

El Laboratorio Analítico de Salvaguardias: sus funciones y servicios analíticos

Los acuerdos internacionales de salvaguardia asignan al OIEA la responsabilidad y la obligación de realizar mediciones independientes para verificar la contabilidad de los materiales fisionables sometidos a salvaguardias. Esta contabilidad suele basarse en tres categorías de mediciones: 1) el volumen o la masa del material; 2) el contenido de uranio, de plutonio y de torio del material; y 3) la abundancia de los isótopos fisionables en el material.

En los últimos años, las técnicas no destructivas han progresado de modo espectacular, lo que a menudo ha permitido que los inspectores de salvaguardias del OIEA efectúen una verificación completa por mediciones *in situ*. Las técnicas no destructivas son objeto de otro artículo en el presente número del Boletín. Cuando no dispone de una técnica no destructiva satisfactoria, el inspector en misión solo puede atestiguar la medición del volumen o de la masa del material y obtener del explotador una muestra representativa del mismo, que se envía a un laboratorio analítico para su análisis destructivo.

La existencia de técnicas no destructivas adecuadas ha tenido ya repercusiones definitivas sobre el programa analítico de salvaguardias, contribuyendo considerablemente a limitar el aumento del número de muestras sometidas a un análisis destructivo. Sin embargo, el empleo de técnicas no destructivas exige en consecuencia poseer patrones bien caracterizados a los fines de calibración; la caracterización de los patrones se consigue normalmente con ayuda de métodos analíticos destructivos.

El Laboratorio Analítico de Salvaguardias del OIEA (LAS), establecido en Seibersdorf (Austria), fue concebido para realizar análisis rápidos y exactos de materiales nucleares. Con su personal e instalaciones actuales puede tratar un máximo de unas 2000 muestras anuales. Con este Laboratorio el Organismo dispone por tanto de un sólido instrumento para realizar las mediciones básicas necesarias a fin de cumplir los requisitos en materia de análisis para sus funciones internacionales en materia de salvaguardias.

El Laboratorio, sus principales instalaciones y sus funciones generales fueron descritos en el número de diciembre de 1975 de este *Boletín* (Vol. 17, No.6). En aquel entonces acaba de terminarse el edificio y se estaba trasladando el primer equipo para análisis. El Laboratorio funciona actualmente en virtud de una licencia limitada de tipo B emitida por las autoridades austriacas. El funcionamiento a plena escala como laboratorio de tipo A está pendiente de la firma de un nuevo acuerdo con el Gobierno austriaco. Este acuerdo establecerá la cooperación entre la Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie (SGAE) y el OIEA para asegurar el funcionamiento sin riesgos del Laboratorio Analítico de Salvaguardias.

En el nuevo Laboratorio se encuentra montado ya prácticamente todo el equipo previsto (los dos últimos instrumentos importantes a instalar son dos espectrómetros de masas) y es posible prestar todos los servicios necesarios. A continuación presentamos brevemente los servicios del nuevo Laboratorio Analítico de Salvaguardias.

Microcolumnas de intercambio iónico con diminutas perlas de resina (bajo los embudos) para extraer fracciones puras de uranio y de plutonio de muestras de combustible irradiado. Las fracciones purificadas se someten seguidamente a espectroscopia de masas para su medición. ▶



ORGANIZACION GENERAL

El Laboratorio está organizado funcionalmente en cinco especialidades: 1) análisis químicos por vía húmeda de materiales que contienen uranio y de materiales que contienen torio; 2) análisis químicos por vía húmeda de materiales que contienen plutonio; 3) análisis por espectrometría de masas; 4) mediciones radiométricas; 5) espectrografía de emisión.

Las muestras se reciben primero en las salas de recepción y almacenamiento y, a continuación, se dirigen a los apropiados laboratorios de análisis químico por vía húmeda. Allí se analizan para determinar el contenido de uranio, de torio o de plutonio y se preparan proporciones alcuotas purificadas para el análisis isotópico de estos elementos. Este análisis se efectúa corrientemente por espectrometría de masas, aunque se precisan técnicas radiométricas para corroborar los resultados. La emisión espectrográfica sirve para detectar la presencia de impurezas que podrían afectar y sesgar los resultados del análisis químico e isotópico del uranio, torio y plutonio. Esta combinación de técnicas garantiza análisis selectivos y exactos.

