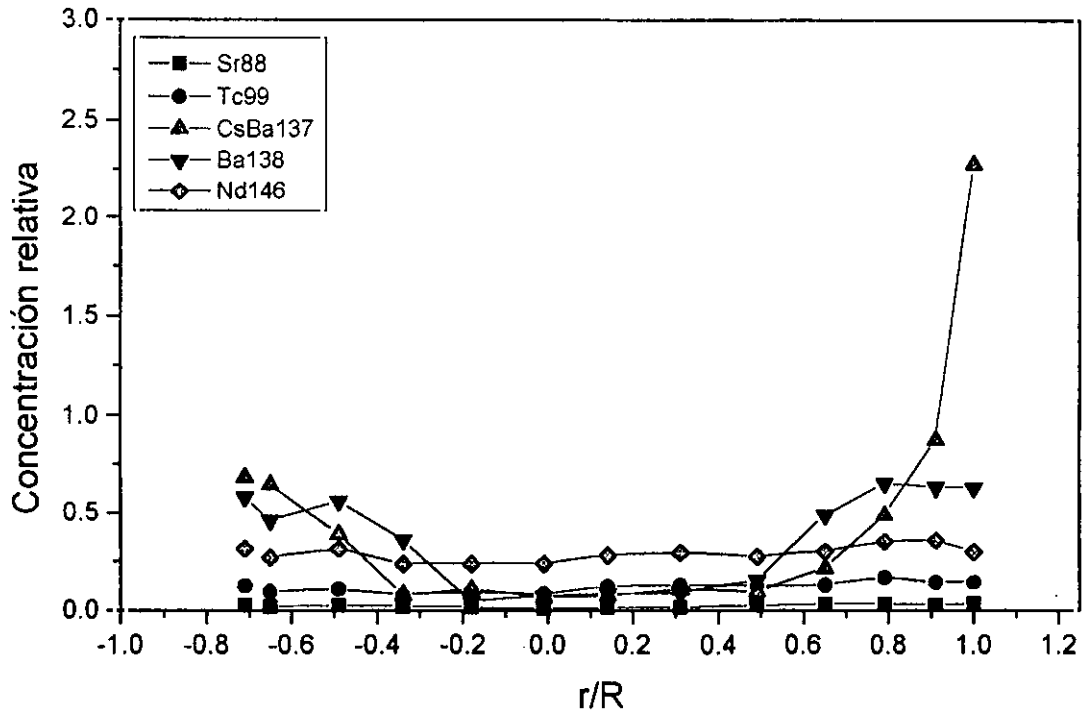


Figura 3.2.47. Concentraciones relativas de diversos productos de fisión en función del radio relativo encontradas en el combustible F1

Al igual que en el caso de los combustibles LWR (B2 y B4) y HWR (H1) estudiados, se observa un aumento significativo del isótopo de cesio estudiado, observándose para el resto de los isótopos, un perfil, en general, plano, aumentando la concentración relativa en las cercanías del borde aunque en la figura sólo se observe claramente en el caso del ^{138}Ba . Las desviaciones observadas son básicamente debidas a la baja intensidad de algunos de los isótopos.

En el caso del cesio, se ha producido la migración de este isótopo hacia las zonas más frías de la pastilla de combustible (las cercanías de la vaina) debido a su volatilidad [45]. Este efecto ocurre del mismo modo que en el resto de los combustible estudiados con los productos de fisión volátiles o gaseosos.

+ Distribución radial de las relaciones isotópicas

En los combustibles estudiados en anteriores secciones se observó que las relaciones isotópicas entre los diferentes productos de fisión no variaban significativamente, salvo en el caso de isótopos que migraran frente a los que no lo hacían (p.e. $^{133}\text{Cs}/^{143}\text{Nd}$).

En la figura 3.2.48 se muestra cómo no se produce un cambio cuantitativo en las relaciones isotópicas de los productos de fisión medidos. Entre esta figura y las mostradas en las secciones 3.2.1 y 3.2.2 existen, sin embargo, diferencias significativas. En primer lugar, referente a los isótopos de circonio, no se detecta un salto en las cercanías de la vaina debido a que en este combustible ésta no es de Zircaloy como en los combustibles LWR convencionales. Por ello, las relaciones entre isótopos estables de circonio y el radiactivo ^{93}Zr son constantes a lo largo del diámetro de la pastilla.

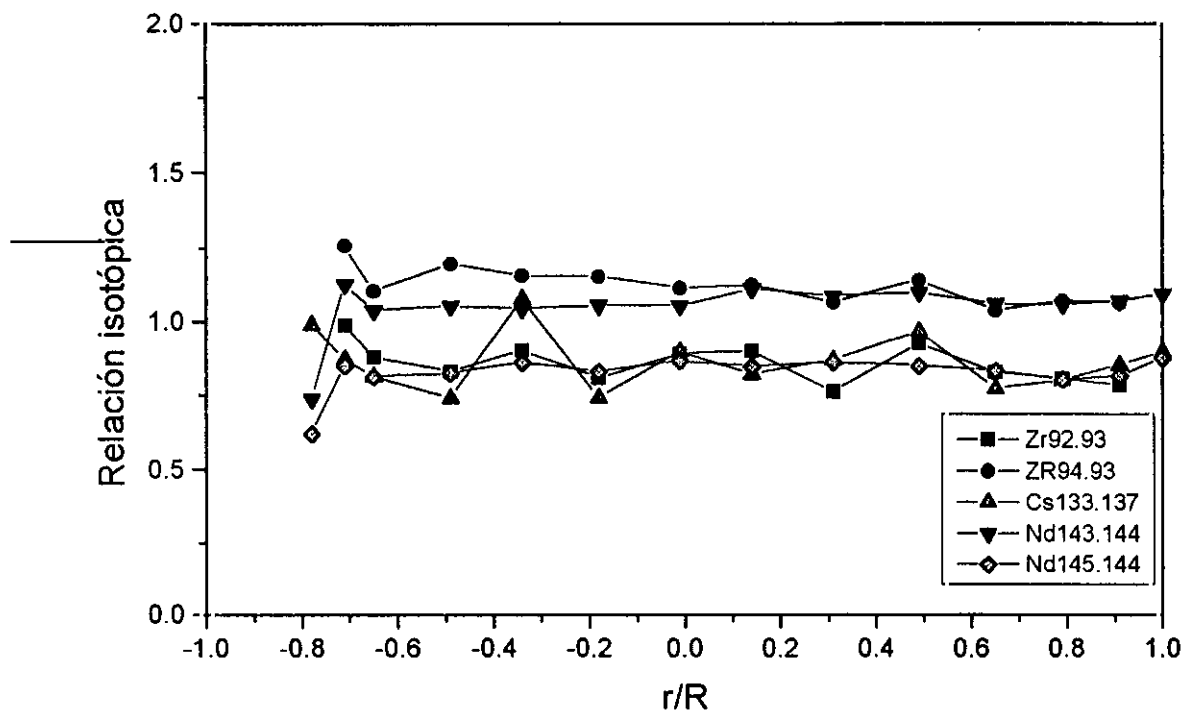


Figura 3.2.48. Diferentes relaciones isotópicas encontradas para productos de fisión en el combustible F1.

Por otro lado, los isótopos que "migran", ambos de cesio, presentan un perfil plano como cabe esperar, siendo las variaciones observadas debidas a la baja intensidad de las señales analíticas. Finalmente, en el caso de las relaciones entre isótopos de Nd y especialmente la relación $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ presenta un perfil asimétrico plano y cercano a la unidad. En los combustibles irradiados en reactores térmicos como los estudiados en las secciones anteriores, la relación entre ambos isótopos variaba significativamente con el grado de quemado. Según éste aumentaba, y con él el flujo neutrónico integrado, el isótopo ^{143}Nd decrecía frente al ^{144}Nd debido a su mayor sección eficaz de captura neutrónica [18, 134-135]. En reactores rápidos este tipo de reacciones nucleares no se produce debido a que para la energía de los neutrones incidentes, no moderados y por tanto, de alta energía, la sección eficaz es muy inferior, por lo que el valor de la relación isotópica entre estos dos núclidos de neodimio tiende a un valor cercano a la unidad, como corresponde a los rendimientos de fisión de dichos isótopos.

3.3.5.2 Actínidos

+ Espectros de masas

La característica principal de este combustible es la inserción de cantidades significativas de dos elementos transuránidos, Np y Am, para su eliminación como residuos radiactivos de largo periodo de semidesintegración en un reactor nuclear, en este caso rápido, por medio de reacciones de transmutación [128-131].

El combustible fresco contenía cantidades importantes de estos dos elementos, un 20% de cada uno de ellos (^{237}Np y ^{241}Am). Ello va a condicionar las medidas de los isótopos de los actínidos ya que, además del ^{238}U , que es mayoritario aunque en este caso en menor proporción que en combustibles convencionales, los dos isótopos añadidos en la matriz se van a encontrar en cantidades suficientemente elevadas como para impedir su medida por saturación del detector. No obstante, los espectros de masas en el intervalo de los actínidos presentan particularidades que los diferencian claramente de los que se encuentran en combustibles irradiados en reactores térmicos.

En la figura 3.2.49 se muestra el espectro de masas para los actínidos encontrado en el combustible F1. Como puede observarse en primer lugar se detecta la ausencia en el espectro de los picos correspondientes a los isótopos mayoritarios en el combustible, ^{237}Np , ^{238}U y ^{241}Am . Además se observan diferencias evidentes

con los combustibles estudiados en secciones anteriores. En primer lugar, la intensidad de ^{234}U , un isótopo que en combustibles irradiados en reactores térmicos se encontraba en muy baja proporción, está presente a concentración más alta que el resto de los otros dos isótopos de uranio (a excepción del ^{238}U). La razón de esta diferencia hay que encontrarla en el propósito con el que se irradió este combustible.

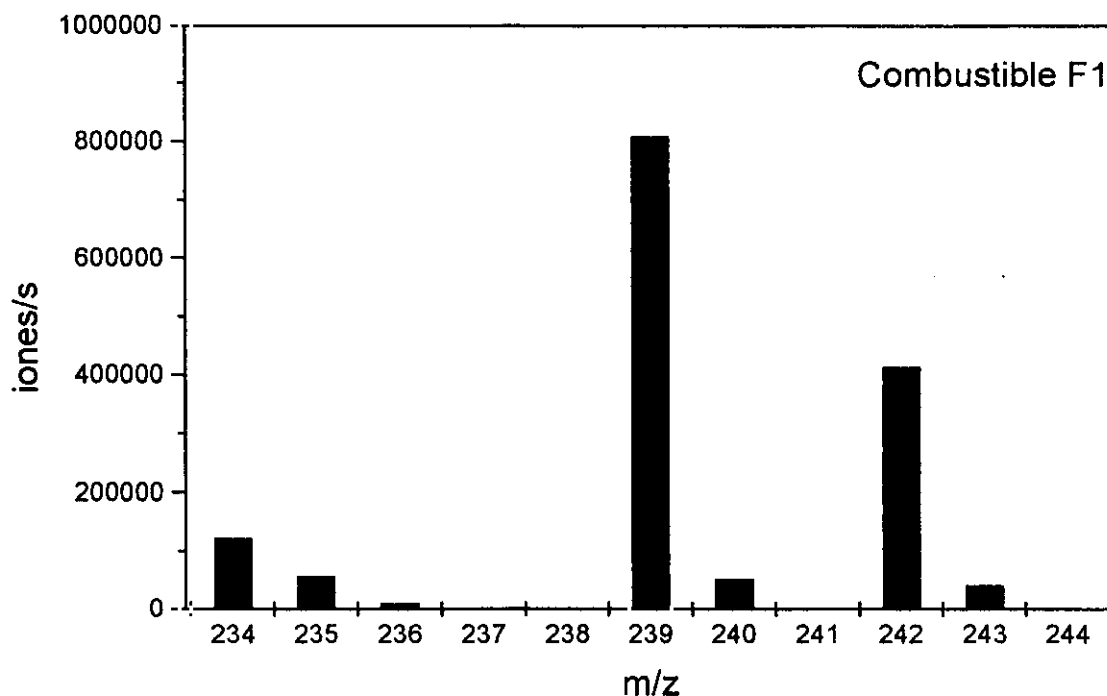


Figura 3.2.49. Espectro de masas de los actínidos en el combustible F1

El ^{237}Np insertado en el combustible se elimina por fisión con neutrones rápidos o bien por de captura neutrónica según la reacción [4,6]:



El ^{238}Pu obtenido en la reacción es asimismo fisible por neutrones rápidos y puede ser reciclado y posteriormente utilizado en reactores rápidos. De este modo se elimina una parte del ^{237}Np . Lo que ocurre en este caso es que se ha formado una cantidad significativa de ^{238}Pu que, después de cierto periodo de enfriamiento ha decaído por emisión de una partícula α en ^{234}U , de ahí que su intensidad sea más elevada que en combustibles convencionales.

Por otro lado se observa que no se producen reacciones de captura neutrónica tan significativas como en los reactores térmicos. En el caso del ^{239}Pu , que proviene de la captura del ^{238}U , el isótopo a masa 240 se encuentra a menor proporción que en los combustibles moderados por agua, ligera o pesada, estudiados hasta esta sección. Ello es debido a la menor sección eficaz de captura neutrónica de este isótopo de plutonio en el espectro de neutrones rápidos. Del mismo modo y por la misma razón, el ^{242}Pu formado a partir del ^{241}Am insertado en el combustible produce isótopos de mayor masa atómica en menor proporción que en combustibles irradiados en reactores térmicos.

+ Distribución radial de los actínidos

Este tipo de reactores fue diseñado originalmente para producir más combustible (isótopo fisible) del que consumen, a partir de un isótopo fértil como el ^{238}U . Debido a ello se genera una cantidad significativa de este isótopo a partir de las reacciones de captura neutrónica con el ^{238}U .

Sin embargo, en el reactor no se producen isótopos de uranio (con la salvedad del ^{234}U que, en este caso, se produce por desintegración α del ^{238}Pu , como antes se ha mencionado) mediante esta reacción, por lo que la diferencia en las concentraciones relativas entre el ^{239}Pu y los isótopos de uranio es apreciable. En la figura 3.2.50 se muestran las concentraciones relativas de isótopos de uranio y ^{239}Pu en función del radio relativo.

De la figura 3.2.50 puede deducirse que la concentración del isótopo fisible de plutonio es mucho más elevada que la de los isótopos de uranio, presentando además un perfil diferente. Mientras que en estos últimos apenas se aprecia variación en su concentración relativa, en el caso del ^{239}Pu , se aprecia una disminución en la cercanías de la parte externa de la pastilla de combustible.

Este efecto puede ser debido a una mayor tasa de fisión en esa zona, si bien debido a las bajas intensidades medidas en la interfase combustible-vaina, la medida puede estar afectada por un error experimental apreciable.

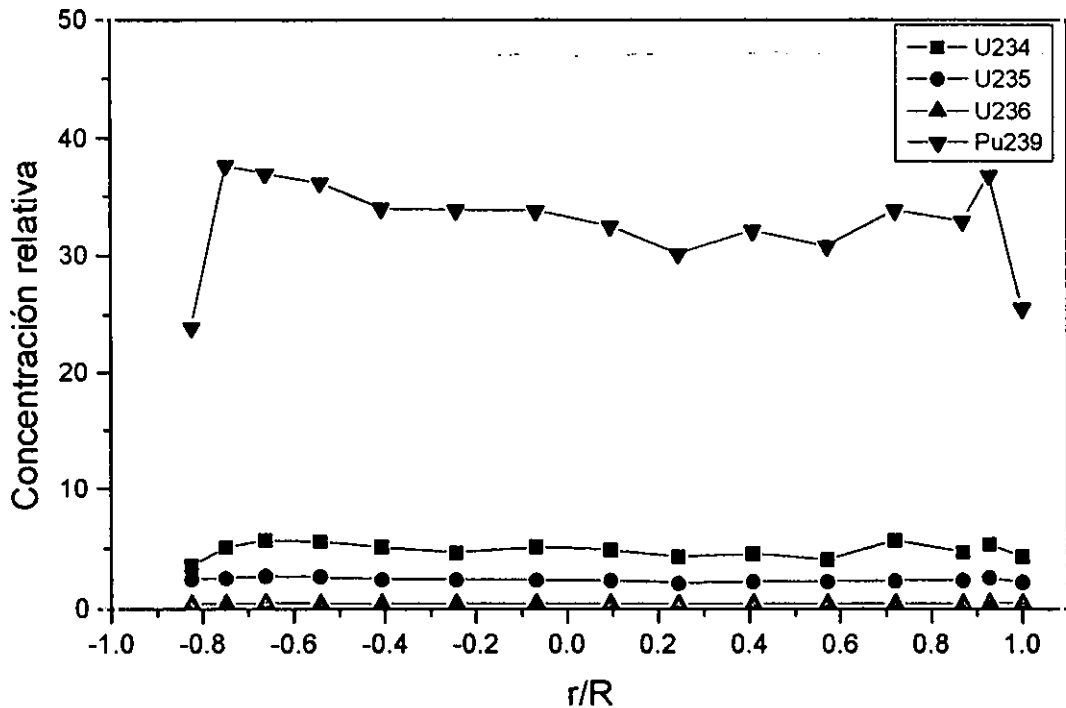


Figura 3.2.50. Concentración relativa de isótopos de uranio y ^{239}Pu en función del radio relativo en el combustible F1

+ Distribución radial de las relaciones isotópicas

En los combustibles estudiados en secciones anteriores, se observó que para el caso de los actínidos, a diferencia de los productos de fisión, sí se observaban variaciones con el radio relativo en algunas relaciones isotópicas, en particular las referidas a ^{235}U , y, para el caso del plutonio, la relación $^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$.

En la figura 3.2.51 se muestran las relaciones isotópicas entre núclidos de uranio en función del radio relativo. Puede apreciarse que el perfil es prácticamente plano en todo el diámetro de la pastilla en los dos casos, encontrándose ligeras variaciones independientes de la distancia al centro de la pastilla achacables a imprecisiones en la medida. En el caso de la relación $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ las posibles variaciones debidas a un mayor número de fisiones en alguna zona no han sido detectadas, obteniéndose un valor medio en toda la pastilla de 0,183, muy inferior al normalmente encontrado en combustibles irradiados en reactores térmicos consecuencia de la menor captura neutrónica producida en reactores rápidos.

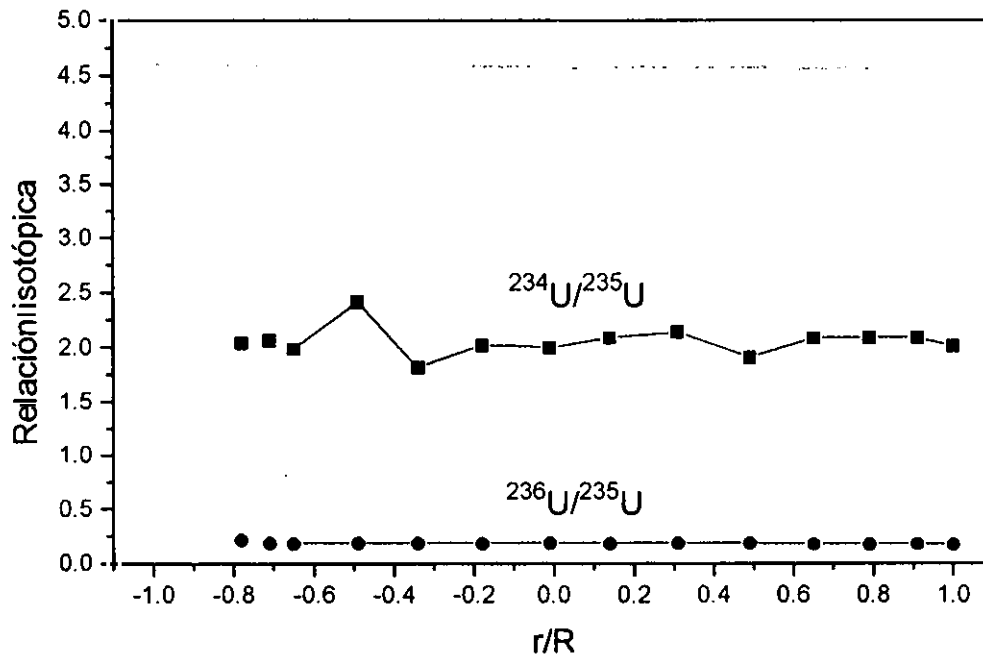


Figura 3.2.51. Relaciones entre diferentes isótopos de uranio en función del radio relativo en el combustible F1

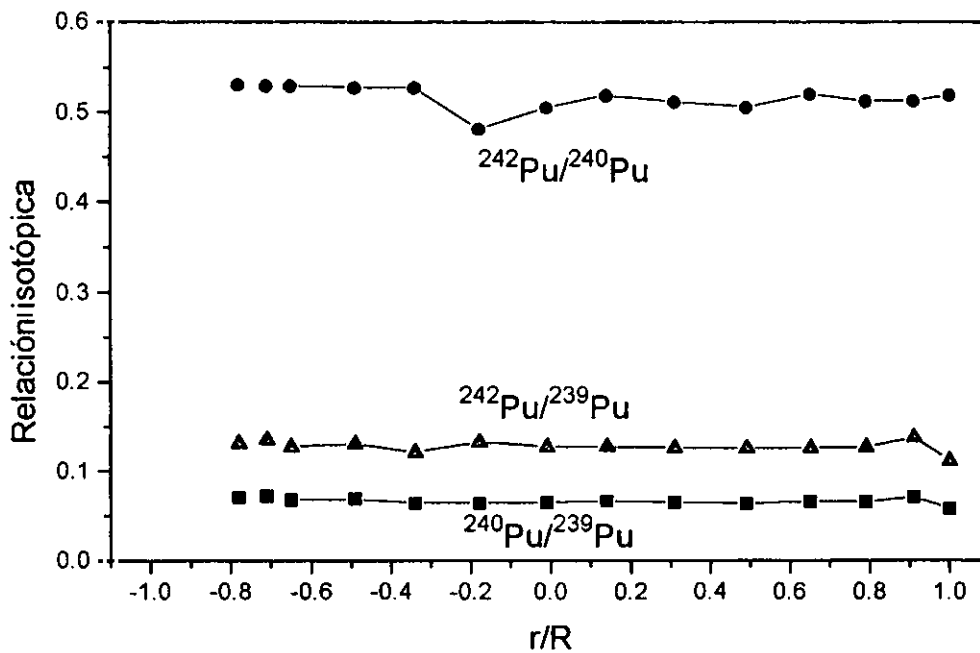


Figura 3.2.52. Relaciones encontradas para diferentes isótopos de plutonio en el combustible F1

En cuanto a la otra relación, $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$, el valor medio, 2,05, es lógicamente mayor al encontrado hasta ahora en otro tipo de combustibles. Esta relación en un combustible convencional no tendría interés, si bien en este caso es un indicador de que a lo largo del diámetro no existen gradientes de capturas neutrónicas del ^{237}Np ya que este isótopo de uranio proviene del decaimiento del ^{238}Pu , producto de la captura neutrónica del ^{237}Np .