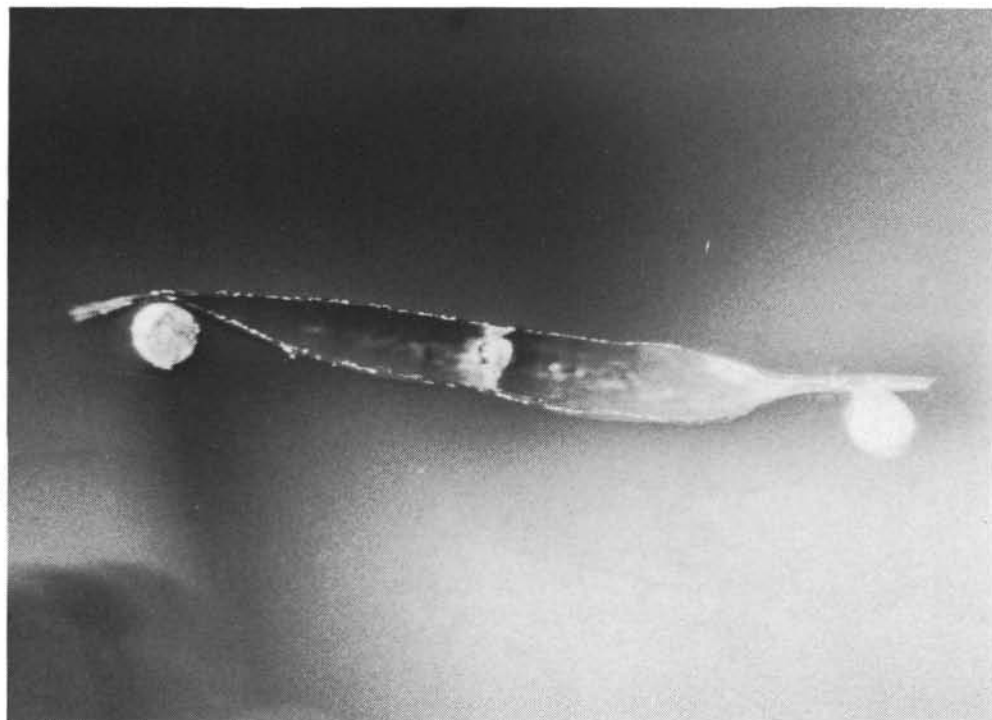
DETERMINACION DEL CONTENIDO DE MATERIALES FISIONABLES

Tratándose de materiales no irradiados, se utilizan métodos estándar de análisis químico cuando las proporciones alcuotas de la muestra contienen como mínimo entre 1 mg y 1 g de elementos fisionables. Por ejemplo, el contenido de uranio de un material a base de óxido puede determinarse mediante la ignición de 1 a 20 g del material a 900°C para formar un óxido de U_3O_8 bien definido, que a continuación se pesa. Este procedimiento gravimétrico puede ser de una precisión relativa excelente, es decir, superior a 0,01%, pero su exactitud depende por completo de la pureza del óxido sometido a ignición. La pureza del óxido se determina por espectrografía de emisión. En general, el método se utiliza para analizar óxidos de uranio con impurezas comprendidas entre 0,01 y 0,1%.

Mucho más selectivo es el método de titulación que constituye la técnica básica del laboratorio. Este procedimiento, mencionado con frecuencia como método de Davies y Gray, se utiliza hoy ampliamente cuando la exactitud y, por tanto, la selectividad y precisión son fundamentales. Davies y Gray elaboraron el método de titulación en Winfrith (Reino Unido) y lo presentaron en 1964. A continuación fue perfeccionado por Lerner y colaboradores en el laboratorio de Nueva Brunswick (Estados Unidos) hasta precisiones y exactitudes relativas de 0,01%. El método necesita proporciones alcuotas que contengan de 10 a 300 mg de uranio y sirve para análisis del uranio contenido en una amplia gama de materiales. Es también importante que la exactitud del método se verifica convenientemente por medición directa de patrones primarios de dicromato de potasio y de uranio. Se utiliza en Seibersdorf desde 1974 en una instalación semiautomática con muy buenos resultados. Ultimamente ha entrado en servicio en el LAS una unidad totalmente automática de precisión y fiabilidad extraordinarias.