En cuanto a los isótopos de plutonio tampoco se aprecian variaciones significativas dependientes del radio relativo. En la figura 3.2.52 se muestran las relaciones encontradas en función del radio para isótopos de plutonio producidos en este combustible por captura neutrónica. A diferencia del resto de los combustibles estudiados, no se aprecia ningún efecto radial en estas relaciones isotópicas, especialmente en la relación $^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ que, como se discutió, variaba en combustibles irradiados en reactores térmicos con el radio, lo que indica que en este caso, las abundancias relativas del plutonio son independientes del radio de la pastilla y, por tanto, su peso atómico.

3.2.6. Combustible F2

3.2.6.1. Productos de fisión

Al igual que en el combustible F1 el espectro de masas de los productos de fisión encontrado en el combustible F2 corresponde al de un espectro de neutrones rápidos no encontrándose características especiales en el mismo.

El problema que surge al describir este combustible viene relacionado con su composición. Como se mencionó en la sección 2.3.4, la muestra F2 provenía de un combustible tipo nitruro. Al no encontrarse el oxígeno como parte importante del combustible como hasta esta sección se ha venido estudiando, no es posible hacer una estimación de las concentraciones relativas de los isótopos utilizando las especies oxidadas del ^{238}U ya que en esta muestra la relación m/z a 254 ($^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$) presenta muy bajas intensidades estando, por tanto, sujeta a un apreciable error experimental.

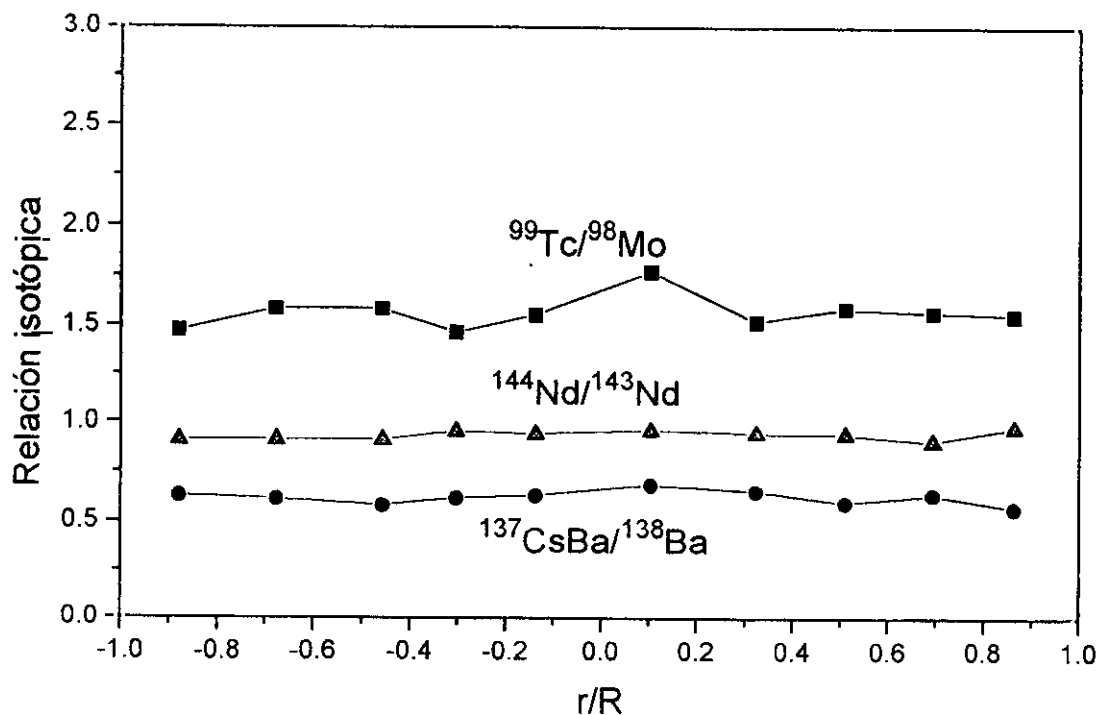


Figura 3.2.53. Relaciones entre isótopos de Mo, Tc, Cs, Ba y Nd en función del radio relativo encontradas en el combustible F2

Sin embargo, sí es posible estudiar las relaciones isotópicas de los productos de fisión que, como se observa en la figura 3.2.53, presentan razones prácticamente constantes con el radio relativo. Entre las relaciones mostradas en la figura destaca la relación $^{137}\text{Cs}/^{138}\text{Ba}$. Como puede observarse ésta presenta un perfil plano, indicando que apenas aparece una migración significativa del isótopo de Cs con el radio relativo.

En la Tabla 3.2.VIII se resumen los valores medios a lo largo del radio relativo de algunas de las relaciones isotópicas encontradas para los productos de fisión en el combustible F2. El error asociado a la determinación de estas relaciones está, como queda reflejado en la Tabla del orden del 5%, valor aceptable teniendo en cuenta que las señales obtenidas tenían una intensidad baja.

Tabla 3.2.VIII. Resumen de los valores medios de las relaciones isotópicas de productos de fisión encontradas en el combustible F2

Relación isotópica	Valor medido	Error (%)	Relación isotópica	Valor medido	Error (%)
$^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	1.666	7.46	$^{133}\text{Cs}/^{137}\text{CsBa}$	0.824	2.62
$^{92}\text{Zr}/^{93}\text{Zr}$	0.790	4.82	$^{133}\text{Cs}/^{138}\text{Ba}$	0.514	7.15
$^{95}\text{Mo}/^{98}\text{Mo}$	0.725	3.47	$^{137}\text{CsBa}/^{138}\text{Ba}$	0.622	5.49
$^{97}\text{Mo}/^{98}\text{Mo}$	0.882	2.74	$^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$	1.003	2.51
$^{99}\text{Tc}/^{98}\text{Mo}$	1.565	5.46	$^{141}\text{Pr}/^{140}\text{Ce}$	1.158	1.49
$^{100}/^{98}\text{Mo}$	1.320	2.79	$^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	0.933	2.72
$^{102}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$	1.148	3.82	$^{145}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	0.734	2.43
$^{103}\text{Rh}/^{101}\text{Ru}$	0.879	4.01	$^{146}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	0.677	2.28
$^{104}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$	1.171	2.35	$^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$	0.519	2.90
$^{107}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$	0.617	3.99	$^{148}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	0.516	2.51
$^{108}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$	0.482	7.72	$^{149}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$	0.324	4.51
$^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	1.844	5.26	$^{150}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	0.352	4.02
$^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	1.714	6.06	$^{143+144}/^{145+146}$	1.419	1.57

3.2.6.2 Actinidos

Del mismo modo que para los productos de fisión, para el caso de los actinidos no es posible hacer una estimación de sus concentraciones relativas tal y como se discutió en la sección anterior.

El estudio, en este intervalo de masas, de este combustible presenta el problema de que se trata de un combustible que originalmente contenía plutonio, por lo que en algunos de los puntos estudiados la señal del ^{239}Pu estaba saturada o cercana a la saturación del detector. Sin embargo sí fue posible determinar algunas relaciones isotópicas de interés. En la figura 3.2.54 se muestra cómo no se aprecia variación radial en las relaciones isotópicas.

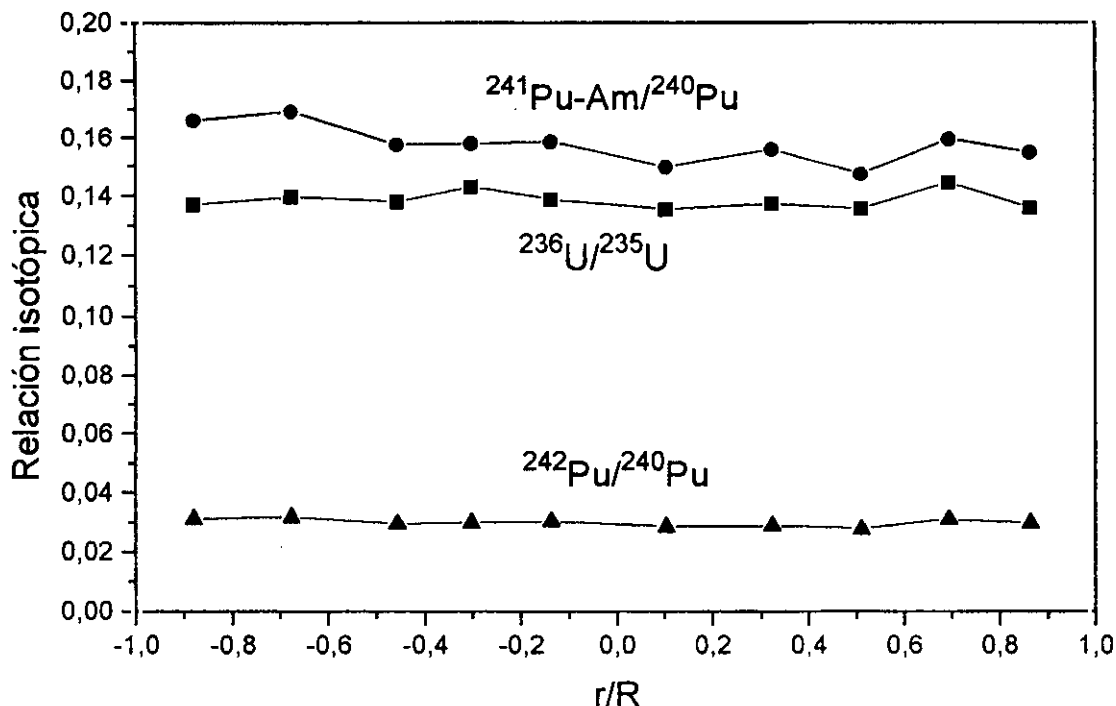


Figura 3.2.54. Relaciones entre isótopos de U y Pu en función del radio relativo encontradas en el combustible F2

Los valores medios (media de los puntos estudiados del combustible) encontrados para las relaciones isotópicas presentan unas desviaciones estándar relativas del orden o inferiores al 4%, lo que indica que no existen variaciones significativas de las relaciones con el radio relativo al igual que en el caso del combustible F1.

Los valores encontrados difieren claramente de los obtenidos en combustibles irradiados en reactores con espectros neutrónicos térmicos. Este es el caso, por ejemplo, de la relación $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$, cuyo valor medio encontrado, 0,14, es muy inferior

al normalmente encontrado en reactores "términos". Esta diferencia, al igual que para el resto de las relaciones estudiadas, es debida a que las secciones eficaces de captura para un espectro neutrónico rápido son inferiores que en uno térmico.

Finalmente, se ha podido hacer una aproximación de la abundancia isotópica del plutonio presente en el combustible. Como se ha mencionado al principio de esta sección, el combustible contenía plutonio en cantidades significativas, por lo que la señal estaba, para el ^{239}Pu , saturada o casi en el límite de saturación. A pesar de ello, en algunos de los puntos estudiados sí ha sido posible estimar dichas abundancias isotópicas no considerando, como hasta ahora, el ^{238}Pu ni el ^{241}Am . En la Tabla 3.2.IX se resumen los valores obtenidos así como el error experimental.

Tabla 3.2.IX. Abundancia (%at) de isótopos de plutonio encontradas en el combustible F2.

Isótopo	% atómico	error relativo (%) (n=6 medidas)
% ^{239}Pu	71,6	1,25
% ^{240}Pu	24,0	2,80
% ^{241}Pu	3,7	5,44
% ^{242}Pu	0,7	5,63
Pu fis/Pu no fis	3,1	3,73

De la Tabla se deduce que los valores encontrados para los isótopos más pesados son muy inferiores a los encontrados en combustibles como el B2, B4, etc., estudiados anteriormente.

3.2.7 Comparación entre los combustibles estudiados

3.2.7.1. Estudio de los rendimientos de fisión

La fracción a la que se hallan presentes los productos de fisión en un combustible nuclear irradiado depende, entre otros parámetros como el grado de quemado, del núcleo fisible del que provienen. En este sentido, tal y como se mencionó en la sección 1.3.3.1, la producción de cada producto de fisión depende si provienen del ^{235}U , ^{239}Pu o cualquier otro isótopo fisible.

En la figura 1.3.3 se mostraba que los rendimientos de fisión de ^{235}U y ^{239}Pu presentaban curvas similares pero ligeramente desplazadas una de otra dependiendo de la masa del isótopo fisible considerado. De este modo, el ^{239}Pu presentaba un máximo de probabilidad de fisión, entre los productos ligeros de fisión, a número de masa 100, mientras que el ^{235}U lo hacía a masa inferior. Por otro lado, los productos pesados de fisión presentan, para estos dos isótopos, rendimientos similares [20, 134-135].

Como se ha visto, en un combustible nuclear tipo UO_2 se quema, además del ^{235}U , el ^{239}Pu que se forma a partir del ^{238}U , por lo que la fracción de cada producto de fisión estará comprendida entre las dos curvas anteriormente reseñadas dependiendo del grado de quemado. Si por el contrario el material fisible no es ^{235}U sino átomos más pesados, estas fracciones quedarán más cerca del rendimiento teórico del ^{239}Pu .

Para visualizar cualitativamente este efecto se han calculado, a partir de los datos experimentales de espectros de masas, las fracciones de cada isótopo producido de fisión en el intervalo de masas de los productos ligeros de fisión. Las razones por las que se ha elegido este intervalo y no el correspondiente a los productos más pesados son la mayor cantidad de reacciones de captura neutrónica [23], la existencia de xenon, que como se ha mencionado no se ioniza en el plasma al 100% y la mayor similitud entre las curvas de ^{235}U y ^{239}Pu en ese intervalo.

Considerando que para el intervalo de productos ligeros el rendimiento total de fisión es del 100% se han calculado los porcentajes correspondientes a cada isótopo a partir de los espectros de masas de dos combustibles totalmente diferentes, el B2, un combustible comercial de UO_2 enriquecido irradiado en un reactor de agua

ligera [59] y el F1 combustible experimental conteniendo actínidos minoritarios irradiado en un reactor rápido [129-130].

Las curvas de porcentajes calculados de cada isótopo para cada combustible se han ajustado a una función de distribución gaussiana, encontrándose entre las dos curvas la diferencia debida a los diferentes isótopos fisionados en cada combustible. Como se puede deducir de la figura 3.2.55, la curva calculada para el F1 está desplazada hacia masas más elevadas frente a la del B2, debido a las razones anteriormente expuestas, es decir, en el caso del F1 la fisión proviene de isótopos más pesados que en el B2.

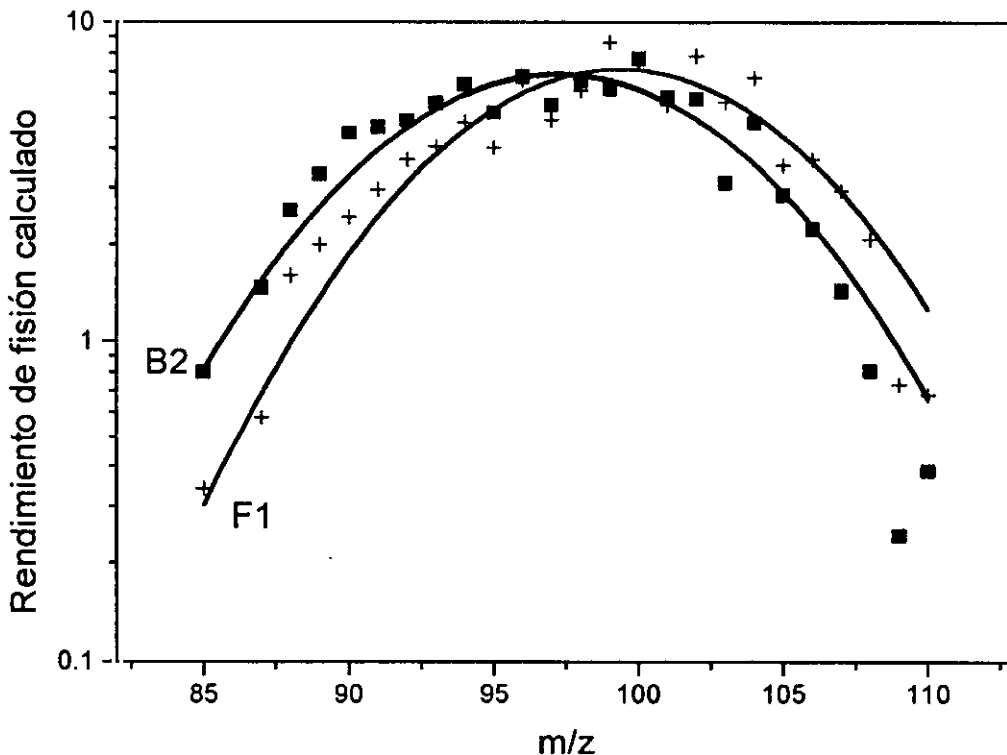


Figura 3.2.55. Rendimientos de fisión calculados a partir de datos experimentales en los combustibles B2 y F1.

En este sentido, esta técnica permite conocer de un modo rápido y simple una estimación cualitativa de cuáles son los isótopos que más han contribuido al quemado del combustible.

3.2.7.2. Relaciones entre isótopos de Nd

En secciones anteriores se ha comprobado la diferencia existente entre los combustibles estudiados como consecuencia de sus grados de quemado o el espectro neutrónico. Las relaciones isotópicas de algunos productos de fisión son indicadores de la extensión del grado de quemado en algunos casos. Sin embargo, pese a las buenas correlaciones encontradas entre las relaciones isotópicas experimentales y teóricas, la técnica de LA-ICP-MS no ofrece la precisión adecuada para discernir de un modo directo el grado de quemado de un combustible nuclear irradiado. Ello es debido a que algunas de las relaciones isotópicas, las que no tienen en cuenta capturas neutrónicas, son muy similares independientemente de grado de quemado, ya que los rendimientos de fisión son similares para el ^{235}U y el ^{239}Pu en ciertos intervalos de masas.

Pese a ello, es posible, para un mismo tipo de combustible distinguir cualitativamente grados de quemado con ciertas relaciones isotópicas. Una de estas relaciones es $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$. Como se ha discutido en secciones anteriores, el ^{144}Nd proviene del decaimiento β^- del ^{144}Ce ($T_{1/2}$ 284,8 días), con lo que tras un período razonable de enfriamiento se puede considerar que la práctica totalidad de núcleo con ese número de masa es neodimio. Por otro lado, el ^{143}Nd posee una sección eficaz de captura relativamente elevada por lo que al aumentar el grado de quemado y, por tanto, la fluencia, se producirá un enriquecimiento de ^{144}Nd a partir del ^{143}Nd .

También se puede utilizar el cociente $^{143}\text{Nd}+^{144}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}+^{146}\text{Nd}$ con el que se evita el efecto de la captura neutrónica antes indicada. En la Tabla 3.2.X se muestran estas relaciones para los combustibles estudiados.

Tabla 3.2.X. Relaciones entre isótopos de Nd encontradas para los combustibles estudiados

Combustible	Espectro neutrónico	$^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}+^{144}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}+^{146}\text{Nd}$
B2	térmico	1,631	1,576
B4	térmico	2,729	1,588
H1	térmico	8,96	1,425
H2	térmico	1,82	1,508
F1	rápido	0,904	1,343
F2	rápido	0,907	1,419

Las relaciones indicadas en la Tabla 3.2.X están corregidas del efecto de discriminación de masas según el procedimiento indicado en la sección 2.4. A partir de los datos se pueden deducir ciertas conclusiones. En primer lugar, para los combustibles irradiados en reactores con espectro neutrónico térmico, la relación $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$ aumenta con el grado de quemado, quedando muy lejos del rendimiento teórico de fisión, ligeramente menor de la unidad. Sin embargo, en el caso de los combustibles irradiados en reactores rápidos sí se obtiene un valor más acorde con el rendimiento teórico debido a que las capturas neutrónicas de los productos de fisión son mucho menos significativas para ese espectro neutrónicos.

En segundo lugar, el cociente recogido en la Tabla 3.2.X proporciona una indicación de las contribuciones de fisión del ^{235}U o de isótopos más pesados, de acuerdo con el rendimiento teórico calculado. A menor valor del cociente mayor es la contribución de este isótopo. Este hecho queda corroborado si tenemos en cuenta los combustibles H1, F1 y F2. De los dos segundos se sabe que contenían originalmente isótopos más pesados aparte del ^{235}U . Del primero, como se discutió en la sección 3.2.3, se deduce que gran parte del quemado alcanzado fue debido a las fisiones de isótopos de plutonio.

3.2.7.3. Variación de las abundancias isotópicas del plutonio

Otro efecto observado entre los combustibles estudiados es la variación de las abundancias isotópicas del plutonio generado en el combustible debido al grado de quemado. Esta variación también era función del radio relativo de la pastilla. En la Tabla 3.2.XI se muestran las abundancias isotópicas encontradas en los combustibles estudiados a excepción de los que contenían plutonio o actínidos minoritarios inicialmente (MOX, F1 y F2). En esta Tabla no se incluye, siguiendo el razonamiento expuesto en la sección 3.2.1.2, el ^{238}Pu y se supone que el isótopo medido a masa 241 es ^{241}Pu en la descarga (si bien es un valor ligeramente sobrestimado, del orden del 2%).

De la Tabla 3.2.XI se deduce que en el plutonio aumentan las abundancias relativas de sus isótopos más pesados con el grado de quemado, es decir, su peso atómico aumenta con el mismo. La relación entre isótopos fisibles y no fisibles disminuye por el contrario con el grado de quemado si bien en las cercanías del borde éste aumenta ligeramente y también la relación entre isótopos fisibles y no fisible. Este hecho es consecuencia de la mayor producción de ^{239}Pu en esa zona como ya se ha discutido en secciones anteriores.

Tabla 3.2.XI. Abundancias isotópicas (en at %) encontradas para el Pu generado en los diferentes combustibles estudiados

Combustible	Centro de la pastilla					Borde de la pastilla				
	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu	Pu _{fic} /Pu _{no fis}	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu	Pu _{fic} /Pu _{no fis}
B2	55,62	26,44	13,06	4,89	2,19	55,52	23,89	14,72	5,87	2,36
B4	45,57	30,23	14,25	9,95	1,48	46,49	23,29	16,78	13,44	1,72
H1	31,33	21,64	9,49	27,5	0,72	33,83	22,37	9,87	30,01	0,78
H2	53,20	27,91	13,42	5,53	1,99	52,60	26,30	16,92	8,11	2,28

De estas abundancias isotópicas merece destacar el enriquecimiento que presenta, en las cercanías del borde, el ²⁴²Pu. Este efecto ya comentado anteriormente y sus implicaciones con el flujo neutrónico en la pastilla se discute en la siguiente sección.

3.2.7.4 La relación ²⁴⁰Pu/²⁴²Pu como indicador del perfil del flujo en el combustible

Se ha observado, a partir de las medidas realizadas por LA-ICP-MS, que, a diferencia de la mayoría de los productos de fisión, existe una clara dependencia de la distancia al centro de la pastilla de combustible en los valores de las relaciones isotópicas de los actínidos. Ello es consecuencia de diferencias entre los valores del flujo neutrónico a lo largo del radio de la pastilla, como se ha discutido en secciones anteriores.

En general, se observa este efecto en las cercanías del borde de la pastilla de combustible como consecuencia de la mayor tasa de fisión y/o de formación de algunos isótopos fisibles (caso del ²³⁹Pu). Por ello se detectan, en las cercanías del borde de la pastilla de combustible, fuertes variaciones en ciertas relaciones isotópicas de los actínidos, observándose un perfil constante en toda la parte central de la pastilla.

Sin embargo, se ha encontrado una relación isotópica entre isótopos no fisibles de plutonio, ²⁴⁰Pu/²⁴²Pu, en la que se produce una variación constante y simétrica en función del radio relativo r/R . Esta variación puede llegar a ser de un

50% entre zonas centrales del combustible y zonas periféricas del mismo, pero, a diferencia del resto de las abundancias isotópicas estudiadas no se produce una súbita variación en las cercanías del borde como ocurre con otros isótopos fisibles, sino que se observa de un modo más ligero y simétrico, siguiendo un decaimiento al aumentar el valor de r/R .

Esta variación de la relación $^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ con r/R ha sido observada en combustibles irradiados en reactores con espectro neutrónico térmico, es decir para los combustibles estudiados B2 y B4, irradiados en un reactor comercial de agua ligera, y los combustibles experimentales H1 y H2, irradiados en un reactor de agua pesada, tal y como se ha descrito en secciones anteriores. Sin embargo, no se ha observado este efecto en el caso de los combustibles irradiados en reactores rápidos, donde se ha encontrado un perfil plano de esta relación isotópica en función de r/R , lo que indica que la variación con r/R de esta relación es dependiente del flujo neutrónico térmico.

Los elementos transuránidos se forman, por sucesivas capturas neutrónicas, a partir del ^{238}U [3,23]. De este modo el ^{239}Pu formado que no se fisiona será el precursor de los sucesivos isótopos de Pu, Am y Cm, siendo el primer producto de su captura neutrónica el ^{240}Pu y la sección eficaz de absorción de la reacción $(n,\gamma) ^{239}\text{Pu} \rightarrow ^{240}\text{Pu}$ de 268,8 barnios, siendo la de la siguiente reacción $^{240}\text{Pu} \rightarrow ^{241}\text{Pu}$ 289,5 b [18]. Es decir, ambas reacciones de formación y desaparición de este isótopo tienen una probabilidad del mismo orden, por lo que este isótopo aparece (despreciando el que se genera a partir de la desintegración del ^{244}Cm , $T_{1/2}$ 18,11 años) y desaparece (su desintegración es despreciable ya que es de 6550 años) en la misma proporción.

No ocurre lo mismo con el ^{242}Pu . Este se genera a partir del ^{241}Pu que no se fisiona a partir de una reacción $(n,\gamma) ^{241}\text{Pu} \rightarrow ^{242}\text{Pu}$ cuya sección eficaz es de 368 b. Del mismo modo desaparece para producir ^{243}Pu con una sección eficaz de 18,5 b, es decir, 20 veces inferior a la de su formación.

Esta diferencia entre las secciones eficaces de los dos isótopos son el origen de la variación encontrada entre sus relaciones isotópicas. En efecto, para un mismo número de neutrones que interaccionan en un determinado punto, el ^{240}Pu desaparecerá más rápidamente que el ^{242}Pu que se acumulará. Este hecho significa que esta relación isotópica será dependiente del flujo neutrónico térmico existente en el interior del combustible.

La forma del flujo neutrónico en el interior del combustible se obtiene a partir de la ecuación de difusión, obteniéndose que el flujo toma forma de $\text{Ch}(x/L)$, siendo L la longitud de difusión [136]. Simplificando, el flujo tomará la forma de coseno hiperbólico con valores máximos en las cercanías del borde y mínimo en el centro de la pastilla.

En el caso de la relación $^{242}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ en función de r/R , la forma de la curva es similar a la de un coseno hiperbólico. Para comprobar si los datos experimentales obtenidos para los combustibles B2, B4, H1 y H2 en función de r/R , coinciden con la forma esperada del flujo de neutrones, se han ajustado, con la ayuda de un programa de cálculo, los datos experimentales de la relación isotópica $^{242}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ a la expresión

$$R = A \frac{e^{Bx} + e^{-Bx}}{2} \quad (3.2.1)$$

donde R es la relación isotópica medida $^{242}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$; A y B son constantes y x es el radio relativo r/R .

En la figura 3.2.56 se muestran los valores obtenidos de la relación isotópica $^{242}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ para cada uno de los combustibles estudiados así como la curva de ajuste para cada uno de los. Asimismo, en la Tabla 3.2.XII se muestran los valores de los coeficientes A y B obtenidos en el ajuste de los puntos.

Como puede deducirse de la anterior Tabla, A es un coeficiente que depende del grado de quemado, o con más precisión, de la fluencia, que proporciona el número de neutrones totales. Por ello, al aumentar el coeficiente A , que lo hace con el grado de quemado, aumenta el valor de R . Por otro lado B , el coeficiente que da curvatura dependerá de otros factores tales como el diámetro de la pastilla, el grado de quemado, etc. No obstante y, según los datos obtenidos, su valor en estos combustibles es cercano a la unidad.

En general, y para todos los casos, se observa una muy buena correlación entre los datos experimentales obtenidos y los que corresponderían a un ajuste de la forma de un coseno hiperbólico tal y como se espera del flujo neutrónico en el interior de la pastilla de combustible. De ello se desprende que la forma que presenta esta relación isotópica es similar a la del flujo con lo que el estudio mediante esta técnica

de esta relación isotópica puede proporcionar una buena herramienta para validar códigos de cálculo del flujo neutrónico en dirección radial.

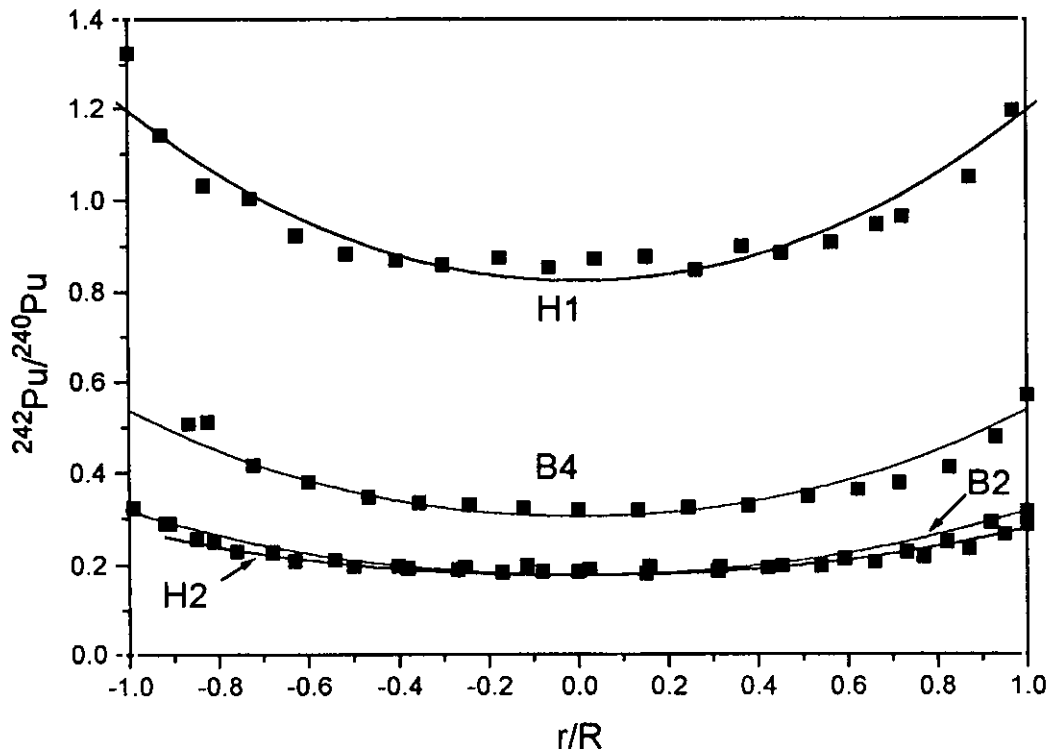


Figura 3.2.56. Relación $^{242}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ para los combustibles B2, B4, H1 y H2 y su ajuste a la forma expresada en la ecuación (3.4.1)

Tabla 3.2.XI. Coeficientes de ajuste obtenidos

Combustible	Grado de quemado	A	B
H1	72500 MWd/tU	0,82431	0,91790
H2	4,3 at %	0,17900	1,1708
B2	31500 MWd/tU	0,17747	1,0155
B4	53100 MWd/tU	0,30454	1,1733

3.3 ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO

Hasta esta sección, se ha estudiado el perfil que presentan los isótopos en función de la distancia al centro de la pastilla de combustible irradiado, así como, la cuantificación de las abundancias isotópicas de los núclidos que han desaparecido y/o de han formado en el combustible durante el periodo de operación en el reactor, observándose una excelente correlación entre datos teóricos y experimentales.

Sin embargo, cualquier técnica de caracterización exige el análisis, al menos semicuantitativo, de las especies o elementos de interés presentes en un material. El problema que aparece en este sentido en la técnica utilizada en esta Tesis es, en primer lugar, la imposibilidad de la medida absoluta de las concentraciones debido a las condiciones experimentales (variación de las condiciones del plasma, la ablación no siempre se produce en las mismas condiciones exactamente etc.). Por otro lado, la ausencia de patrones, en este caso de combustible gastado, tal y como se discutió en la sección 2.4, impide la cuantificación en términos de exactitud.

No obstante, sí es posible un análisis semicuantitativo refiriendo las concentraciones de cada isótopo al núclido más abundante presente en este tipo de materiales, el ^{238}U , isótopo que constituye la matriz de todo el combustible y que, en los combustibles irradiado, tipo UO_2 constituye más del 90% en peso de todos los elementos presentes en la matriz. Dependiendo del grado de quemado, este porcentaje aumentará o disminuirá pero siempre quedará en un intervalo de concentraciones lo suficientemente estrecho como para considerarlo constante en prácticamente todos los combustibles y a lo largo de todo el diámetro de la pastilla, de modo que las concentraciones referidas a él entren dentro de un error razonable del 20% de un análisis semicuantitativo.

En esta sección se hace un estudio semicuantitativo de los actínidos presentes en dos combustibles irradiados de los cuales se tienen disponibles datos teóricos, procedentes del código KORIGEN, así como experimentales, de forma que sea posible una comparación con los datos obtenidos mediante la aplicación de esta técnica. Asimismo, se ha realizado la estimación semicuantitativa de un producto de fisión de gran interés, el neodimio, con objeto de conocer la efectividad de la calibración del instrumento con SIMFUEL a efectos del análisis semicuantitativo.

3.3.1 Actínidos

Los dos combustibles en los que se ha realizado un análisis semicuantitativo han sido las especies B2 y B4, anteriormente estudiadas en profundidad. De la primera de ellas se tienen disponibles datos, para uranio y plutonio, obtenidos mediante dilución isotópica en un equipo de espectrometría de masas por ionización térmica [7]. Esta técnica proporciona los datos más exactos y precisos de todas las técnicas de espectrometría de masas actualmente en uso; de hecho, se utiliza incluso para la determinación de los pesos atómicos de los elementos [19], por lo que se puede afirmar que los datos del B2 proporcionados por esa técnica son los más cercanos a la composición real global del fragmento o pastilla de combustible estudiado.

Sin embargo, hay que hacer una consideración. En la sección 3.2 se demostró que los actínidos presentan, en sus relaciones isotópicas, perfiles no constantes a lo largo del diámetro de la pastilla. Esto significa que los datos de ID-MS dan una composición global del fragmento o pastilla disuelto, es decir, una composición media de una parte del combustible que no tiene por qué ser idéntica a la estudiada por LA-ICP-MS. Por ello, se ha comparado en cada punto la composición media con la puntual obtenida por LA-ICP-MS. Por otro lado, de esta técnica sólo se tienen disponible datos de uranio y plutonio, por lo que el resto de los actínidos no pueden ser comparados.

Asimismo, para el B2 y B4 se tienen datos teóricos proporcionados por KORIGEN para los dos grados de quemado supuestos [17,123-124]. Hay que tener en cuenta que el código proporciona una composición global y que los errores asociados a sus resultados pueden llegar, en ciertos casos, a ser elevados. De hecho, existe una diferencia entre los datos teóricos y los experimentales para el caso del B2, como se verá más adelante.

Finalmente, tal y como se expuso en la sección 2.3 del combustible B4 sólo se tienen datos experimentales de ensayos de lixiviación de este combustible [126-127] que proporcionan las relaciones isotópicas del uranio y que también difieren de los teóricos de KORIGEN. Pese a ser sólo datos de un elemento, sí son muy representativos de lo que ha ocurrido en el reactor, sobre todo considerando que se trata de un combustible idéntico al B2, irradiado en el mismo reactor, pero que ha alcanzado un grado de quemado más elevado [59].

Para el análisis semicuantitativo de los actínidos se ha seguido el procedimiento descrito en la sección 2.4, es decir, la medida indirecta del ^{238}U que sería el patrón interno de concentración bien conocida y constante a lo largo del radio relativo de la pastilla. No obstante, se han supuesto dos hipótesis para permitir este tipo de análisis:

- La ausencia del efecto de discriminación de masas en el intervalo de los actínidos. Se ha trabajado en las condiciones experimentales estudiadas por García Alonso et al. en las que el instrumento de ICP-MS ELAN 250 no presenta este error [103].
- Se considera que los actínidos presentan una sensibilidad molar similar [105], es decir que una concentración dada de un isótopo proporciona la misma señal (en iones por segundo) que una misma concentración de otro isótopo de otro elemento que produce la misma señal analítica.

Si bien ambas hipótesis son aproximadas, la acumulación de los errores asociados a cada una de ellas es inferior al requerido a un análisis semicuantitativo (20%) por lo que son válidas para el mismo.

3.3.1.1 Análisis semicuantitativo de actínidos en el combustible B2

Para este análisis se tomaron diversas muestras mediante la acción del láser a lo largo de una distancia de la pastilla de combustible igual al radio de la misma. Las condiciones de operación de las lentes iónicas estaban optimizadas para minimizar el efecto de discriminación de masas. Los isótopos y especies poliatómicas medidas fueron las siguientes ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{237}Np , ^{239}Pu , ^{240}Pu , $^{241}\text{Pu}/\text{Am}$, ^{242}Pu , ^{243}Am , ^{244}Cm , $^{235}\text{UO}^+$ (masa 251) y $^{238}\text{UO}^+$ (masa 254). El cociente entre estas dos últimas proporciona la relación $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ en cada punto estudiado. A partir de estos datos, se puede calcular la relación entre ambos isótopos en peso y por tanto los gramos de ^{235}U por tonelada de ^{238}U .

En la Tabla 3.3.1 se muestran los valores medios (5 medidas por punto), las relaciones encontradas en cada punto, la concentración de ^{235}U referida a ^{238}U y la comparación de los datos experimentales con los teóricos (KORIGEN) y los obtenidos por espectrometría de masas por dilución isotópica.

De la Tabla 3.3.I se deduce que en todos los casos la diferencia entre los datos experimentales obtenidos por LA-ICP-MS está por debajo del 15% y es incluso inferior en el caso de los valores medios de toda la serie de medidas. Pese a la baja intensidad de los valores de la especie poliatómica $^{235}\text{UO}^+$ (masa 251) las concentraciones referidas al isótopo matriz del combustible coinciden mayoritariamente con los datos disponibles.

Tabla 3.3.I. Valores de intensidad de $^{235}\text{UO}^+$ (masa 251) y $^{238}\text{UO}^+$ (masa 254), relación $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ en peso en el combustible y comparación con datos previos en el combustible

B2.

r/R	251 (iones/s) (media 5 medidas)	254 (iones/s) (media 5 medidas)	251/254 (media 5 medidas)	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (en peso)	g $^{235}\text{U}/$ Tm^{238}U	Exp./Korigen	Exp./ID-MS
0.00	713	69432	0.0103	0.0101	10142	1.14	1.12
0.12	771	73826	0.0104	0.0103	10315	1.16	1.14
0.25	681	76966	0.0088	0.0087	8738	0.99	0.96
0.37	775	73008	0.0106	0.0105	10485	1.18	1.16
0.50	727	75978	0.0096	0.0095	9450	1.07	1.04
0.63	657	74662	0.0088	0.0087	8690	0.98	0.96
0.75	769	84134	0.0091	0.0090	9028	1.02	0.99
0.84	657	80640	0.0081	0.0080	8045	0.91	0.89
0.93	665	78048	0.0085	0.0084	8414	0.95	0.93
1.00	497	51352	0.0097	0.0096	9553	1.08	1.05
MEDIA	691	73805	0.0094	0.0093	9286	1.05	1.02
					$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ en peso (KORIGEN)	8870	
					$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ en peso (ID-MS)	9073	

De la Tabla 3.3.1 se deduce que mediante LA-ICP-MS se obtiene un valor semicuantitativo muy aproximado al experimental más exacto conocido (ID-MS), observándose un valor medio de todas las medidas un 2% superior para el caso de LA-ICP-MS. La pequeña diferencia observada es debida probablemente a la baja intensidad de la señal detectada a masa 251 de forma que puede estar afectada ligeramente por el ruido de fondo de la medida. Sin embargo, tal como se ha demostrado en la Tabla 3.3.1, estos valores, pese a presentar cierta dispersión, se aproximan mucho más a los valores reales que a los teóricos.