Las técnicas electroquímicas, por ejemplo, la coulometría de corriente variable, son aún más sensibles. El LAS está equipado con instrumentos concebidos para análisis de alcuotas que contienen de 2 a 20 mg de uranio o de plutonio. Un instrumento automático compacto instalado en una caja de guantes se utiliza para la determinación corriente del plutonio. Su precisión será probablemente de 0,2 a 0,05%. No obstante, la determinación coulométrica del plutonio está afectada por la interferencia del hierro, que debe corregirse. Si se requieren resultados más selectivos y precisos se obtendrán mediante dispositivos a base de técnicas de titulación instalados en otra caja de guantes. Esta técnica se emplea en Seibersdorf desde 1969.

El laboratorio químico de análisis por vía húmeda de plutonio instalado en el LAS posee dos cadenas de seis cajas de guantes para análisis. Cada caja dentro de una cadena está



La perla de resina para intercambio iónico (centro) va montada en un filamento de renio en forma de caña, para su análisis en un espectrómetro de masas de dos etapas. La perla de resina contiene de 10 a 50 ng de uranio y plutonio.

equipada de modo que permita realizar una etapa determinada del análisis: establecimiento de alícuotas de la muestra, peso, disolución, purificación y medición.

Debe señalarse que este método se aplica sobre todo a materiales de entrada, materiales intermedios y productos de las plantas de fabricación. Las muestras correspondientes suelen ser sólidas y la exactitud del análisis no está en general limitada por el rendimiento de la técnica analítica sino más bien por la representatividad y estabilidad de las muestras.

El peso mínimo de la muestra es del orden de necesariamente 2 a 20 g, según la homogeneidad del material y, por tanto, muy superior a las cantidades actualmente necesarias para las mediciones finales. Afortunadamente estos materiales no están irradiados y su muestreo es fácil; su envío al LAS y manipulaciones en el mismo, entrañan, por tanto, dificultades.

No puede decirse lo mismo de los materiales irradiados, que son extremadamente radiactivos y cuyas muestras no pueden enviarse sin un fuerte blindaje contra los rayos gamma de alta energía emitidos por los productos de fisión que contienen. Por consiguiente, estas muestras deben diluirse con gran precisión en 200 a 500 volúmenes, en la instalación y bajo la observación de los inspectores del Organismo. El tanque de contabilidad de los materiales de entrada de las plantas de reelaboración es el principal punto del ciclo de combustible donde es necesario el muestreo del combustible irradiado. Se envían a Seibersdorf alícuotas de 1 a 3 mililitros de las muestras diluidas: en este estado su radiactividad beta-gamma es únicamente de unos 10 mCi. Cada alícuota de solución diluida contiene únicamente alrededor de 1 mg de uranio y de 10 a 20 μ g de plutonio. Estas cantidades son demasiado



El espectrómetro de masas de dos etapas para contar impulsos ha sido diseñado especialmente para el OIEA por el Oak Ridge National Laboratory.

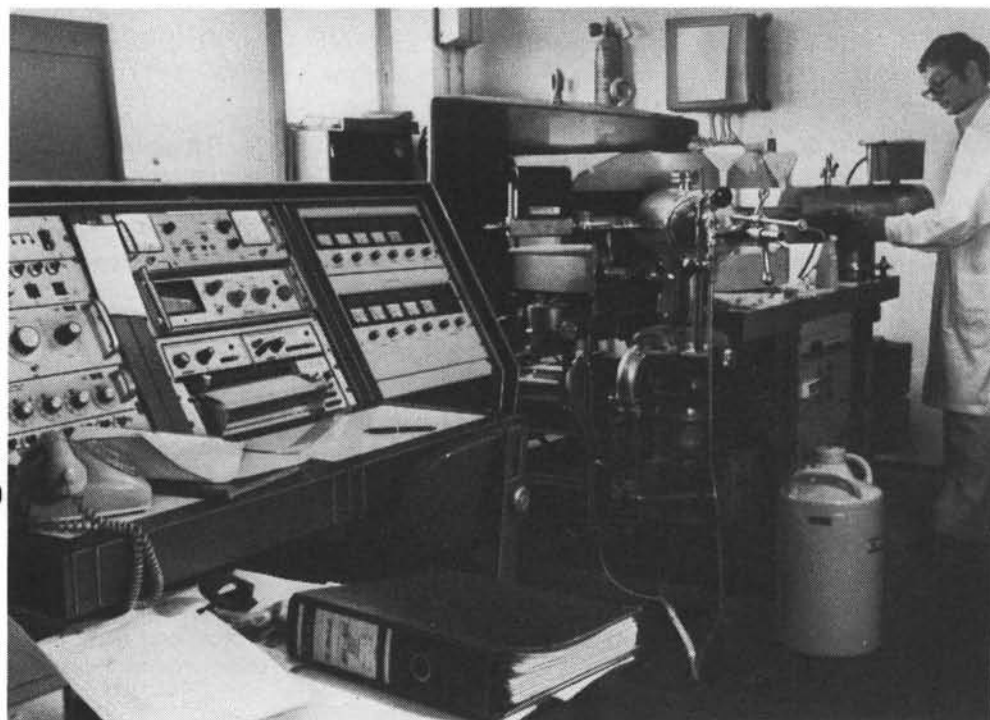
pequeñas para un análisis exacto utilizando las técnicas químicas estándar por vía húmeda descritas anteriormente; en consecuencia, se utilizan técnicas de trazadores para el análisis de dilución isotópica.