Una vez cuantificado uno de los isótopos se puede considerar como patrón interno, de este modo, habiendo medido con precisión las relaciones isotópicas entre el resto de los actínidos y el ^{235}U se pueden construir los perfiles de concentración de cada isótopo a lo largo del radio de la pastilla del combustible irradiado B2.

No obstante hay que resaltar dos salvedades importantes. Por un lado la cuantificación del ^{237}Np se hace muy difícil debido al solapamiento del pico de este isótopo con la cola del de ^{238}U . Este solapamiento se podría resolver deconvolucionando ambos picos a partir de medidas en alta resolución, medidas que sólo serían de interés para determinaciones muy concretas.

Por otra parte, surge el problema de la interferencia del ^{241}Pu con el producto de su desintegración, el ^{241}Am . Aunque esta interferencia no se puede resolver más que por métodos químicos de separación los valores que se puedan obtener mediante LA-ICP-MS darían la composición de este isótopo de plutonio en la descarga del combustible, tal y como se discutió en la sección 3.2.1.

En la figura 3.3.1 se muestra el perfil que presentan los isótopos más importantes del uranio y su comparación, en líneas rectas, con los datos teóricos (KORIGEN) y experimentales (ID-MS) disponibles para este combustible.

Como puede deducirse de la figura 3.3.1 los dos isótopos más abundantes de uranio, exceptuando el ^{238}U , presentan una muy buena correlación con los datos experimentales de ID-MS a lo largo de todo el radio relativo. Las diferencias no llegan en ninguna zona estudiada al 20% (valor máximo aceptable para un análisis semicuantitativo) de diferencia con los valores proporcionados por ID-MS, ni con los teóricos de KORIGEN que en sí son menos significativos, ya que sólo expresan la composición global de todo un elemento combustible. En este caso, se produce una

excelente correlación entre los tres resultados, pese a la ligera dispersión observada en el caso de la técnica aquí utilizada para el análisis directo sobre el sólido.

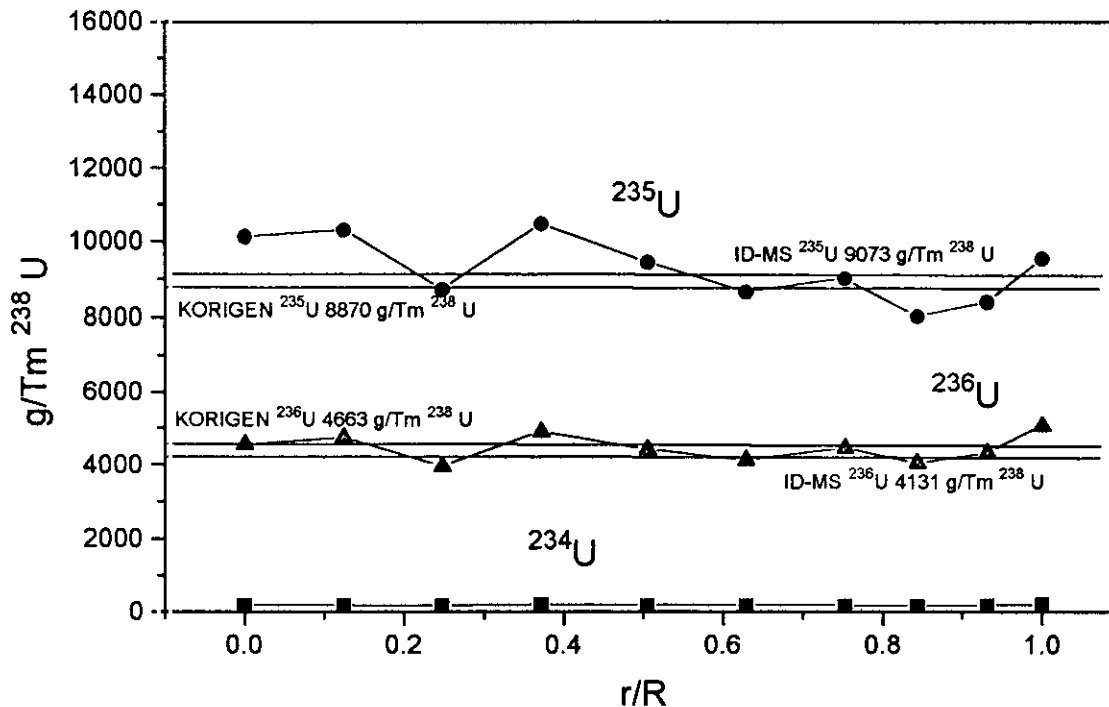


Figura 3.3.1. Concentraciones de isótopos de uranio en función del radio relativo en el combustible B2 y comparación con datos globales previos.

En el caso de los isótopos de plutonio existe una mayor dificultad ya que, como se había observado y deducido de sus datos de concentraciones relativas en el capítulo 3.2, en los elementos transuránidos sí se observa un acusado gradiente de concentración en las cercanías de la interacción vaina combustible. Ello significa que los datos previos van a dar una composición global, tanto del elemento completo (KORIGEN), como de la fracción disuelta para el análisis químico e isotópico por TIMS.

En la figura 3.3.2 se muestran los perfiles encontrados mediante LA-ICP-MS para dos isótopos de plutonio muy significativos, el ²³⁹Pu y el ²⁴⁰Pu. Puede deducirse de la misma, como ya se adelantó en la sección 3.2.1, que estos dos isótopos se concentran en las cercanías de la vaina de combustible como consecuencia del mayor flujo neutrónico en esa zona y por tanto por el mayor número de capturas (n,γ).

Las concentraciones llegan a ser muy elevadas en esa zona y apenas tienen ninguna relación con los valores medios que puedan proporcionar técnicas de análisis destructivo en los que se pierde ese tipo de información, o cálculos teóricos como los que proporcionan ORIGEN2 o KORIGEN.

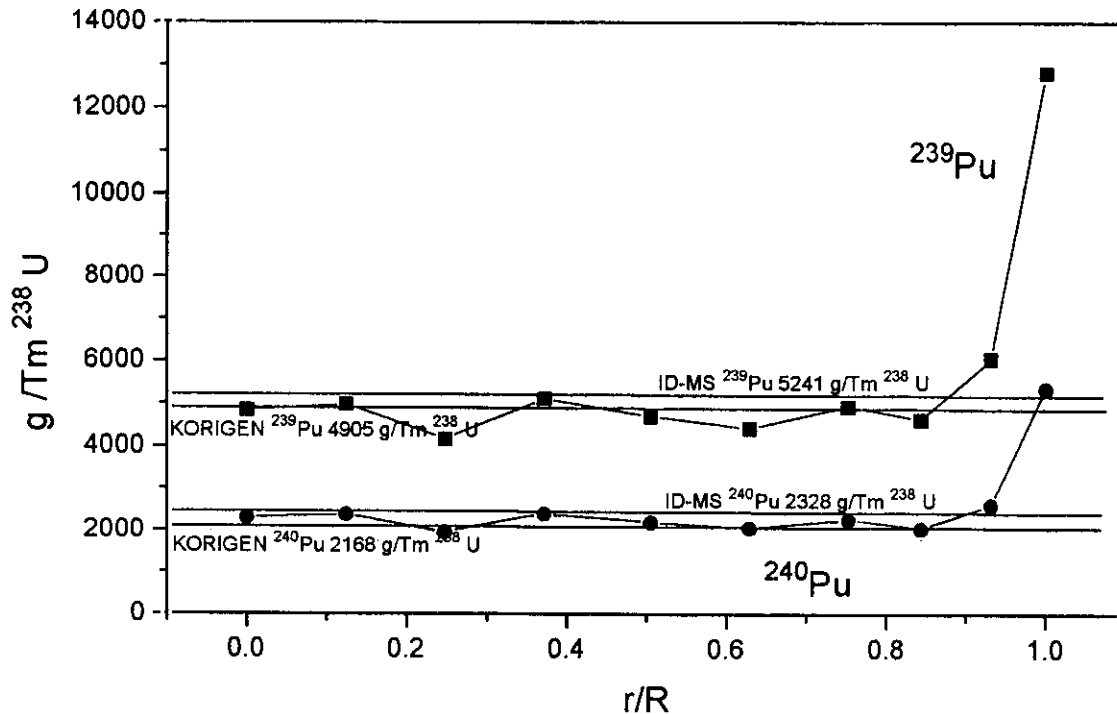


Figura 3.3.2. Concentraciones de ²³⁹Pu y ²⁴⁰Pu en función del radio relativo en el combustible B2 y su comparación con datos previos.

En la figura 3.3.2 se observa una vez más la buena correlación entre datos teóricos y experimentales a lo largo de todo el radio. Las diferencias son mínimas salvo en las cercanías de la vaina donde probablemente no se haya tomado la muestra para el análisis por vía húmeda. La buena correlación en todos los puntos podría indicar que, incluso en esa zona donde las concentraciones son más elevadas, los datos obtenidos en este trabajo son muy aproximados y son de gran importancia para conocer no sólo cómo se ha quemado el combustible sino además, para el caso de considerar el combustible gastado como residuo, qué composición tendrá la zona del mismo que primero entre en contacto con un medio lixivante, en el caso de su disposición en un almacenamiento geológico profundo.

Los datos aquí obtenidos tienen el error proveniente de la resolución lateral relativamente baja del instrumento, en comparación con otras técnicas. En este caso, se ha observado el salto de concentraciones entre $0,95R$ y R (alrededor de $0,2$ mm) aunque en realidad la zona con estas elevadas concentraciones puede que sea algo menor de este valor [10]. Las buenas correlaciones observadas no sólo en las relaciones isotópicas sino también como se ha visto en esta sección el análisis semicuantitativo hacen de esta técnica una herramienta potencial para estudios muy concretos del combustible irradiado, como por ejemplo el estudio del efecto *rim* [10].

Hasta el momento, se han cuantificado isótopos presentes en la muestra sólida a concentraciones relativamente altas (entre el $0,2$ y el $0,9\%$ en el sólido), observándose muy buena coincidencia con los datos previos. Sin embargo, en ciertos combustibles irradiados aparecen isótopos de alta actividad muy interesantes a concentraciones más bajas, sobre todo en el caso de grados de quemado bajos. Tal es el caso de isótopos de americio y, sobre todo, curio. En la figura 3.3.3 se muestran las concentraciones, referidas a ^{238}U para ^{243}Am y ^{244}Cm , y su comparación con los únicos datos disponibles, en este caso los teóricos de KORIGEN.

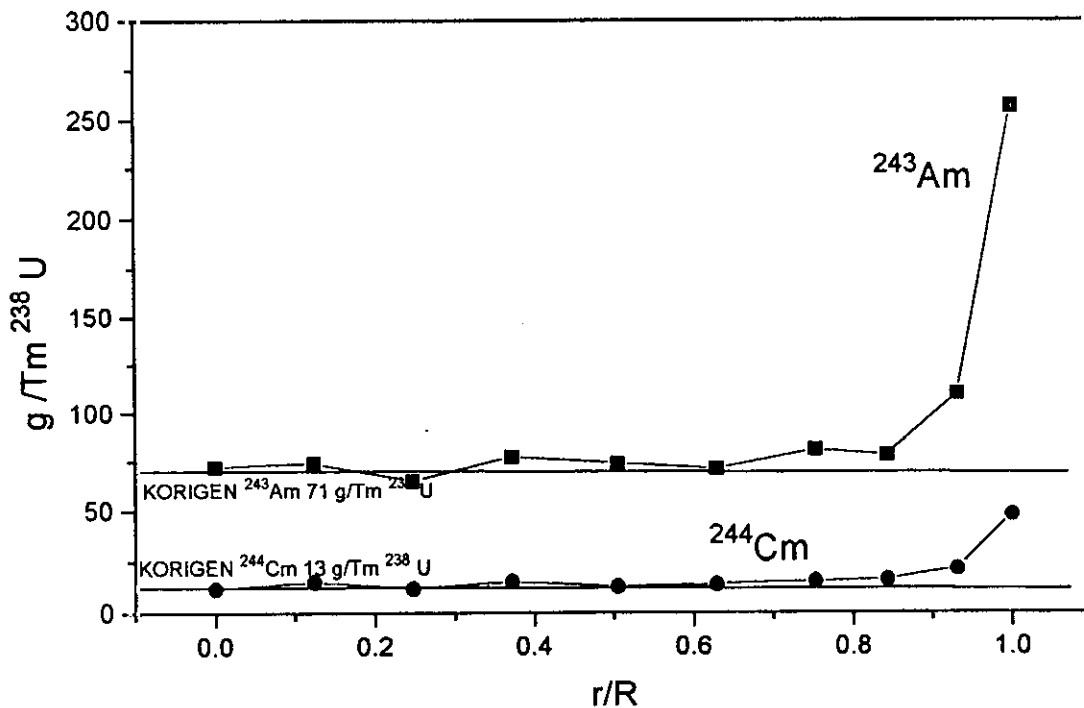


Figura 3.3.3. ^{243}Am y ^{244}Cm en función del radio relativo en el combustible B2 y su comparación con datos teóricos.

En este caso, se puede observar un perfil análogo al que presentan los isótopos de plutonio como corresponde a su mayor formación en zonas externas. Sin embargo, a diferencia de los isótopos antes estudiados, en este caso las concentraciones son muy inferiores, llegando, para el ^{244}Cm a los 13 g/Tm ^{238}U , es decir, a concentraciones del orden del 0,001% en el sólido y que, como se puede deducir de la figura 3.3.3, mediante la aplicación de esta técnica y en las condiciones extremas del trabajo en celda caliente, se pueden cuantificar con una exactitud muy aceptable.

Por último, en la Tabla 3.3.II se comparan los valores medios de las concentraciones obtenidos mediante LA-ICP-MS y los resultados previos anteriormente citados.

Tabla 3.3.II. Comparación entre datos experimentales y teóricos para los isótopos de actínidos presentes en el combustible B2 (concentraciones en g/Tm ^{238}U)

Isótopo	KORIGEN	ID-MS	Exp (LA-ICP-MS)	Exp/KORIGEN	Exp/ID-MS
^{234}U	152	95	176	1.16	1.85
^{235}U	8870	9073	9256	1.04	1.02
^{236}U	4663	4131	4393	0.94	1.06
^{237}Np	438	-	990	2.26	-
^{239}Pu	4905	5241	4869	0.99	0.93
^{240}Pu	2168	2328	2245	1.04	0.96
$^{241}\text{PuAm}$	922	-	1196	1.30	-
^{242}Pu	314	509	464	1.48	0.91
^{243}Am	71	-	78	1.10	-
^{244}Cm	13	-	15	1.16	-

En la Tabla 3.3.II se han comparado los valores medios experimentales con los disponibles para cada uno de los datos previos. De este modo, se ha podido comparar la concentración existente a valor de masa 241 (mezcla de americio y curio)

con los datos de KORIGEN, ya que el valor del ^{241}Pu obtenido por ID-MS no puede ser comparado con el experimental debido a la interferencia. En general, salvo algunas excepciones como la explicada anteriormente del neptunio, la coincidencia es elevada, sobre todo en el caso de ID-MS cuyos datos además son los más fiables. Las diferencias observadas, sobre todo comparando esta última técnica, son menores del 10% para los isótopos más relevantes lo que indica las posibilidades de aplicación de esta técnica para el estudio de estos materiales.

La comparación de estos datos experimentales con los previos de ID-MS, presentan una desviación menor en el caso de los dos isótopos principales del uranio que con los del plutonio. Los isótopos de uranio, como se había descrito en la sección 3.2.1, no presentan cambios muy apreciables en su concentración relativa a lo largo del diámetro de la pastilla de combustible.

En el caso de los isótopos de plutonio esto no ocurre; en las cercanías del borde se produce un salto muy elevado en sus concentraciones tal y como se discutió en la sección 3.2.1, con lo que la media de los valores de concentración obtenidas para cada punto no coincide con el valor medio de concentración de toda la pastilla ya que la zonas cercanas a la vaina tendrán un peso relativo más elevado en el valor medio de concentración. Por esta razón, los valores obtenidos por LA-ICP-MS son algo inferiores a los de ID-MS que son valores medios reales. Sin embargo, pese a esta leve diferencia, inferior en todos los casos al 10%, se puede considerar que, en el caso de los actínidos, la técnica aquí empleada proporciona información muy fiable. La misma discusión es aplicable para el caso de isótopos de americio y curio.

En cuanto a la comparación con datos teóricos, las diferencias pueden llegar a ser más elevadas, sobre todo, como se puede deducir de la Tabla 3.3.II, en los isótopos más pesados. Los códigos que proporcionan estos cálculos se basan en la resolución de ecuaciones diferenciales de generación y desaparición de cada isótopo. Para ello poseen amplias bases de datos, denominadas "librerías", en las que se encuentran los datos nucleares de todos los isótopos (secciones eficaces de fisión, de captura, etc.) [51-53]. A partir de unos datos de entrada, enriquecimiento inicial, posición en el elemento, flujo neutrónico etc., el código proporciona un valor global del inventario de isótopos. Cualquier desviación en los valores de entrada modificará los valores finales de concentración de cada isótopo, además, en el caso de los isótopos más pesados, de americio y curio, las secciones eficaces no están aún bien establecidas [9], lo que influiría en la exactitud de los datos teóricos.

3.3.1.2 Análisis semicuantitativo de actínidos en el combustible B4

Al igual que en el caso del combustible anterior, la cuantificación se puede obtener en relación al ^{238}U mediante la medida indirecta de las relación entre las masas 251 y 254. También sería posible tomar como base otro isótopo de uranio, el ^{236}U midiendo la relación 252/254. En la Tabla 3.3.III se muestran los valores medios obtenidos de la relación 251/254 (valor medio de 5 medias) en puntos diferentes del combustible B4.

Como puede deducirse de la Tabla 3.3.III, para todos los puntos estudiados del combustible B4, la relación entre las masas medidas 251/254 se observa un perfil prácticamente constante, siendo la variación estadística detectada del orden del 8% entre todos los puntos. Esta ligera variación es debida más a la estadística de conteo (la señal medida a masa 251 tiene un valor bajo) que a las variaciones reales de tal relación en el combustible.

A efectos de validar los resultados obtenidos mediante esta técnica se han comparado los resultados con cálculos teóricos realizados con el código KORIGEN, así como con datos experimentales de la relación $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ medida en ensayos de lixiviación con este mismo combustible. Al tratarse de isótopos de un mismo elemento, el comportamiento químico es idéntico, por lo que en el caso de estos ensayos de lixiviación los resultados de la relación entre estos dos isótopos de uranio son válidos para comparar con la técnica utilizada para la realización de esta Tesis, tal y como se ha discutido previamente en la sección 2.3.2.

La comparación con los datos teóricos da una relación muy similar a la prevista. En efecto, el ^{235}U que queda en el combustible sin quemar medido semicuantitativamente mediante LA-ICP-MS se aproxima al calculado por KORIGEN. Las diferencias, salvo en algún punto, son inferiores al 20%. Como se discutió en la sección 1.4.2.1, el código proporciona el inventario de isótopos global de un elemento sometido a un flujo neutrónico y durante un periodo determinado de irradiación y enfriamiento. Los valores experimentales obtenidos son siempre algo más elevados que los teóricos. Esto puede ser debido a que la muestra tomada para este estudio se aleje algo de la composición global debido a su ubicación en la varilla de combustible. De este modo y conocido que el grado de quemado varía axialmente, la muestra tomada puede tener un grado de quemado algo inferior a los 53100 MWd/tU nominales, de ahí que el cálculo teórico pueda estar sometido a un error.

Tabla 3.3.III. Valores de intensidad de $^{235}\text{UO}^+$ (masa 251) y $^{238}\text{UO}^+$ (masa 254), relación $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ en peso en el combustible y comparación con datos previos en el combustible B4.

r/R	251 (iones/s) (media 5 medidas)	254 (iones/s) (media 5 medidas)	251/254 (media 5 medidas)	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (en peso)	g $^{235}\text{U}/$ ^{238}U	Exp./Korigen	Exp./ICP- MS [126]	
-1,03	566	161080	0,0036	0,0035	3469	0,95	1,02	
-0,90	851	299380	0,0028	0,0028	2808	1,17	1,26	
-0,78	1130	301980	0,0037	0,0037	3695	0,89	0,95	
-0,62	941	251820	0,0037	0,0037	3690	0,89	0,96	
-0,49	939	267180	0,0036	0,0035	3470	0,95	1,02	
-0,33	849	242180	0,0035	0,0035	3461	0,95	1,02	
-0,16	777	200300	0,0039	0,0038	3830	0,86	0,92	
0,00	1402	340540	0,0041	0,0041	4065	0,81	0,87	
0,12	1290	331020	0,0039	0,0038	3848	0,86	0,92	
0,25	1206	310120	0,0039	0,0038	3840	0,83	0,92	
0,39	1390	344940	0,0041	0,0040	3979	0,93	0,89	
0,53	1392	385300	0,0037	0,0036	3568	0,92	0,99	
0,66	1482	420640	0,0035	0,0035	3479	0,95	1,01	
0,82	1390	383320	0,0036	0,0036	3581	0,92	0,98	
0,97	1262	370600	0,0034	0,0034	3362	0,88	1,05	
MEDIA	1125	307360	0,0037	0,0036	3610	0,92	0,98	
					$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ en peso (KORIGEN)	3299		
					$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ en peso (ICP-MS)[125]	3524		

Al comparar los datos obtenidos por LA-ICP-MS con los datos de ensayos de lixiviación de este combustible, se comprueba que estos últimos se ajustan perfectamente con los experimentales, observándose una diferencia entre los valores medios inferior al 2%. Teniendo en cuenta que los valores de la relación $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ en los ensayos de lixiviación son independientes de la concentración de uranio lixiviado y que la relación isotópica ha sido medida con un instrumento de ICP-MS de generación posterior al utilizado en el presente trabajo, la comparación es muy satisfactoria, si bien hay que considerar que estos datos previos de lixiviación no tienen ni la precisión ni la exactitud que podría proporcionar un equipo de TIMS. En general, puede deducirse que, para el caso de este isótopo de uranio, la correlación entre datos experimentales y teóricos es más que aceptable, teniendo en cuenta que la medida se realiza de un modo directo sin la utilización de ningún tipo de patrón o material de referencia certificado.

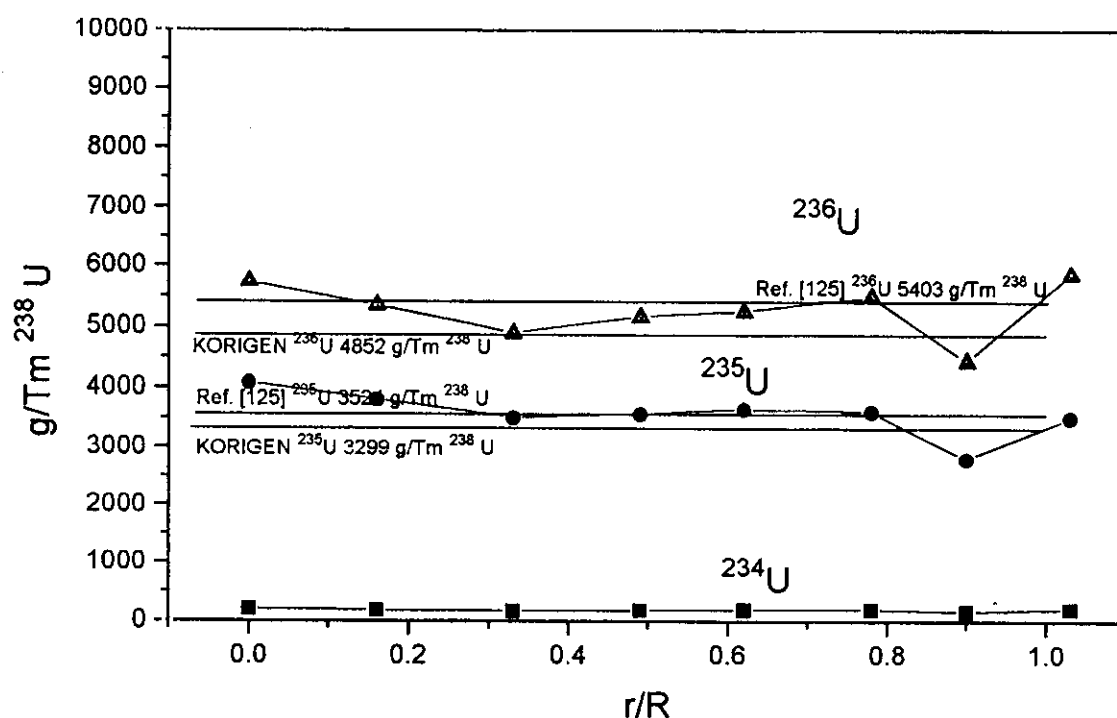


Figura 3.3.4. Concentraciones de isótopos de uranio en función del radio relativo en el combustible B4 y comparación con datos globales previos.

A partir del valor de concentración de ^{235}U (siempre en relación al isótopo matriz del combustible) y conociendo las relaciones entre los demás isótopos de los

actinidos al ^{235}U , se puede representar la concentración de cada isótopo en función del radio relativo, tal y como se muestra en las figuras 3.3.4; 3.3.5 y 3.3.6.

De la figura 3.3.4 se puede deducir que las concentraciones obtenidas son muy similares a los datos utilizados para la validación de la técnica. Los perfiles de ambos isótopos son casi planos según se deduce de la concentración en cada punto de la superficie del combustible y la diferencia con los datos previos es, en todos los casos, inferior al 20%.

Los perfiles de concentración de isótopos de plutonio se muestran en la figura 3.3.5. Como cabría esperar, aparece una gran diferencia entre la figura 3.3.5 y la 3.3.4, debido al aumento significativo de concentración de los isótopos de plutonio en las cercanías de la vaina. De hecho, se ha estudiado un punto de interacción vaina-combustible, donde se hace patente de un modo claro este aumento de concentración.

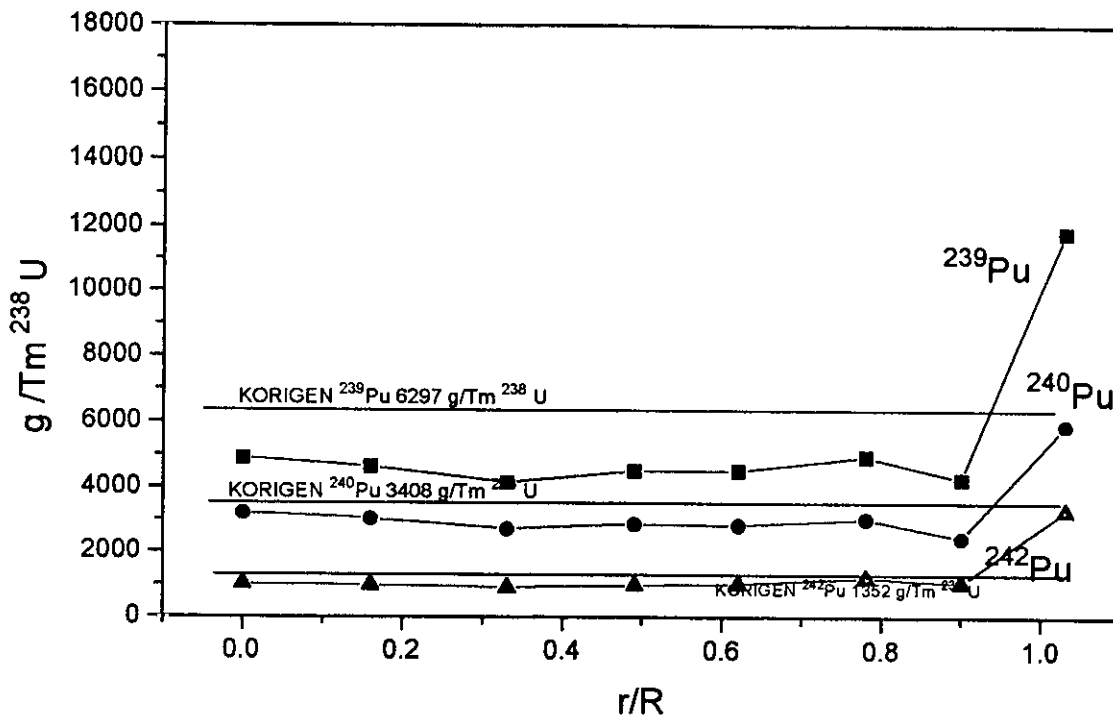


Figura 3.3.5. Perfiles de concentración de isótopos de plutonio en el combustible B4

Como ya se ha discutido en anteriores secciones, el plutonio aumenta significativamente en las cercanías del borde debido al mayor número de capturas

neutrónicas del ^{238}U . Las concentraciones encontradas, referidas como siempre al isótopo más abundante en la matriz, son algo superiores a las predichas por KORIGEN sobre todo en el caso del ^{239}Pu . Para los dos isótopos restantes, la diferencia entre los datos experimentales y los teóricos es menor. De cualquier modo, en todos los casos, se conserva una diferencia inferior al 20%.

Asimismo se observa que, en la zona comprendida entre $0,9R$ y R , se produce un aumento en la concentración de estos isótopos de un factor 2,5. Este incremento en la concentración de plutonio en esa zona entra dentro del margen observado en estudio relacionados con el efecto *rim* en combustibles tipo UO_2 con grados de quemado elevados [10].

Los perfiles de concentración de isótopos de americio y curio se muestran en la figura 3.3.6.

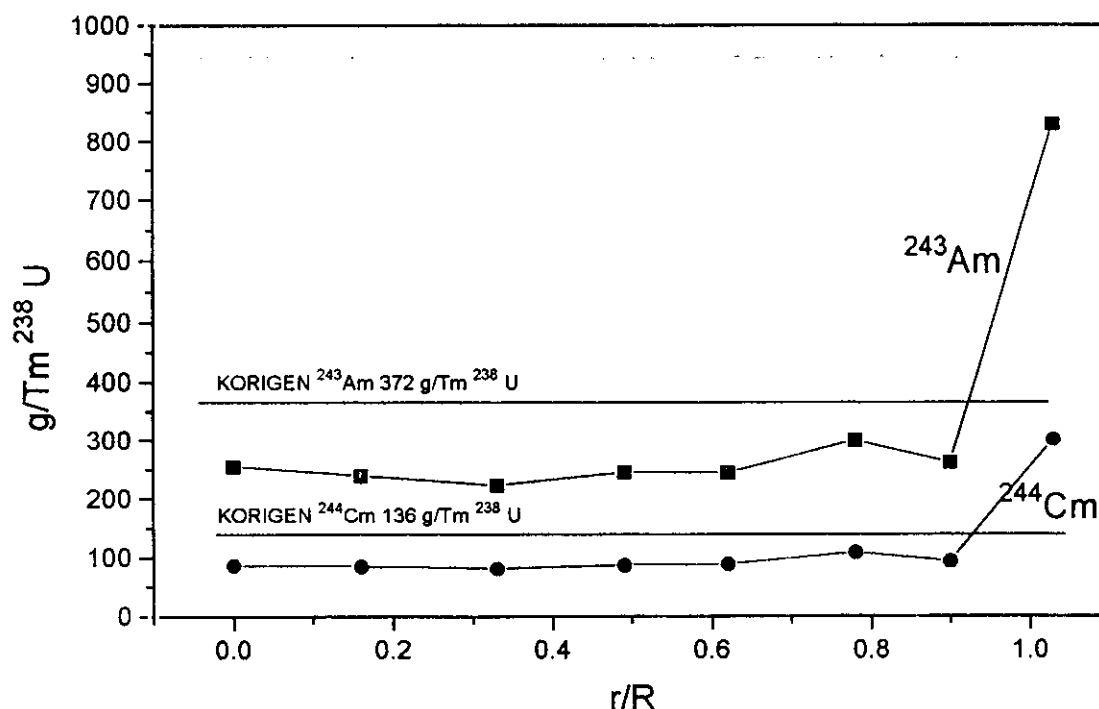


Figura 3.3.6. Perfiles de concentración de isótopos de americio y curio en el combustible B4

Como puede apreciarse en la figura 3.3.6, los valores medidos por LA-ICP-MS son inferiores a los calculados por KORIGEN salvo en las cercanías del borde donde

las concentraciones medidas aumentan considerablemente más que las de los isótopos de plutonio. Estas diferencias pueden deberse a los errores inherentes al cálculo de estos dos isótopos que pueden llegar a ser de más de un 10% siempre que se conozcan las condiciones exactas de irradiación con precisión adecuada.

Para los dos combustibles estudiados con profundidad los datos previos, ya sean teóricos o experimentales presentan muy aceptable correlación con los datos proporcionados mediante la aplicación de esta técnica. De un modo especial los datos experimentales se ajustan correctamente a los datos disponibles de ID-MS en el caso del combustible B2. En este combustible, la correlación es también muy buena con los datos de KORIGEN. Sin embargo, para el B4 aparecen ciertas discrepancias entre datos de KORIGEN y experimentales, hecho debido fundamentalmente al mayor grado de quemado que presenta este último combustible. Para grados de quemado elevados, el código presenta ciertas limitaciones, sobre todo y, como se ha podido demostrar, para el caso de los elementos transplutónicos, donde el inventario global de estos elementos es significativamente mayor que el obtenido experimentalmente, hecho que no ocurre para el caso del B2.

3.3.2 Estimación semicuantitativa de cerio y neodimio

Se ha estudiado que en el caso de los actínidos es posible una determinación semicuantitativa de cada isótopo a partir de la medida indirecta de la relación entre dos isótopos de uranio (el ^{235}U y el ^{238}U) y, conociendo la relación de cada isótopo al ^{235}U , calcular la concentración en función del isótopo matriz.

Para el caso de los productos de fisión este método no es aplicable debido a que la relación medida de cada producto de fisión a este isótopo de uranio no es constante y depende mucho de las condiciones experimentales (potencia del plasma, flujo de argón portador, etc.). Además, debido precisamente a las posibles variaciones de las condiciones experimentales de una medida a otra, impide la elaboración de curvas de calibración directa intensidad/concentración, por lo que se hace necesario la utilización de un patrón interno que compense, para el caso de los productos de fisión, las fluctuaciones de señal y, por tanto, de sensibilidad que se pudieran producir debido a la posible variación de las condiciones experimentales.

En la sección 2.4.3.2 se discutió la posibilidad de utilizar como patrón interno a la suma de dos especies procedentes de la ionización del ^{238}U , el $^{238}\text{U}^{2+}$ (a m/z 119) y el $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ (a m/z 254). En esa misma sección, se demostró que las relaciones entre diferentes isótopos medidos en el SIMFUEL a este patrón interno eran relativamente independientes al flujo de argón portador, parámetro crítico en las condiciones experimentales.

Por otro lado, la cuantificación exige la utilización de algún tipo de material de referencia que, para el caso del combustible nuclear irradiado, no existe. Se optó por la utilización de SIMFUEL tal y como se mencionó en la sección 2.3.1 y se analizaron muestras de este material con grado de quemado simulado diferente, con objeto de obtener una precisa información de su composición. Sin embargo, tras un análisis por vía húmeda se observó una discrepancia significativa con los datos aportados por el fabricante, salvo para el caso de dos elementos de interés, el cerio y el neodimio (Tablas 2.3.VI y 2.3.VII). Por ello, para el estudio semicuantitativo sólo se han considerado isótopos de estos dos elementos ya que son con los que puede utilizarse el SIMFUEL como material de referencia con alguna fiabilidad.

El método de análisis utilizado para la determinación en combustibles irradiados de la concentración de isótopos de elementos en cada punto estudiado del combustible, consistió en la medida de la relación entre cada isótopo con el patrón interno ($I_{\text{isót}}/(I_{119}+I_{254})$) en las dos muestras de SIMFUEL con quemados simulados del 3% y 6% y para varios flujos de argón portador. Con ello se obtiene un valor medio de esta relación para cada isótopo, del que conocemos su concentración en el SIMFUEL con bastante aproximación. De este modo, se puede construir una recta de sensibilidad para, por ejemplo, el neodimio, en la que para cada valor de relación al patrón interno se obtiene un valor de cada isótopo en la muestra.

Operando en las mismas condiciones experimentales, en cada punto de los combustibles irradiados estudiado, se calcula la misma relación y a partir de la recta de sensibilidad se puede obtener una estimación semicuantitativa de los isótopos de estos elementos. Este método es válido para cualquier elemento del que se conozca su concentración con adecuada exactitud.

Se ha aplicado este método analítico para el estudio de la distribución radial de concentraciones de isótopos de cerio y neodimio en los combustibles B2 y B4. La razón por la que se han estudiado sólo estos dos combustibles son, en primer lugar porque sólo se tiene información de estos dos combustibles procedentes de cálculos

teóricos con el código KORIGEN y por lo tanto a efectos comparativos sólo son válidos estos dos combustibles y, en segundo lugar, porque esta metodología sólo es aplicable a combustibles base UO_2 como es el SIMFUEL. A continuación se describe el método utilizado, los resultados obtenidos para cada combustible y la comparación con datos teóricos.

Las dos muestras de SIMFUEL con grado de quemado simulado del 3% y 6% se embutieron en un mismo portamuestras para de este modo poder estudiar en idénticas condiciones experimentales las dos muestras. Operando en las mismas condiciones experimentales que con las muestras de combustible gastado real (potencia del plasma, parámetros de medida del espectrómetro de masas, potencia del láser, etc.), se toma muestra con el láser para diferentes flujos nominales de argón portador para cada uno de los especímenes de SIMFUEL. Como se ha discutido previamente, el flujo de argón portador es un parámetro crítico que afecta en definitiva a la sensibilidad del equipo. Sin embargo, con la utilización de un patrón interno adecuado (la suma de las especies de ^{238}U a m/z 119 y 254), se evitan las posibles variaciones debidas a un cambio de flujo.

Tabla 3.3.IV. Relaciones de isótopos de Ce y Nd a ($^{238}U^{2+}+^{238}U^{16}O^+$) en SIMFUEL 3% para diferentes valores de flujo de argón portador

Isótopos/ flujo de argón	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	Media	DER (%)
^{140}Ce	0.745	0.723	0.742	0.762	0.697	0.734	3.4
$^{142}CeNd$	0.440	0.444	0.451	0.460	0.455	0.450	1.7
^{143}Nd	0.153	0.162	0.158	0.166	0.165	0.161	3.3
^{144}Nd	0.308	0.319	0.320	0.327	0.330	0.321	2.7
^{145}Nd	0.111	0.115	0.115	0.116	0.117	0.115	2.1
^{146}Nd	0.229	0.240	0.242	0.248	0.239	0.240	2.8
^{148}Nd	0.081	0.083	0.083	0.086	0.084	0.083	2.3
^{150}Nd	0.079	0.083	0.086	0.088	0.087	0.085	4.3

En las Tablas 3.3.IV y 3.3.V se muestran las relaciones medias de isótopos de cerio y neodimio al patrón interno considerado para diferentes flujos nominales de argón portador. Como se puede deducir de las Tablas, la variación relativa en todo el intervalo de flujos nominales estudiado es inferior, prácticamente en todos los casos,

al 5%, lo que indica que la elección de este patrón interno proporciona una buena estabilidad en las señales analíticas independientemente de que, por alguna razón, se produzca que el flujo real sea diferente al nominal.

Tabla 3.3.V. Relaciones de isótopos de Ce y Nd a ($^{238}\text{U}^{2+}+^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$) en SIMFUEL 6% para diferentes valores de flujo de argón portador

Isótopos/ flujo de argón	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	Media	DER (%)
^{140}Ce	1.386	1.425	1.483	1.351	1.246	1.378	6.4
$^{142}\text{CeNd}$	0.901	0.933	1.000	0.920	0.903	0.931	4.3
^{143}Nd	0.329	0.349	0.365	0.344	0.339	0.345	3.9
^{144}Nd	0.665	0.683	0.734	0.682	0.690	0.691	3.7
^{145}Nd	0.234	0.241	0.260	0.239	0.248	0.244	4.2
^{146}Nd	0.498	0.510	0.551	0.513	0.526	0.519	3.9
^{148}Nd	0.175	0.179	0.189	0.182	0.189	0.183	3.5
^{150}Nd	0.172	0.183	0.195	0.185	0.190	0.185	4.6

Entre ambas Tablas se observa la diferencia entre las relaciones de cada isótopo, debida a la concentración diferente de cada uno de ellos en cada muestra de SIMFUEL. A partir de los valores que se obtienen para la relación de cada isótopo al patrón interno y conocida la concentración a la que se encuentra presente, se puede obtener un valor de la sensibilidad para cada isótopo de cada elemento.

En la Tabla 3.3.VI se muestran las concentraciones de cada isótopo para cada muestra de SIMFUEL y las sensibilidades, *S* (relación al patrón interno/1000g metal referidos a 1 Tm de ^{238}U), obtenidas a partir de los valores medios expresados en las Tablas 3.3.IV y 3.3.V. Se ha evitado el isótopo presente a *m/z* 142 debido a la interferencia isobárica con isótopos de cerio y bario. Como se puede deducir de la Tabla 3.3.VI, se aprecia un valor diferente de sensibilidad entre el isótopo de cerio sin interferencias isobáricas (el ^{140}Ce) y los isótopos de neodimio. Además, entre estos últimos, se aprecia un valor creciente de la sensibilidad como consecuencia de la disminución de la intensidad con el número de masa debido al efecto antes discutido de discriminación de masas.

La diferencia encontrada entre las sensibilidades de cerio y neodimio no son debidas a una posible ionización menor en el plasma de uno u otro elemento, ya que prácticamente la totalidad se ioniza en la fuente ICP. Una explicación sería la aparición de óxidos del tipo MO^+ en mayor proporción en un elemento que en el otro, con la consiguiente pérdida de señal a ese número de masa unido al efecto de discriminación de masas (la diferencia entre el ^{140}Ce y el ^{143}Nd es de tres masas atómicas, con una constante de discriminación de masas del 2% la diferencia en sensibilidad ya sería de un 6%).