Una alícuota exactamente pesada de la muestra diluida se añade a una cantidad conocida de ^{233}U y de ^{242}Pu o de ^{244}Pu , ausentes prácticamente de la muestra. Las cantidades de los trazadores ^{233}U y ^{242}Pu o ^{244}Pu , denominados también semillas, se utilizan para equilibrar las cantidades de uranio y plutonio probablemente presentes en las alícuotas de la muestra diluida.

Para el análisis isotópico se obtiene otra alícuota que se deja sin semilla. Las operaciones de muestreo y dilución se realizan normalmente en la planta de reelaboración. Las semillas necesarias se preparan y se envían a la planta por el Laboratorio Analítico de Salvaguardias a petición de los inspectores del Organismo. Una vez en Seibersdorf, las alícuotas con y sin semilla son tratadas en campanas especiales de humos situadas detrás de un blindaje localizado de ladrillos de plomo. Se aíslan fracciones puras de uranio y de plutonio, libres de ^{241}Am y de productos de fisión, por intercambio aniónico en columnas de microcromatografía no reutilizables y se miden por espectrometría de masas.

OTRAS MEDICIONES POR ANALISIS QUIMICO

Como se ha dicho anteriormente, la espectrografía de emisión constituye nuestra técnica primaria de vigilancia para determinar las condiciones de un análisis exacto y una preparación mínima de la muestra. Permite simultáneamente la determinación semicuantitativa o



El espectrómetro de masas por ionización superficial de una sola etapa (tipo AVCO) exige el uso de muestras de 0,1 a 1 μg de plutonio o 1 a 10 μg de uranio.

cuantitativa de 10 a 30 elementos presentes en concentraciones comprendidas entre 0,01 y 0,1%. De interés es la presencia de elementos que requieren técnicas especiales de disolución o que interfieren con la medición final.

El mismo instrumento sirve para análisis de materiales que contienen uranio, torio y/o plutonio.

Si se observa la presencia de un elemento interferente en concentraciones comprendidas entre 0,5 y 1%, la espectrografía de emisión es posible que no dé resultados aptos para una corrección del análisis químico. En dicho caso deben utilizarse técnicas calorimétricas y electroquímicas.

ANÁLISIS ISOTÓPICO POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Desde noviembre de 1976 funcionan en el LAS dos espectrómetros especiales de masas de ionización de superficie. Cada uno de estos instrumentos sirve para el análisis isotópico del uranio, del torio y/o del plutonio y de otros elementos pesados, pero difieren básicamente entre sí por su diseño y características. El primero, de tipo más tradicional, es un instrumento de un solo imán con un dispositivo electrométrico de salida para lectura. Trabajan con muestras de 0,1 a 1 μg de plutonio o de 1 a 10 μg de uranio y permiten determinar la abundancia del 1% del ^{235}U con una precisión relativa del orden del 0,2%.

El segundo instrumento, especialmente diseñado para el Organismo por el Laboratorio Nacional de Oak Ridge (Estados Unidos de América), fue instalado en septiembre de 1976. Posee

dos imanes con un dispositivo de salida para lectura de recuento de impulsos. Es algo menos exacto que el primero: mide normalmente una abundancia del 1% del ^{235}U con una precisión relativa del 0,3 al 0,4%. En cambio, su sensibilidad es unas cien veces mayor a la precisión óptima se obtiene con muestras de solo 10 a 50 ng.