Tabla 3.3.VI. Sensibilidades medias encontradas para isótopos de Ce y Nd en muestras de SIMFUEL por LA-ICP-MS.

MUESTRA	SIMFUEL 3% Ce 2596 ppm Nd 3495 ppm			SIMFUEL 6% Ce 4700 ppm Nd 7238 ppm			S media
	g/t _{238U}	R media	S	g/t _{238U}	R media	S	
^{140}Ce	2663	0.734	0.276	4918	1.378	0.280	0.278
^{143}Nd	486	0.161	0.331	1025	0.345	0.336	0.334
^{144}Nd	962	0.321	0.333	2030	0.691	0.340	0.337
^{145}Nd	340	0.115	0.337	718	0.244	0.340	0.339
^{146}Nd	714	0.240	0.335	1508	0.519	0.344	0.340
^{148}Nd	246	0.083	0.338	519	0.183	0.352	0.345
^{150}Nd	247	0.085	0.343	522	0.185	0.355	0.349

En un combustible irradiado, tras 10 años de enfriamiento, se puede considerar que a masas 140 y 142 los isótopos predominantes son de Ce, al igual que a masa 141 sólo se encuentra ^{141}Pr . Para el análisis semicuantitativo de estos isótopos se ha considerado el valor medio de sensibilidad obtenido para el cerio mostrado en la Tabla 3.3.VI, obviando el posible efecto de discriminación de masas imposible de corregir por la interferencia a m/z 142. De este modo, conociendo la relación entre cada isótopo de Ce y Pr al patrón interno considerado, podemos determinar la concentración de cada isótopo referida a ^{238}U , operando en idénticas condiciones experimentales, para un caso de combustible irradiado tipo UO_2 como los casos de B2 y B4. Así, para estos isótopos, la concentración vendrá dada por:

$$c_{Ce} (g / t^{238}U) = \frac{1000 \cdot R_{(119+254)}}{0,278} \quad (3.3.1)$$

Para el caso de los isótopos de neodimio el efecto de discriminación de masas sí se observa y es corregible. Si se representa la sensibilidad (*S*) media calculada a partir de los datos de SIMFUEL frente al número de masa, se obtiene una recta de la forma

$$S = 0,0328 + 0,00208 \cdot P_{isótopo} \quad (3.3.2)$$

La recta de sensibilidad en función de la masa del isótopo viene representada en la figura 3.3.7. Como puede deducirse, la sensibilidad es función lineal de la masa del isótopo considerado. Los valores obtenidos de sensibilidad se ajustan correctamente a la recta (el coeficiente de regresión lineal es 0,9964), por lo que se puede considerar válido este valor de la sensibilidad en función de la masa de cada isótopo para obtener una estimación de las concentraciones.

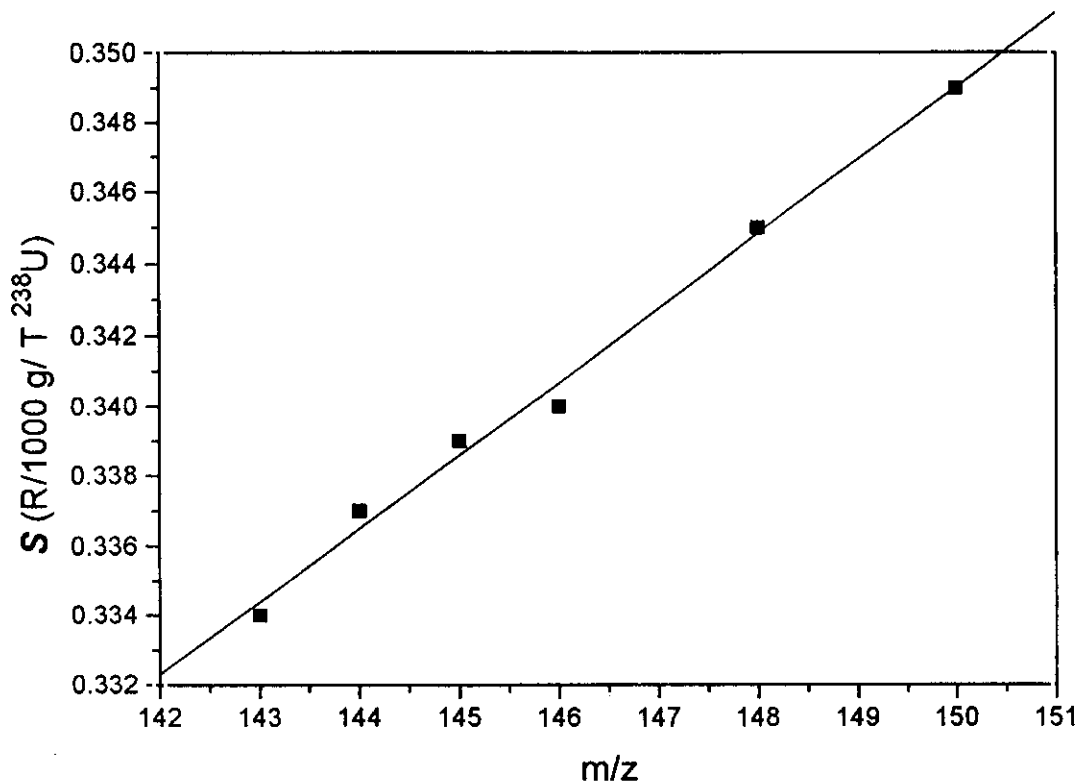


Figura 3.3.7. Sensibilidad en función m/z para isótopos de neodimio

Operando del mismo modo que en el caso de los isótopos de Ce y Pr, se obtiene una expresión de la concentración de cada isótopo de neodimio a partir de la expresión:

$$C_{Nd} (g / t^{238}U) = \frac{1000 \cdot R_{(119+254)}}{0,00328 + 0,00208 \cdot P_{is\acute{o}topo}} \quad (3.3.3)$$

Para aplicar esta expresión a los resultados obtenidos con combustible gastado real es necesario hacer algunas consideraciones. Por un lado, no aparecen interferencias isobáricas en el caso de los isótopos de neodimio 143, 144 (el periodo de semidesintegración del ^{144}Ce es lo suficientemente corto para que durante un periodo de enfriamiento de 10 años haya decaído en ^{144}Nd), 145 y 146. Sin embargo, para este intervalo de masas, se presentan interferencias isobáricas como isótopos de samario y, en menor extensión, de prometio, tal y como se observa en la Tabla 2.2.1.

La aparición de estas interferencias impide la utilización de esta técnica para la determinación del grado de quemado por el método del ^{148}Nd , ya que, no es posible realizar ningún tipo de separación química de los isótopos de neodimio como en el caso de los análisis por vía húmeda [65]. No obstante se pueden determinar, suponiendo iguales las sensibilidades antes calculadas para neodimio y samario, las concentraciones de las mezclas correspondientes a esos isótopos con el fin de validar la técnica con datos, al menos teóricos.

En la figura 3.3.8 se muestra un ejemplo de cómo con una hoja de cálculo, a partir de los datos experimentales (iones/s, 5 medidas por unidad de masa), en idénticas condiciones de operación que con las muestras de SIMFUEL, se realiza el cálculo directo de la concentración de isótopos de cerio, praseodimio, neodimio y de los de las mezclas Nd/Sm. El ejemplo está tomado de un punto del centro del combustible B2 y están asignados los isótopos que corresponden a cada unidad de masa.

De los datos aportados en la figura 3.3.8, se deduce que la desviación estándar relativa (RSD en la figura) de la intensidades, es corregida convenientemente por medio de la obtención, para la intensidad de cada isótopo, de su relación al patrón interno en esa medida (barrido o scan). A partir de estas relaciones y aplicando las ecuaciones (3.31) y (3.3.3) se calcula, para cada barrido, la

concentración de cada isótopo, obteniéndose un valor medio de los cinco barridos con una desviación estándar relativa inferior, en la mayor parte de los casos, al 10%.

COMBUSTIBLE B2		r/R=0							
Iones/s									
Masa	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Media	RSD		
119	120500	94630	122500	104000	111400	110606	10.5		
140	72760	55560	76540	58050	62210	65024	14.1		
141	72510	56110	73950	58600	61830	64600	12.6		
142	67850	54740	73380	54070	59490	61906	13.6		
143	52370	41700	55650	39510	44120	46670	15.0		
144	83450	66640	90200	67170	74910	76474	13.4		
145	44690	34450	47630	34080	40420	40254	15.0		
146	44240	35530	47340	34160	40190	40292	13.9		
147	17690	13920	19160	14430	17480	16536	13.7		
148	32460	25750	34030	25870	30610	29744	12.7		
149	170	230	280	100	250	206	34.8		
150	30920	24330	31860	24190	28190	27898	12.8		
254	147900	112100	138700	111300	107400	123480	15.0		
Relaciones respecto a 119+254									
Masa	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Media	RSD		
119	0.449	0.458	0.469	0.483	0.509	0.474	5.0		
140	0.271	0.269	0.293	0.270	0.284	0.277	3.9		
141	0.270	0.271	0.283	0.272	0.283	0.276	2.3		
142	0.253	0.265	0.281	0.251	0.272	0.264	4.8		
143	0.195	0.202	0.213	0.184	0.202	0.199	5.4		
144	0.311	0.322	0.345	0.312	0.342	0.327	5.0		
145	0.167	0.167	0.182	0.158	0.185	0.172	6.6		
146	0.165	0.172	0.181	0.159	0.184	0.172	6.2		
147	0.066	0.067	0.073	0.067	0.080	0.071	8.3		
148	0.121	0.125	0.130	0.120	0.140	0.127	6.4		
149	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	35.4		
150	0.115	0.118	0.122	0.112	0.129	0.119	5.4		
254	0.551	0.542	0.531	0.517	0.491	0.526	4.5		
ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO g/t ^{238U}									
	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Media	RSD		
140Ce	975	967	1054	970	1023	998	3.9		
141Pm	972	976	1018	979	1016	992	2.3		
142Ce	909	952	1011	903	978	951	4.8		
143Nd	591	611	645	556	611	603	5.4		
144Nd	936	970	1039	939	1030	983	5.0		
145Nd	498	498	545	473	552	513	6.6		
146Nd	490	511	539	472	546	511	6.2		
147SmPm	195	199	217	198	236	209	8.3		
148NdSm	355	366	382	353	411	373	6.4		
149Sm	2	3	3	1	3	3	35.4		
150NdSm	334	341	354	326	374	346	5.4		

Figura 3.3.8. Ejemplo de cálculo de las concentraciones de isótopos de Ce, Pr, Pm y Sm en el combustible B2 a partir de los datos de las intensidades medidas para cada isótopo.

En la asignación de isótopos se han obviado algunas interferencias isobáricas despreciables como la existente a masa 142 (el ^{142}Nd < 0,5% del total), aparte de alguna otra en la que la aportación de la interferencia es despreciable.

La misma metodología, al igual que en el caso del cálculo de las relaciones isotópicas, se aplicó para todos los combustibles estudiados. Se muestrearon con la acción del láser puntos a lo largo de un diámetro de la pastilla de combustible y se obtuvo, para cada punto, información isotópica, como se mencionó en el capítulo 3.2, además de estimar, semicuantitativamente, algunos productos de fisión de interés y los actínidos.

A efectos comparativos, en la figura 3.3.9, se muestran las concentraciones referidas a ^{238}U , de ^{140}Ce en dos combustibles irradiados con diferente grado de quemado.

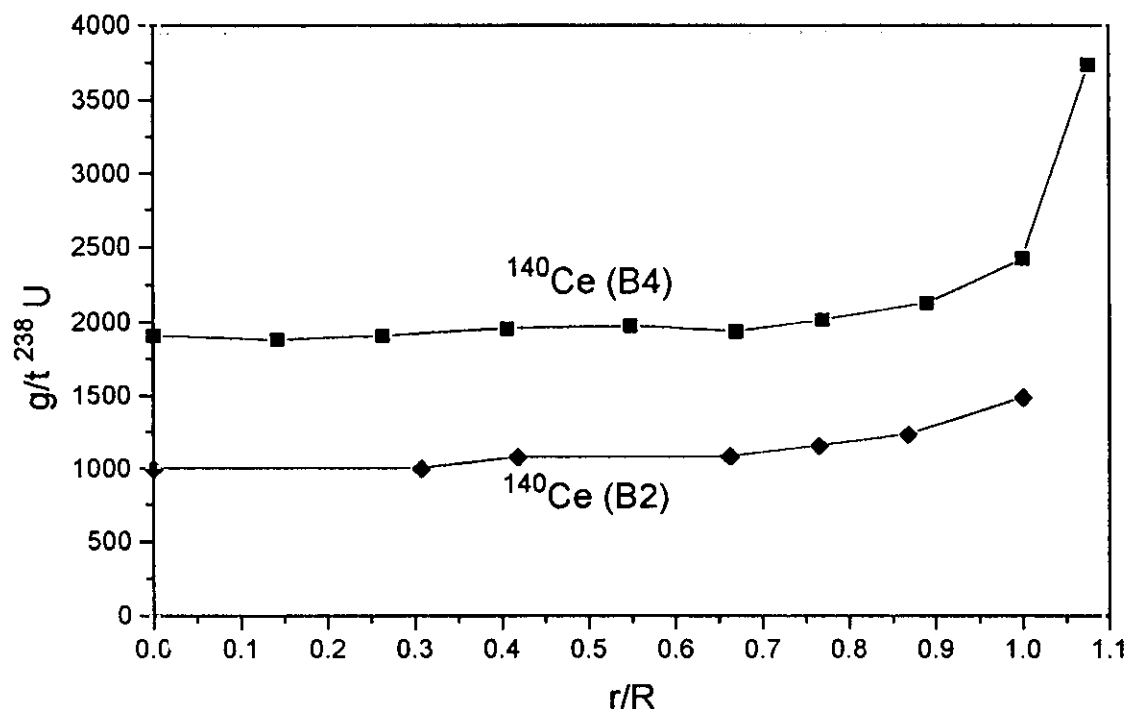


Figura 3.3.9. Perfil de concentración de ^{140}Ce en función del radio relativo en los combustibles B2 y B4

Como se muestra en la figura 3.3.9, la concentración de este isótopo es más elevada en el caso del combustible B4 cuyo grado de quemado es superior al B2. En

ambos casos se observa un incremento en las concentraciones en las cercanías del borde de la pastilla. En el caso del combustible B2 este incremento es menos apreciable debido, fundamentalmente, a la escala utilizada para comparar los datos y porque, a diferencia del otro combustible, la muestra tomada no estaba tan cerca de la vaina como en el B4. De cualquier modo el aumento es del orden del 30%.

Del mismo modo se representan en la figura 3.3.10, los perfiles de concentración de isótopos de neodimio. Al igual que en el caso anterior, se observa un valor más alto para cada isótopo según aumenta el grado de quemado. A este efecto hay que añadir que la diferencia entre estos dos isótopos de neodimio para el mismo combustible se incrementa también con el grado de quemado, es decir, la relación $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$ es mayor cuanto más elevado sea el grado de quemado.

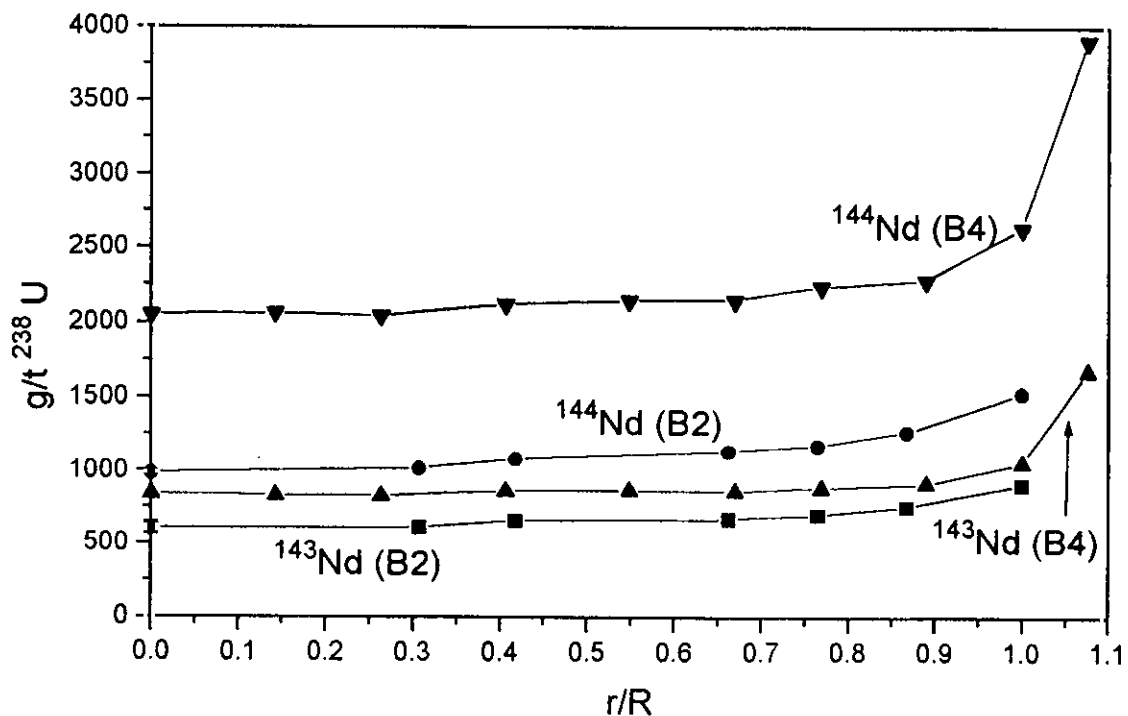


Figura 3.3.10. Concentraciones de ^{143}Nd y ^{144}Nd en función del radio relativo en los combustibles B2 y B4.

En ambos casos el aumento de concentración de los isótopos de neodimio en el combustible B2 es menos apreciable debido a la escala utilizada. No obstante, al igual que en el caso del cerio, existe un aumento del orden del 30%, consecuencia

del mayor grado de quemado local en esa zona cercana a la vaina. Este efecto es más acusado en el combustible B4.

Al igual que en la sección anterior es necesario validar los resultados experimentales obtenidos con esta técnica con algún tipo de datos previos de los mismo combustible. A diferencia de los actínidos, de los que tenían datos muy fiables de técnicas como ID-MS, para el caso de los productos de fisión sólo se tienen datos teóricos calculados por KORIGEN.

En las Tablas 3.3.VII y 3.3.VIII se muestran las concentraciones obtenidas por LA-ICP-MS aplicando esta metodología y su comparación con datos teóricos.

Tabla 3.3.VII. Concentraciones referidas a ^{238}U encontradas en el combustible B2 para isótopos de Ce, Pr, Nd, Pm y Sm comparados con datos de KORIGEN.

r/R	^{140}Ce	^{141}Pm	^{142}Ce	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	$^{147}\text{SmPm}$	$^{148}\text{NdSm}$	^{149}Sm	$^{160}\text{NdSm}$
1.00	1323	1298	1243	755	1199	691	680	283	502	8	540
0.94	1350	1353	1289	798	1314	677	708	281	521	4	504
0.84	1188	1187	1145	709	1173	601	614	243	457	4	431
0.70	1143	1166	1114	691	1153	598	611	242	445	3	419
0.56	1147	1173	1126	700	1160	597	605	245	441	3	418
0.42	1184	1199	1148	718	1192	608	622	245	450	3	431
0.30	1183	1200	1175	732	1195	615	625	255	452	4	422
0.19	1140	1143	1087	693	1138	595	609	244	436	4	408
0.09	1128	1126	1094	687	1129	594	595	247	437	3	418
0.00	998	992	951	603	983	513	511	209	373	3	346
-0.34	998	1001	976	608	1017	524	539	220	400	3	385
-0.47	1077	1075	1035	655	1078	571	568	234	415	3	396
-0.74	1081	1113	1069	667	1130	585	592	235	439	3	406
-0.85	1153	1169	1126	696	1166	603	623	243	449	4	431
-0.97	1230	1242	1214	753	1267	652	674	270	514	4	485
-1.11	1485	1575	1520	904	1529	779	792	340	597	12	603
Medias	1176	1188	1144	711	1177	613	623	252	458	4	440
KORIGEN	1133	1129	1150	822	1323	689	673	167	490	9	552
EXP/TEO	1.04	1.05	0.99	0.86	0.89	0.89	0.93	1.51	0.93	0.48	0.80

Hay que hacer mención de que las concentraciones experimentales se han obtenido a partir del valor medio de todos los puntos estudiados, lo que llevaría a cierto error en el valor, ya que los puntos más cercanos a la vaina, precisamente en los que la concentración es más elevada, aportan un mayor peso relativo que el resto. De cualquier modo, a efectos comparativos, el valor medio es aceptable.

Tabla 3.3.VII. Concentraciones referidas a ^{238}U encontradas en el combustible B4 para isótopos de Ce, Pr, Nd, Pm y Sm comparados con datos de KORIGEN.

r/R	^{140}Ce	^{141}Pm	^{142}Ce	^{143}Nd	^{144}Nd	^{146}Nd	^{146}Nd	$^{147}\text{SmPm}$	$^{148}\text{NdSm}$	^{149}Sm	$^{150}\text{NdSm}$
-0.91	3061	3063	2996	1384	3293	1429	1693	491	1312	6	1201
-0.80	2211	2193	2128	989	2453	1051	1256	339	936	5	811
-0.66	2079	2010	2023	934	2308	963	1142	320	873	4	753
-0.52	2028	1993	1969	913	2253	947	1148	322	871	4	749
-0.39	2025	1958	1973	907	2194	922	1135	306	839	5	733
-0.27	2067	1986	2011	938	2265	965	1137	328	882	4	750
-0.14	2118	2021	1999	929	2256	959	1127	325	849	3	725
0.00	1906	1817	1817	839	2051	868	1037	293	761	5	671
0.15	1879	1827	1848	830	2064	883	1051	292	792	4	687
0.27	1906	1827	1810	825	2040	873	1024	295	771	3	675
0.42	1955	1889	1872	859	2116	892	1062	298	785	4	687
0.56	1973	1895	1901	864	2142	915	1089	296	806	5	712
0.69	1934	1881	1884	855	2146	898	1084	304	823	4	709
0.79	2014	1972	1950	879	2232	928	1129	313	838	3	744
0.92	2129	2047	2041	910	2279	967	1158	316	864	5	748
1.03	2425	2366	2337	1054	2634	1110	1324	370	1011	4	874
1.11	3738	3702	3563	1677	3906	1697	2063	590	1716	10	1482
Medias	2203	2144	2125	976	2390	1016	1215	341	925	5	807
KORIGEN	2132	1867	1940	915	2567	1005	1297	271	903	4	856
EXP/TEO	1.03	1.15	1.10	1.07	0.93	1.01	0.94	1.26	1.03	1.04	0.94

De las Tablas 3.3.VI y 3.3.VII, se deduce que para todo el intervalo de masas estudiado la correlación con los datos teóricos es buena, observándose diferencias con los valores teóricos inferiores al 10% en la mayoría de los casos. Las mayores discrepancias se encuentran precisamente en las mezclas de isótopos cuyas

interferencias isobáricas son imposibles de resolver (a partir del número de masa 147 sobre todo).

Estas diferencias son debidas, principalmente, a la aparición, junto con el neodimio, de cantidades significativas de otro elemento, fundamentalmente samario, cuya calibración no pudo ser realizada con SIMFUEL. Por ello, los valores aportados por esta técnica a partir de este número de masas son extrapolaciones, ya que se ha asignado al samario idéntica respuesta a la del neodimio. No obstante, pese a las ligeras diferencias encontradas, las concentraciones tienen una adecuada exactitud por tratarse de un análisis semicuantitativo.

Aparte de los isótopos mayoritarios cuantificados, también se ha detectado y medido el isótopo ^{149}Sm , cuya concentración es muy baja debido a su desaparición del combustible por reacciones de captura neutrónica. Si bien las diferencias con los valores teóricos pueden llegar a ser elevadas, especialmente en el caso del combustible B2, hay que resaltar que este isótopo se encuentra en una matriz muy pesada a una muy baja concentración (del orden de pocas ppm en el sólido), por lo que los resultados aquí expuestos indican una respuesta aceptable del equipo en la complejas condiciones experimentales para la determinación de isótopos a muy bajas concentraciones.

Hay que destacar además la reproductibilidad de la técnica en este sentido. Las medidas, para los dos combustibles, se realizaron, al igual que el estudio del SIMFUEL, bajo las mismas condiciones experimentales pero con fechas diferentes, obteniéndose resultados acordes con las previsiones teóricas que hay que resaltar, tienen errores significativos que pueden llegar a alcanzar un 10% como se mencionó en la sección 1.4.2.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

4. CONCLUSIONES



4.1 PUESTA A PUNTO DE LA TÉCNICA LA-ICP-MS

- En esta Tesis se ha puesto a punto, desarrollado y aplicado la técnica de ablación por láser para el análisis isotópico por espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICP-MS) en las condiciones de una celda caliente para el estudio y caracterización de material de alta radiactividad, en especial combustible nuclear irradiado, siendo la primera aplicación a nivel mundial de esta técnica en este tipo de materiales.
- La utilización de esta técnica permite el estudio de distribución radial de prácticamente todos los isótopos presentes en un combustible nuclear irradiado de un modo directo sin apenas preparación de las muestras para su análisis, facilitándose de este modo una caracterización rápida de este tipo de materiales.
- Sensibilidad adecuada. Pese a que la espectrometría de masas con fuente ICP es, en general, una técnica de análisis de trazas, en algunas aplicaciones del campo nuclear donde las concentraciones no son muy bajas, esta técnica proporciona, acoplada a un sistema de muestreo por láser, sensibilidad adecuada para estudiar todos los elementos, salvo el Kr, presentes en un combustible irradiado.

4.2 APLICACIÓN AL ESTUDIO DE COMBUSTIBLES IRRADIADOS

4.2.1 Estudio de los productos de fisión

- Los espectros de masas obtenidos mediante esta técnica ofrecen un intervalo de isótopos más completo que cualquier otra técnica de espectrometría de masas de uso común, debido a que el análisis directo sobre el sólido no requiere un proceso de disolución previa. De hecho es posible la determinación de elementos gaseosos o volátiles producidos por fisión que se pierden durante los procesos de disolución del combustible irradiado para su análisis.
- Ha sido posible determinar los perfiles de concentración relativos de la mayoría de los productos de fisión. Sin embargo, la cuantificación está limitada por la ausencia de patrones; pese a ello, considerando el SIMFUEL como un material

de referencia, es posible la determinación semicuantitativa de neodimio y cerio con precisión adecuada para este tipo de análisis.

- Se han podido determinar las abundancia relativas del xenon producido por fisión y por tanto su peso atómico, encontrándose una muy buena correlación con los datos teóricos.
- Con la utilización del SIMFUEL como material de referencia se consigue la cuantificación y corrección del efecto de discriminación de masas para la mayoría de los productos de fisión.
- En los combustibles estudiados no se ha observado variación radial de las relaciones isotópicas entre los productos de fisión que pudieran ser debidas a diferentes contribuciones, en función del radio relativo de la pastilla de combustibles, de los isótopos fisibles presentes en el mismo. Las variaciones observadas son debidas al efecto de la migración de algunos de los núclidos como consecuencia del gradiente térmico al que se encuentra sometido el combustible durante su periodo de operación en el reactor.
- Los resultados obtenidos para los valores de las abundancias isotópicas de los elementos producidos por fisión guardan muy buena correlación con los datos teóricos disponibles

4.2.2 Estudio de los actínidos

- Los actínidos presentes en los combustibles nucleares irradiados pueden ser estudiados mediante la aplicación de esta técnica con la salvedad de los que se encuentren como matriz del combustible y los que presenten interferencia isobáricas con éstos. Sin embargo, no es posible resolver algunas interferencias isobáricas de interés como la existente entre ^{241}Pu y ^{241}Am . No obstante, en este último caso, al tratarse una interferencia debida al decaimiento de un núclido en otro de igual peso atómico, la información proporcionada mediante LA-ICP-MS coincidiría prácticamente con los valores del isótopo de masa 241 existente en un combustible nuclear en el momento de su descarga del reactor y que correspondería al ^{241}Pu . De este forma, es posible calcular de un modo muy aproximado las abundancias isotópicas de los núclidos de plutonio existente en el combustibles con la salvedad del ^{238}Pu , cuya interferencia con el

^{238}U sólo es posible de resolver mediante técnicas de separación química o determinación radioquímica.

- En combustibles base óxido de uranio es posible la determinación semicuantitativa indirecta de todos los actínidos salvo el caso del neptunio, encontrándose una muy buena correlación con datos teóricos y experimentales disponibles para algunos de los materiales estudiados. De este modo ha sido posible la obtención de perfiles de concentración de los actínidos, observándose un fuerte incremento de la concentración de los elementos transuránicos en las cercanías de la vaina.
- A diferencia de los productos de fisión los actínidos sí presentan, en combustibles irradiados en reactores con espectro neutrónico térmico, variaciones en las abundancias isotópicas en función del radio relativo de la pastilla de combustible. Este hecho es de especial interés en el caso del plutonio y ha sido detectado mediante la aplicación de esta técnica. Este hecho implica que el peso atómico del plutonio producido en el combustible como consecuencia de las reacciones de captura neutrónica es variable en función de la distancia al centro de la pastilla.
- Con la determinación de estos gradientes así como de las relaciones entre los isótopos presentes se obtiene información fundamental para conocer cómo se ha comportado el combustible en el reactor así como su inventario de radionucleidos con vistas a su tratamiento como residuo nuclear de alta radiactividad.

5. PROBLEMÁTICA PENDIENTE.
PROPUESTAS PARA TRABAJOS FUTUROS

5. PROBLEMÁTICA PENDIENTE. PROPUESTAS PARA TRABAJOS FUTUROS

El estudio profundo del combustible nuclear irradiado comprende la aplicación de una gran variedad de técnicas para su completa realización. Entre estas técnicas, la espectrometría de masas se encuentra como una de las que más información proporciona para evaluar cómo se ha comportado el combustible durante su periodo de operación en el reactor nuclear.

La información que, en general, proporciona la espectrometría de masas es de importancia fundamental para conocer el inventario de radionucleidos presentes en el combustible una vez descargado del reactor. Del inventario se obtiene información muy útil del combustible gastado desde el punto de vista de su estudio como residuo (concentración de radionucleidos peligrosos a largo plazo); por motivos de salvaguardia (cantidad de isótopos fisibles que quedan en el combustible) y para el desarrollo de nuevos combustibles más avanzados.

Dentro de la espectrometría de masas, la técnica de ICP-MS se ha venido aplicando en el campo nuclear desde finales de los años 80, habiéndose observado un fuerte impulso desde los inicios de esta década. La aplicación de esta técnica facilita enormemente el trabajo de caracterización química de este tipo de materiales frente a la espectrometría de masas inorgánica convencional (TIMS), en la que el estudio de cada muestra requiere de un complejo y tedioso proceso de preparación de muestras, por supuesto por vía húmeda, que con la técnica de ICP-MS se puede evitar.

Se ha visto en este trabajo que el acoplamiento de un láser, como elemento para tomar muestras de pequeñas zonas del material, en conjunción con el ICP-MS proporciona, de un modo rápido, información fiable sobre la distribución de productos de fisión y actínidos en este tipo de materiales. Mediante esta técnica se puede obtener información sobre algunos de los elementos presentes en el combustible gastado que no se pueden determinar debido a su pérdida durante el proceso de disolución (como caso más específico el Xe producido por fisión). En resumen, esta técnica proporciona un gran volumen de información de gran utilidad para la caracterización de este tipo de materiales en particular y, en general, para todos aquellos materiales no homogéneos en los que la distribución de los elementos en su matriz sea de interés.

Sin embargo, parece necesario hacer algunas consideraciones que permitirían una mejora en la calidad de los resultados que esta técnica puede proporcionar.

El problema de la cuantificación

Esta técnica se ha aplicado, en este trabajo, a materiales nucleares con la consiguiente dificultad inherente a la manipulación de los mismos y por la misma razón a la propia aplicación de la técnica. Los resultados obtenidos son muy satisfactorios ya que el objetivo principal de este trabajo es el estudio de los isótopos, de su distribución en el combustible y sobre todo la relación entre ellos. Una vez cumplido este objetivo se presenta el problema de la cuantificación, es decir, conocer con gran precisión la concentración de cada isótopo en la zona estudiada. En general y, para todos los instrumentos de LA-ICP-MS, éste es el gran problema debido fundamentalmente a la ausencia de material sólido de referencia.

En este trabajo ha sido posible la determinación, de un modo semicuantitativo (con un error inferior al 20%) la concentración de los actínidos en algunos de los combustibles tipo UO_2 así como una estimación del neodimio producido por fisión. Hay que recalcar que errores de esta magnitud para concentraciones que son del orden del 0,01-0,5% tampoco son muy representativos.

Los actínidos se han cuantificado en relación al isótopo mayoritario presente en el combustible gastado, el ^{238}U , que representa, para todos los grados de quemado, más del 90% de todo el metal presente en este tipo de materiales. Por esta razón y, para todos los casos, la cuantificación se realiza mediante medidas indirectas de dicho isótopo (iones poliatómicos o doblemente cargados), ya que es la única forma de obtener información del mismo.

El equipo utilizado para la realización de esta Tesis Doctoral (ELAN 250) fue el primer ICP-MS instalado en el mundo para el estudio de material altamente radiactivo. Al tratarse de un instrumento de segunda generación y debido a las difíciles condiciones de trabajo, las prestaciones del mismo están muy lejos de las que los aparatos de ICP-MS de la última generación comercialmente disponibles hoy en día pueden proporcionar.

De especial relevancia es la imposibilidad de medida simultánea con este equipo de componentes mayoritarios y minoritarios del mismo material. De hecho

para la realización de este trabajo siempre se ha evitado la medida del pico a masa 238 ya que se produciría la saturación del detector con la consiguiente parada del proceso de medida. Incluso se ha llegado alguna vez a producir este efecto con algunos actínidos o productos de fisión muy concentrados en ciertas zonas del combustible irradiado.

Está claro que en los materiales aquí estudiados ningún isótopo de interés se encuentra a nivel de ultratrazas (ng/g en el sólido), sino a niveles que van desde las pocas ppm ($\mu\text{g/g}$) hasta el 90% (^{238}U) pasando por el 1% de ^{235}U que pueden contener algunos combustibles LWR de grado de quemado bajo, estando las concentraciones de los isótopos de interés entre el 100 y 10000 ppm. Pese a la dilución que se produce, hay que tener en cuenta que pocos μg vaporizados por el láser se diluyen en el aerosol portador, la sensibilidad del equipo es más que suficiente para detectar todos los isótopos (excepto el Kr) presentes en el combustible gastado y conocer la relación entre ellos.

El interés radica en poder medir simultáneamente tanto un isótopo, el ^{238}U , del que conocemos que es entre el 90 y el 95% de todo el metal presente en el combustible gastado; como los productos de fisión y de los actínidos con una precisión adecuada, es decir, que el instrumento fuera capaz de determinar simultáneamente isótopos en un intervalo de cuatro órdenes de magnitud (rango dinámico). De este modo obtendríamos directamente un resultado semicuantitativo, una vez optimizadas todas las condiciones, de prácticamente todos los isótopos.

En instrumentos de ICP-MS de última generación esto sí es posible, se pueden determinar simultáneamente desde ppb hasta porcentajes en peso sin que se produzca ningún daño al detector ya que operaría de modo digital para bajas concentraciones y analógico para proporciones altas.

El acoplamiento del láser a la nueva instrumentación de ICP-MS actualmente en el mercado y su aplicación a la caracterización de materiales y concretamente al campo de la caracterización del combustible nuclear irradiado será capaz de proporcionar un tipo de información difícil de conseguir mediante las técnicas de caracterización de sólidos actualmente utilizadas.

Resolución lateral

La resolución lateral que este equipo en concreto ofrece (aproximadamente 0,5 mm) queda lejos de la que proporciona la microsonda electrónica (1 μm) si bien es más que suficiente para los propósitos que con su aplicación a material irradiado se pretenden. La información isotópica que es capaz de proporcionar es, sin embargo, la gran posibilidad que ofrece esta técnica frente a la microsonda. No obstante, determinados tipos de estudios (p.e. caracterización de zonas cercanas a la vaina o interacción vaina-combustible) quizás exigirían mayor resolución.

Es posible, incluso con este instrumento, tomar muestras de zonas mucho más concretas del material haciendo incidir el láser con menor potencia o bien durante un periodo más corto de tiempo. Esto incidiría negativamente en la calidad de la señal analítica ya que al vaporizarse menor cantidad de material y durante menos tiempo al plasma llega menos muestra. Con ello no sería posible un análisis simultáneo multielemental tal y como se ha trabajado en esta Tesis, sin embargo, para ciertas aplicaciones, como por ejemplo, la medida de pocos isótopos, sí tendría aplicabilidad.

De cualquier modo, la instrumentación actual, en las condiciones de un laboratorio convencional sí proporciona una buena resolución lateral, del orden de 10 μm , lo que le haría competir, para ciertas aplicaciones, con la microsonda electrónica.

Medida de gases de fisión

Se ha estudiado que ha sido posible determinar la abundancia isotópica del xenon producido por fisión en un combustible nuclear irradiado, con lo que a la caracterización de sólidos convencional, se le añade la posibilidad del estudio simultáneo tanto de fases sólidas como de gases ocluidos en la matriz del material. Este hecho hace que la información que esta técnica es capaz de proporcionar sea algo más completa que en el análisis convencional por vía húmeda, en el que debido al proceso de disolución del material para su caracterización, se pierden todos los gases ocluidos en la matriz del material, así como la posibilidad de obtener información superficial, de gran importancia en materiales no homogéneos como los estudiados en esta Tesis.

Como ya se mencionó en la sección que se ocupaba del estudio de xenon producido por fisión, se observó una muy buena correlación entre las abundancias isotópicas del xenon de fisión medidas por LA-ICP-MS y las únicas disponibles en este caso, las teóricas proporcionadas por el código KORIGEN. Este hecho corrobora las posibilidades de la aplicación de esta técnica a estos materiales. Sin embargo y pese a las buenas correlaciones obtenidas hay que considerar que, para el caso del xenon estudiado, no se ha podido corregir el posible efecto de discriminación de masas, como se hizo con la mayoría de los productos de fisión. Ello no significa una menor calidad en los resultados debido, principalmente, a que el error en las determinaciones isotópicas suele ser pequeño.

Existe la posibilidad, para el caso del xenon, de minimizar ese hipotético error. El método consistiría en tener la posibilidad de introducir con el argón portador con el que se produce la muestra, es decir, el aerosol seco que lleva el material arrancado y vaporizado por la acción del láser, trazas certificadas de xenon. De este modo, se podría corregir el posible error por discriminación de masas en ese intervalo de m/z .

El xenon que se introduciría en la muestra tendría la abundancia isotópica natural, es decir fija y conocida, por lo que se podría hacer un estudio del efecto de discriminación de masas en un intervalo bastante amplio, al menos desde m/z 128 a 136 (los isótopos de menor masa de xenon tienen una abundancia mínima). Además, siempre que conozcamos la cantidad de xenon que acompaña al argón portador, se podría obtener la estimación de la cantidad total de este gas de fisión que se produce en cada punto por la acción del láser. El método a seguir sería similar al que se utiliza en la técnica de la dilución isotópica:

- Medida del fondo espectral (argón portador sin xenon)
- Determinación de las relaciones isotópicas del xenon introduciendo la mezcla de argón con trazas certificadas de xenon natural. Estudio y corrección del posible efecto de discriminación de masas.
- Medida de las relaciones isotópicas del xenon en el combustible en ausencia de xenon en el gas portador.
- Determinación de las relaciones isotópicas de la mezcla xenon de fisión + xenon del gas portador

De este modo, se podría determinar con gran precisión la abundancia isotópica del xenon producido por fisión existente en el combustible nuclear en cada punto. Además no sería necesario hacer incidir el haz láser durante un periodo largo de tiempo ya que apenas un ligero calentamiento de la superficie de la muestra produciría la liberación del gas. Esta determinación sería de gran interés para el estudio de zonas muy cercanas a la vaina, donde se podría observar la magnitud de la liberación de este gas y, por extensión al resto de los gases de fisión al huelgo vaina-combustible. Lamentablemente esto no se podría aplicar al estudio del kriptón debido a su prácticamente nula ionización en el plasma.

Medida de relaciones isotópicas locales

Para la realización de este trabajo se ha pretendido hacer un estudio lo más amplio y completo posible de todos los isótopos presentes en el combustible nuclear irradiado. De esta forma se han determinado los perfiles que presentan todos los isótopos de interés en función de la distancia al centro de la pastilla de combustible. Con ello se ha podido determinar qué isótopos se concentran en las cercanías de la vaina bien por el efecto de su migración, bien por su mayor producción por reacciones nucleares en esa zona.

Sin embargo, existen relaciones isotópicas de gran interés para el estudio del quemado del combustible en el reactor. La aplicación de esta técnica para este tipo de determinaciones en casos de interés y en zonas muy concretas del combustible se puede realizar obviando el resto de los isótopos. Con ello se reduciría el tiempo de medida que, como se ha explicado en el capítulo relacionado con la optimización, es relativamente corto. De este modo, si durante ese tiempo se midieran sólo determinados isótopos, se mejoraría ostensiblemente la exactitud y la precisión de las medidas. Con ello y con la instrumentación actual se ahorraría un tiempo considerable para ciertas determinaciones.