Esta característica indujo a R. Walker y colaboradores de Oak Ridge a proponer en 1974 un elegante método consistente en combinar la purificación y la carga de la muestra en una operación única. En la técnica tradicional, con ayuda de una pipeta se deposita una gota de 1 a 10 μl de una solución diluida de la muestra purificada en la superficie de un filamento de renio o de tántalo muy puros. El filamento se calienta eléctricamente para evaporar el líquido y a continuación se monta en la fuente iónica del espectrómetro. En la técnica de perlas de resina propuesta por el Laboratorio Nacional de Oak Ridge, de 10 a 20 perlas de resina de intercambio aniónico se sumergen toda la noche en una solución de ácido nítrico de 0,2 ml que contiene de 0,1 a 0,5 μg de plutonio.

Las perlas de resina absorben el uranio y el plutonio pero dejan el americio y los productos de fisión en la solución. Se ajusta la concentración del ácido a fin de que las perlas de resina absorban cantidades iguales de uranio y de plutonio, alrededor de 10 a 50 ng por perla. Se extrae de la solución una perla cargada y se deposita en un filamento de renio de forma navicular.

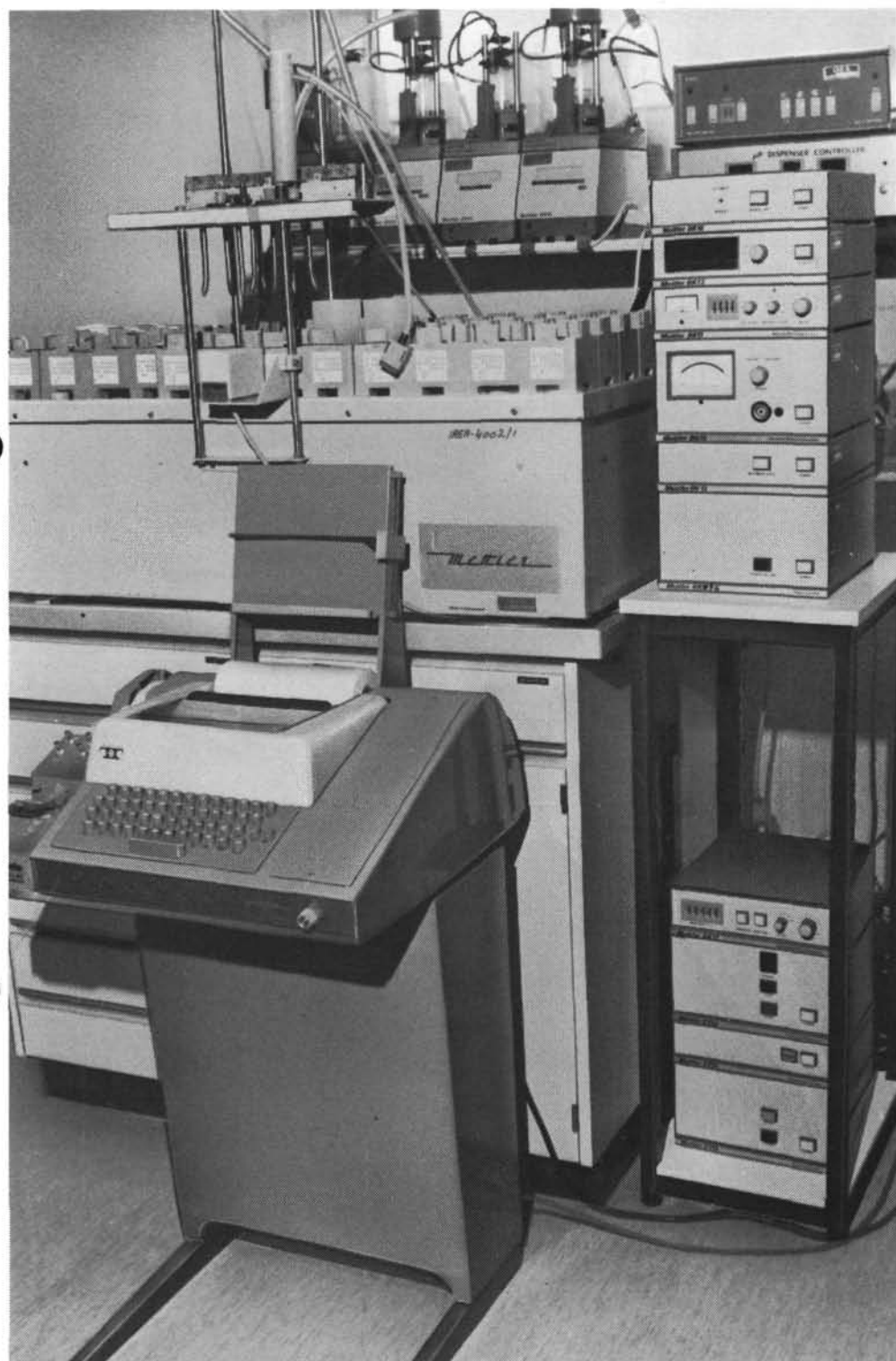
La técnica es extremadamente interesante para la aplicación de salvaguardias a soluciones de combustible irradiado ya que las perlas de resina pueden sumergirse en la muestra de la solución en la planta. Las perlas así cargadas, esencialmente libres de productos de fisión, pueden ser enviadas al LAS en contenedores de tipo A o incluso en contenedores industriales de tipo corriente.

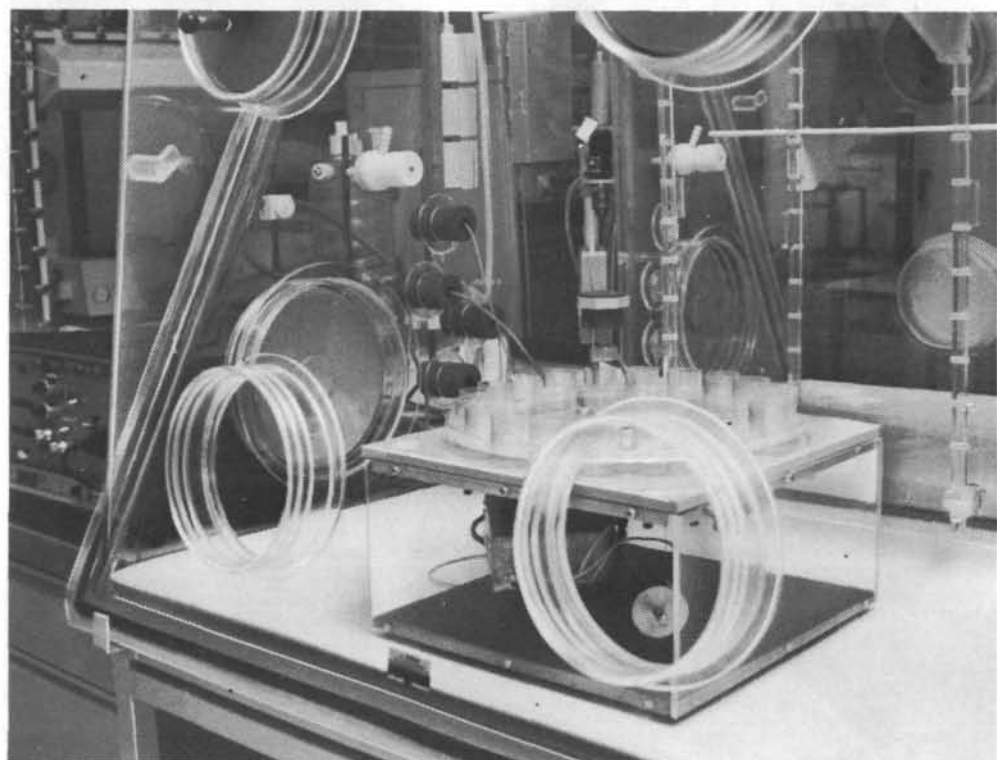
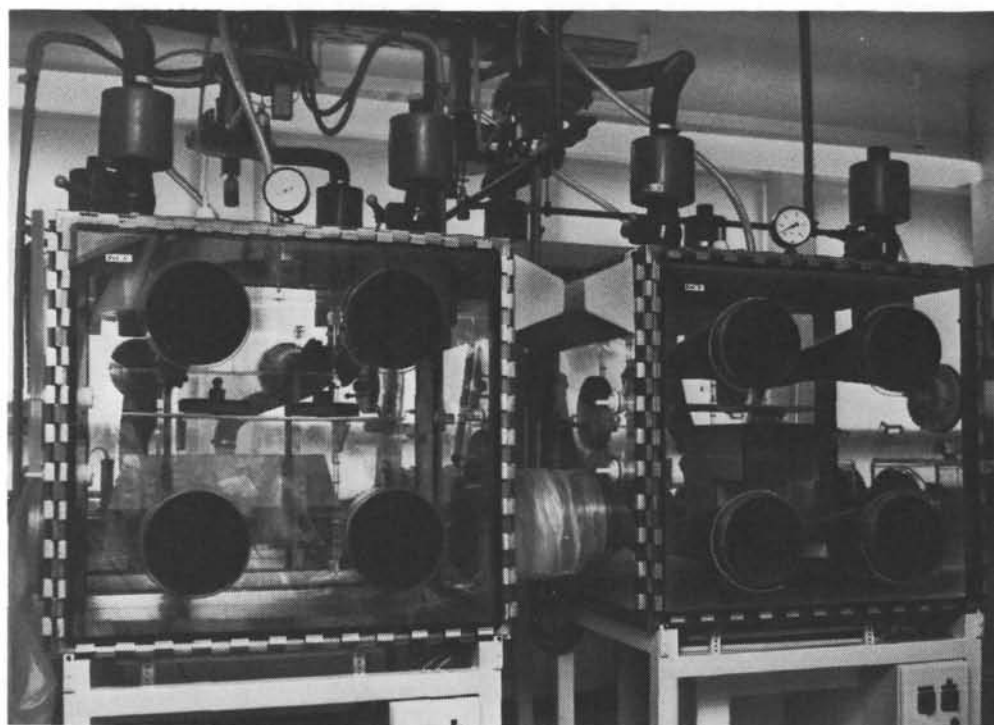
Otra característica notable del instrumento en tándem es su capacidad de medir la existencia de cantidades minúsculas de un isótopo secundario en presencia de un isótopo más importante vecino, por ejemplo, partes por millón de los isótopos ^{236}U y ^{234}U con respecto al isótopo ^{238}U . Estos datos son de interés para las técnicas de salvaguardias basadas en métodos de correlación isotópica.