6. BIBLIOGRAFÍA



6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] World Energy Outlook 1996 Edition. Agencia Internacional de la Energía (1996)
- [2] "La Energía Nuclear en sus aspectos básicos". Editado por la Sociedad Nuclear Española (1994)
- [3] "222 Cuestiones sobre la Energía". Editado por el Forum Atómico Español (1993)
- [4] Koch L. Journal Less-Com. Met., **122** (1986) 371
- [5] Pilate, S. "Some Aspects of the Transmutation of Minor Actinides in Fast Reactors". Proc. Workshop on Partitioning and Transmutation of Minor Actinides, Karlsruhe (Alemania) Octubre (1989) EUR 13347
- [6] Julián-Rodríguez R., Sari C., Criado-Portal A.J. J. Alloys and Comp. **209** (1994) 263
- [7] Institute of Transuranium Elements. Joint Research Centre. Annual report 1990. EUR 13815 EN
- [8] Suzuki, T., Magara, M., Okashita, H. Proc. en 8th Annual Meeting of INMM Japan Chapter, Núm. 20 (1987)
- [9] Hsue, S.T., Stewart, J.E., Kaieda, K., Halbig, J.K., Philips, J.R., Lee, D.M., Hatcher, C.R. "Passive Neutron Assay Passivation of Irradiated Nuclear Fuel". Los Alamos Scientific Laboratory, LA-7645-MS, Los Alamos, Nuevo México (1979)
- [10] Matzke HJ. J. Nucl. Mater. **189** (1992) 141
- [11] Uriarte A. "Los residuos en las instalaciones de reelaboración". Curso de Gestion de Residuos Radiactivos. Editorial CIEMAT (1992)
- [12] Graves H.W. Jr. "Nuclear Fuel Management". John Wiley & Sons (1979)
- [13] Bumup determination of Nucler Fuels. Editado por J.E. Rein y B.F. Rider. National Reactor Testing Station. U.S. Atomic Energy Comission. TID-17385 (1963)

- [14] García Alonso J.I.; Babelot J.-F; Glatz J.P.; Croombom O.; Koch L. *Radiochim. Acta* **62** (1993) 71
- [15] Gago J.A. "El campo próximo. Investigación y desarrollo asociados". Curso de Gestión de Residuos Radiactivos. Editorial CIEMAT (1992)
- [16] Walker C.T.; Kamayama T.; Kitajima S.; Hinishita M. *J. Nucl. Mat* **188** (1992) 73
- [17] Fischer, U., Wiese, H.W. "Verbesserte konsistente Berechnung des Nuklearen Inventars abgebrannter DWR-Brennstoffe auf der Basis vor Zell-Abbrand-Verfahren mit KORIGEN", Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-3014 (1983)
- [18] Seelmann-Eggebert, W., Pfennig, G., Münzel, H., Klewe-Nebenius, H. "Karlsruher Nuklidkarte". Institut für Radiochemie. Kernforschungszentrum Karlsruhe. 5ª Ed. (1981)
- [19] De Bièvre P; Taylor P.D.P. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **123** (1991) 149
- [20] Goded F.; Oltra F.; Martínez Val J.M.; "Teoría de reactores y elementos de Ingeniería Nuclear". Sección de Publicaciones de la JEN (1981)
- [21] Keller C. "Radiochemistry". Ellis Horwood Limited (1988)
- [22] Gallego Díaz E. "Generación y características de los nucleidos radiactivos". Curso de Gestión de Residuos Radiactivos. Editorial CIEMAT (1992)
- [23] Almenas K.; Lee R. "Nuclear Engineering: An Introduction". Springer-Verlag (1992)
- [24] Glasstone S.; Sesonske A. "Ingeniería de reactores nucleares". Reverté (1990)
- [25] Hahn O., Strassman F. *Naturwissenschaften* (1939)
- [26] Mataix M. "De Bèquerel a Oppenheimer. Historia de la Energía Nuclear". Senda Editorial (1988)
- [27] Murray, R.L. *Nuclear Energy*. Pergamon Press (1980)

- [28] Kaplan I. "Física nuclear". Aguilar (1962)
- [29] López Rodríguez M.; Pascual Martínez F. "Materiales Nucleares". Servicio de Publicaciones de la JEN (1971)
- [30] Rahn, F.J. "A Guide to Nuclear Power Technology". John Wiley & Sons (1984)
- [31] Sauteron J. "Les Combustibles Nucleaires". Hermann (1965)
- [32] "Evaluation of Spent Fuel as a Final Waste Form". Technical Reports Series Núm. 320. OIEA Viena (1991)
- [33] Institute of Transuranium Elements. Joint Research Centre. Annual report 1991. EUR 14493 EN
- [34] "General and Special Engineering Materials Science". Volumen II. Kernforschungszentrum Karlsruhe 3113B. Abril (1993)
- [35] Cordfunke E.H.P.; Konings R.J.M. J. Nucl. Mat **201** (1993) 57
- [36] Ball R.G.J.; Bowsher B.R.; Cordfunke E.H.P.; Dickinson S.; Konings R.J.M. J. Nucl. Mat **201** (1993) 81
- [37] Furuya H.; Ukai S.; Shikakura S.; Tsuchiuchi Y.; Idemitsu K. J. Nucl. Mat **201** (1993) 46
- [38] Woodley,R."The Characteristics of Spent LWR Fuel Relevant to its Storage in Geologic Repositories", Rep. HEDL-TME 83-28. Hanford Engineering Development Lab., WA (1983)
- [39] Roddy, J.W. "Physical and Decay Characteristics of Commercial LWR Spent Fuel". Rep. ORNL-TM/9591/V.1, Oak Ridge National Lab., TN (1985)
- [40] Belle,J. "Uranium Oxide: Properties and Nuclear Applications" United States Atomic Energy Commission, Washinton, DC (1961)
- [41] Cubucciotti, D; Sanecki, J. J. Nucl. Mater. **78** (1978) 96

- [42] Jeffery, B.M. J. Nucl. Mater. **22** (1967) 23
- [43] Hastings, I.J., Rose, D.H., Baird, J. J. Nucl. Mater. **61** (1976) 229
- [44] Ellingham, H.J.T. J. Soc. Chem. Ind. **63** (1944) 125
- [45] Kleykamp, H. J. Nucl. Mater. **84** (1989) 106
- [46] Potter, P.E. "Some phase equilibria and thermodynamic considerations for irradiated oxide nuclear fuels", Behaviour and Chemical State of Irradiated Ceramic Fuels (Proc. Panel Vienna, 1972), IAEA, Viena (1974)
- [47] Würt, R., Ellinger, M. "Charakterisierung abgebrannter Kernbrennstoffe zur direkte Endlagerung" BMFT Schriftenreihe Forschungsberichte No. K 83-002, Bundesministerium für Forschung und Technologie, BRD (1983)
- [48] Turnbull, J.A., Friskney, J.R., Johnson, F.A., Walter, A.J. Rep. AECL-6837, Atomic Energy of Canada Ltd (1982)
- [49] McCarthy, J.M., Thomas, L.E. "Preparation of TEM specimens from highly radioactive materials", (Proc. 43rd Annual Mtg Electron Microsc. Soc, America, 1985), San Francisco Press, San Francisco (1985)
- [50] Einziger, R.E., Fish, R.L. " Characterization of WR Spent Fuel Rods Used in the NRC Low-Temperature Whole Rod and Crad Performance Test, Rep NUREG/CR-2871, United States Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC (1982)
- [51] Bell, M.J. ORIGEN-2 Code, Oak Ridge National Laboratories, Report ORNL-TM4397 (1973)
- [52] Nicolaou, G. Comunicación privada
- [53] Tait, J.C., Gauld, I.C., Wilkin, G.B. "Derivation of Initial Radionuclide Inventories for the Safety Assessment of the Disposal of Used CANDU Fuel". Atomic Energy of Canada Ltd., AECL-9881 (1989)
- [54] "The Electron Microprobe". Ed. por T.D. McKinley, K.F.J. Heinrich, D.B. Wittry. John Wiley & Sons (1966)

- [55] Mogensen, M, Bagger, C., Walker, C.T. J. Nucl. Mater. **199** (1993) 85
- [56] Thomas, L.E., Beyer, C.E. Charlot, L.A. J. Nucl. Mater. **188** (1992) 80
- [57] Cunningham, M.E., Freshley, M.D., Lanning, D.D. J. Nucl. Mater. **188** (1992) 19
- [58] Une, K. , Nogita, K., Kashibe, S., Imamura, M. J. Nucl. Mater. **188** (1992) 65
- [59] Walker, C.T., Windbiel, R., Ziehl, W. Commission of the European Communities Joint Research Centre. Technical Note K0287093 (1987)
- [60] Ladding, A. "Secondary Ion Mass Spectrometry". Inorganic Mass Spectrometry. Edited by F. Adams, R. Gijbels y R. Van Griegen. Vol. 95 in Chemical Analysis. John Wiley & Sons (1988)
- [61] Zwicky, H.U., Aserne, E.T., Hermann, A., Thom, H.A., Lippens, M. J. Nucl. Mater. **202** (1993) 65
- [62] Debertin, K., Helmer, R.G. "Gamma- and X-Ray Spectrometry with Semiconductors Detectors". North-Holland (1990)
- [63] Nakahara, Y., Suzuke, T., Gunji, K., Kohno, N., Takano, H., Yoshida, Z., Adachi, T. Radiochim. Acta **50** (1990) 141
- [64] Hirabayashi, T. , Sato, T., Sagawa, C., Masaki, N.M., Saeki, M. , Adachi, T. J. Nucl. Mater. **174** (1990) 45
- [65] Szocs, C. Tesis Doctoral, Universidad de Lieja (1991)
- [66] Gray, A.L. "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry". John Wiley & Sons, Nueva York (1988)
- [67] Aston, F.W. Phil. Mag. **38** (1919)
- [68] Ramendik, G., Verlinden, J., Gijbels, R. "Spark Source Mass Spectrometry". Inorganic Mass Spectrometry. Edited by F. Adams, R. Gijbels y R. Van Griegen. Vol. 95 in Chemical Analysis. John Wiley & Sons (1988)

- [69] Heumann, K. "Isotope Dilution Mass Spectrometry". Inorganic Mass Spectrometry. Edited by F. Adams, R. Gijbels y R. Van Griegen. Vol. 95 in Chemical Analysis. John Wiley & Sons (1988)
- [70] Verbueken, A.H., Bruynseels, F.J., Van Grieken, R., Adams, F. . "Laser Microprobe Mass Spectrometry". Inorganic Mass Spectrometry. Edited by F. Adams, R. Gijbels y R. Van Griegen. Vol. 95 in Chemical Analysis. John Wiley & Sons (1988)
- [71] Ashton, A.F., Hayhurst, A.N., Combustion Flame **21** (1977)
- [72] Greenfeld S., McGeachin; H., Smith, P.B. Talanta **23** (1976)
- [73] Bourmans, P.W.J.M. "Theory of Spectrochemical Excitation". Hilger (1966)
- [74] Bourmans, P.W.J.M. Mikrochim. Acta **1** (1978)
- [75] Houk, R.S., Thompson, J.J.. Mass Spectrom. Rev. **7** (1988)
- [76] Gray, A. Analyst **100** (1985) 289
- [77] Houk, R.S., Fassel, V.A., Flesh, G.D., Svec, H.J., Gray, A.L., Taylor, C.E. Anal. Chem. **52** (1980) 2283
- [78] White, F.A., Wood, G.M. Mass Spectrometry. Applications in Science and Engineering. John Wiley & Sons (1986)
- [79] Koch, L. de Meester, R., Franzini, S., Wiesmann, H. "Adaptation of ICP-MS to a glove box for the analysis of highly radioactive samples". 1st Int. Conf. on Plasma Source Mass Spectrometry. Durham (1988)
- [80] Denoyer, E.R., Freedon, K.J., Hager, J. Anal. Chem. **63** (1991) 445A
- [81] Denoyer, E.R. "Application of plasma source mass spectrometry". 2nd Int. Conf. on Plasma Source Mass Spectrometry, Durham 1990. Editado por G. Holland y A.N. Eaton. The Royal Society of Chemistry (1991)
- [82] Arrowsmith, P. Anal. Chem. **59** (1987) 1437

- [83] Moenke-Blankenburg, L. Gäckle, M., Günther, D., Kammel, J. "Processes of laser ablation and vapour transport to the ICP". Proc. 3rd Surrey Conf. on Plasma Mass Spectrometry, Surrey 1989. Ed. por K.E. Jarvis, A.L. Gray y J.G. William. The Royal Society of Chemistry (1990)
- [84] Furuta, N. Appl. Spectrosc. **45** (1991) 1372
- [85] Bunsen, R. Kirchhoff, G. Ann. Chim. Phys. **62** (1861)
- [86] Denoyer E.R. "LA-ICP-MS in semiconductors". Perkin Elmer, Aplicación Técnica (1993)
- [87] Imai, N. Anal. Chim. Act. **235** (1990) 381
- [88] Eaton, A.N., Holland, J.G. "The use of LA-ICP-MS for measuring partition coefficients at grain boundaries in igneous rocks". En Recent Advances in Plasma Source Mass Spectrometry, Proc. 4th Plasma Source Mass Spectrometry, Durham 1994. Ed. por G. Holland. The Royal Society of Chemistry (1995)
- [89] Van Heuzen, A.A. Spectrochim. Act. **46B** (1991) 1803
- [90] Van Heuzen, A.A, Morsink, J.B.W. Spectrochim. Act. **46B** (1991) 1819
- [91] García Alonso, J.I., Thoby-Schultendorff, D., Giovanonne, B., Glatz, J.-P., Pagliosa, G., Koch, L. J. Anal. Atom. Spectrom. **9** (1994) 1209
- [92] Machuran-Mondard, X., Birolleau, J.C. " Direct determination of uranium isotopic abundance by LA-ICP-MS". En Applications of Plasma Source Mass Spectrometry II. Proc. 3rd Conf. on Plasma Mass Spectrometry, Durham 1992. Ed. por G. Holland y A.N. Eaton. The Royal Society of Chemistry (1993)
- [93] Cantle, J.E. en Analytical Chemistry Instrumentation, Ed. por W.R. Laing, Lewis Publishers Inc. (1986) 139
- [94] Allenby, P., Clarkson, A.S., Makinson, P. en Analytical Chemistry Instrumentation, Ed. por W.R. Laing, Lewis Publishers Inc. (1986) 317

- [95] Long, S.E., Brown, R.M. en *Analytical Chemistry Instrumentation*, Ed. por W.R. Laing, Lewis Publishers Inc. (1986) 133
- [96] Luo, S.K., Chang, F.C. *Spectrochim. Acta B* **45**, (1990)
- [97] Beck, G.L., Farmer III, O.T. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **3** (1988)
- [98] Kim, C.-K., Takaku, A., Yamamoto, M., Kawamura, H., Shiraishi, K., Igarashi, Y., Igarashi, S., Takayama, H., Ikeda, N. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* **132** (1989)
- [99] Hall, R.J.B., James, M.R., Wayman, T., Hulmston, P. En "*Plasma Source Mass Spectrometry*", The Royal Society of Chemistry (1990)
- [100] Forsyth, R.S., Eklund, U.-B. "Spent Fuel Corrosion: The application of ICP-MS to direct actinide analysis" en *Recent Advances in Plasma Source Mass Spectrometry, Proc. 4th Plasma Source Mass Spectrometry, Durham 1994*. Ed. por G. Holland. The Royal Society of Chemistry (1995)
- [101] García Alonso, J.I. Comunicación privada
- [102] García Alonso, J.I., Sena, F., Koch, L. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **9** (1994) 1217
- [103] García Alonso, J.I., Thoby-Schutzendorff, D., Giovannone, B., Koch, L., Wiesmann, H. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **8** (1993) 673
- [104] García Alonso, J.I., Sena, F., Arboré, Ph., Betti, M., Koch, L. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **10** (1995) 381
- [105] García Alonso, J.I. *Anal. Chim. Acta* **312** (1995) 57
- [106] Betti, M., García Alonso, J.I., Sato, T., Arboré Ph., Koch, L. "Analysis of highly radioactive samples by ICP-MS". En *Applications of Plasma Source Mass Spectrometry II. Proc. 3rd Conf. on Plasma Mass Spectrometry, Durham 1992*. Ed. por G. Holland y A.N. Eaton. The Royal Society of Chemistry (1993)
- [107] Cromboom, O., García Alonso, J.I., Koch, L., Goerten, J., Roesgen, E., Wagner, H.G., Ottmar, H., Eberle, H. *Proc. 4th Int. Conf. on Facility Operations-Safeguards Interface. American Nuclear Society Ed. Illinois* (1992)

- [108] García Alonso, J.I., Glatz, J.-P., Koch, L., Pagliosa, G., Tsukada, T., Yokohama, H. "Dissolution behaviour of highly burnt fuel". 3rd Int. Conf. on Nuclear- and Radiochemistry, Viena (1992)
- [109] García Alonso, J.I., Sena, F., Arboré, Ph, Julián Rodríguez, R., Koch, L. "Determination of major elements in nuclear samples by ICP-MS". 4th. Int. Con. on Plasma Source Mass Spectrometry, Durham (1994)
- [110] Lucuta, P.G., Verrall R.A., Matzke, Hj., Palmer, B. J. Nucl. Mater. **178** (1991) 48
- [111] Lucuta, P.G., Palmer, B.J., Matzke, Hj., Hartwig D.S. "Preparation and Characterization of SIMFUEL: Simulated CANDU High-Burnup Nuclear Fuel". Proc. 2nd Conf. en CANDU Fuel, Editado por I.J. Hastings, CNS, Toronto (1989)
- [112] Lucuta, P.G., Matzke, Hj., Verrall R.A, Tasman, H.A. J. Nucl. Mater. **188** (1992)
- [113] Ugajin, M., Shiratori, T., Shiba, J. J. Nucl. Mater. **84** (1979) 226
- [114] Ugajin, M., Shiba, J. J. Nucl. Mater. **91** (1980) 227
- [115] Ogawa, T., Verrall, R.A., Schreiter, D.M., Westcott en Proc. 1st Conf. en CANDU Fuel, Editado por I.J. Hastings, Chalk River (1986)
- [116] Matzke, Hj., Ray, I.L., Verrall, R.A en Proc. Int. Working Group Water Reactor Performance and Technology, Viena (1986)
- [117] Bruno J., Casas, I., Cera, E., De Pablo, J., Giménez, J., Torrero, M.E. en "*Scientific Basis for Nuclear Fuel Management XVIII*". Mater. Res. Soc. Sym. Proc. **353** (1995) 601
- [118] Ollila, K., en "*Scientific Basis for Nuclear Fuel Management XII*". Mater. Res. Soc. Sym. Proc. **127** (1989) 337
- [119] Casas, I., Sandino, A., Cececi, M.S., Bruno, J., Ollila, K. "SIMFUEL dissolution studies in granitic groundwater". Informe Técnico SKB 91-34, (1991)

- [120] García Serrano J., Serrano, J.A., Díaz Arocas, P.P., Quiñones, J., Rodríguez Almazán, J.L. en "*Scientific Basis for Nuclear Fuel Management XIX*". Mater. Res. Soc. Sym. Proc. **412** (1996)
- [121] García Serrano, J., Serrano, J.A., Díaz Arocas, P.P, Quiñones, J., Rodríguez Almazán, J.L. "*Caracterización química de SIMFUEL mediante ICP-MS*". Instituto de Tecnología Nuclear, CIEMAT, ITN-TR-80/II-94 (1994)
- [122] Betti, M., comunicación privada
- [123] G. Nicolaou, comunicación privada
- [124] J.-P. Glatz, comunicación privada
- [125] Institute of Transuranium Elements. Joint Research Centre. Annual report 1994. EUR 16152 EN
- [126] J.A. Serrano, comunicación privada
- [127] Serrano, J.A., Glatz, J.-P., Barrero, J., Toscano, E.H., Nicholl, A. "Influence of Low Temperature Air Oxidation on the Dissolution Behaviour of LWR Spent Fuel", en preparación (1995)
- [128] Koch, L., Coquerelle, M., Richter, K. "Minor Actinide Containing Fuels for Transmutation Purposes" en *Use of Fast Reactors for Actinide Transmutation*, Proc. of a Specialists Meeting. Obnisk Rusia. OIEA-TECDOC-693 (1993)
- [129] Nicolaou, G. Koch, L. "Status of the Superfact Irradiation Experiment" en Proc. of the Working Group meeting on targets and fuels, Karlsruhe, Junio 1993. European Commission, Nuclear Science and Technology. Report EUR 15774 EN (1993)
- [130] Walker, C. "EPMA Investigation of Targets Irradiated in the SUPERFACT experiment" en Pro. of the Working Group meeting on targets and fuels, Karlsruhe, Junio 1993. European Commission, Nuclear Science and Technology. Report EUR 15774 EN (1993)
- [131] Walker, C.T., Nicolaou, G. J. Nucl. Mat **218** (1995) 129

[132] Institute of Transuranium Elements. Joint Research Centre. Annual report 1988.
EUR 12385 EN

[133] Institute of Transuranium Elements. Joint Research Centre. Annual report 1989.
EUR 12849 EN

[134] Meek, M.E., Rider, B.F. "Compilation of Fission Product Yields" Vallecitos
Nuclear Center NEDO-12154 (1972)

[135] Wahl, A. At. Data and Nucl. Data Tables **39** (1988) 1

[136] Lamarsh. "Nuclear Reactor Technology". Addison-wesley Publishing Company,
(1972)