RADIOMETRIA

El LAS está también equipado para la espectrometría gamma de alto poder resolutivo y de centelleo, mediciones de transmisión gamma y espectrometría alfa. Estas técnicas son ante todo complementarias de la espectrometría de masas. Las abundancias isotópicas del ^{235}U y del ^{239}Pu pueden medirse por espectrometría gamma, y la abundancia isotópica del ^{238}Pu puede verificarse por espectrometría alfa. Son también esenciales para caracterizar materiales de referencia destinados a técnicas de análisis no destructivo.

La espectrometría de alto poder resolutivo, por ejemplo, detecta eventualmente radioisótopos tales como el ^{212}Pb capaces de interferir con la medición no destructiva de la abundancia del ^{235}U . La espectrometría gamma se utiliza también para el ensayo rápido no destructivo de muestras obtenidas en inspecciones y para la corrección de anomalías. Las técnicas radiométricas son también fundamentales para el control de desechos radiactivos en el laboratorio.





PROCESO DE DATOS

Los espectrómetros de masas y los espectrómetros gamma están conectados a minicomputadoras que controlan el acopio de los datos procedentes de las mediciones y calculan los resultados. Todas las reducciones de datos se hacen progresivamente con ayuda de esas minicomputadoras. Otros instrumentos analíticos pueden suministrar también resultados de las mediciones para el proceso computadorizado directo, de modo que a la larga todos los resultados analíticos y sus informes se obtendrán sin ninguna transcripción manual. El empleo de minicomputadoras no solo facilita los procesos analíticos sino que también permite aplicar ensayos estadísticos de la calidad de los resultados analíticos. Poco queda realmente que añadir a las instalaciones del laboratorio analítico de salvaguardias para permitir una transmisión directa de sus resultados analíticos a la computadora más potente montada en la Sede del Organismo. La División de Tratamiento de Información sobre Salvaguardias hace allí una nueva evaluación. Los resultados obtenidos en los laboratorios de salvaguardias del Organismo se combinan con los resultados procedentes de la Red de Laboratorios Analíticos del Organismo (RLA) y son ensayados otra vez en el Programa de Control de la Calidad de la Red. El Laboratorio Analítico de Salvaguardias del Organismo participa también en varias campañas internacionales de intercomparación y en programas internacionales de garantía de calidad de los análisis.

▲ Parte de una de las cadenas de cajas de guantes para el análisis químico por vía húmeda de materiales de plutonio no irradiados.

◀ Coulómetro automático de corriente variable que, en una caja de guantes, se utiliza para la determinación corriente del plutonio.