

**TRABAJO DE FIN DE MÁSTER  
PROYECTO DE INVESTIGACIÓN  
MÓDULO DE QUÍMICA ANALÍTICA**

**ESTUDIO PARA LA CUALIFICACIÓN DE LA  
DETERMINACIÓN DE IMPUREZAS METÁLICAS  
EN MUESTRAS DE ZIRCALOY MEDIANTE  
ESPECTROMETRÍA DE ICP-MS**

**Autor: Julián Garrido Hernández**

**Tutor: Dra. Gema Paniagua González**

**Director: Dr. Ismael González Maza**

**FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS ANALÍTICAS**

**Junio 2021**

## Índice

<b>I. RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>II. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO .....</b>	<b>2</b>
<b>III. TRABAJO FIN DE MÁSTER .....</b>	<b>4</b>
<b>1. MUESTRA PROBLEMA: EL ZIRCALOY .....</b>	<b>4</b>
1.1 El zirconio.....	4
1.2 Aleaciones de zirconio: Zircaloy .....	5
1.3 Normativa aplicable al Zircaloy: composición y límites de impurezas .....	6
<b>2. FABRICACIÓN DE COMBUTIBLE NUCLEAR .....</b>	<b>9</b>
2.1 Proceso cerámico.....	9
2.2 Proceso mecánico.....	12
<b>3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE ..</b>	<b>13</b>
3.1 Fundamento teórico: Descripción del equipo.....	13
3.2 Descripción de los elementos a analizar.....	18
<b>4. OTROS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE IMPUREZAS EN ZIRCALOY .....</b>	<b>22</b>
4.1 Analizadores automáticos: técnicas de fusión .....	22
4.2 Espectrometría de absorción atómica .....	24
4.3 Espectrometría óptica con plasma acoplado inductivamente.....	24
4.4 Fluorescencia de rayos X .....	25
<b>IV. PROYECTO DE INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>27</b>
<b>1. REACTIVOS Y MATERIALES.....</b>	<b>27</b>
<b>2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>28</b>
2.1 Preparación de rectas de calibrado .....	28
2.2 Preparación de disolución de patrón interno.....	28
2.3 Preparación de muestras y patrones de Zircaloy.....	28
2.4 Puesta a punto del equipo .....	29

2.5 Verificación del ensayo y resultados.....	31
<b>3. ANÁLISIS PRELIMINARES .....</b>	<b>31</b>
3.1 Análisis con rectas de calibrado exentas de matriz de Zircaloy .....	32
3.2 Análisis de interferencias espectrales.....	35
3.3 Definición de las masas a utilizar.....	42
3.4 Análisis con rectas de calibrado con matriz de Zircaloy .....	44
3.5 Conclusiones de los análisis preliminares .....	47
<b>4. PARÁMETROS FINALES ÓPTIMOS DEL EQUIPO Y DEL ENSAYO .....</b>	<b>49</b>
4.1 Parámetros del ensayo.....	49
4.2 Parámetros del equipo .....	49
<b>5. PLAN DE CUALIFICACIÓN .....</b>	<b>50</b>
5.1 Intervalo de trabajo y linealidad del método propuesto .....	51
5.2 Límites de detección y cuantificación .....	51
5.3 Exactitud y precisión.....	52
5.4 Muestras de proceso .....	54
5.5 Incertidumbre .....	54
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>57</b>
6.1 Linealidad y rango .....	57
6.2 Límites de detección y cuantificación .....	58
6.3 Exactitud y precisión.....	59
6.4 Muestras de proceso .....	61
6.5 Incertidumbre .....	63
<b>V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>68</b>
<b>VI. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>70</b>

**Listado de siglas**

ICP-MS: Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (del inglés *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*).

ASTM: Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (del inglés *American Society of Testing Materials*).

PWR: Reactor de agua a presión (del inglés *Pressurized Water Reactor*).

BWR: Reactor de agua en ebullición (del inglés *Boiling Water Reactor*).

m/z: relación masa-carga.

TOF: analizador de masas de tiempo de vuelo (del inglés *Time Of Flight*).

Q: analizador de masas de cuadrupolo (del inglés *Quadrupole*).

cps: cuentas por segundo.

ppm: partes por millón.

SEM: multiplicador de electrones secundarios (del inglés *Secondary Electron Multiplier*).

VAR: Fusión de arco al vacío (del inglés *Vacuum Arc Remelting*).

LD: límite de detección.

LC: límite de cuantificación.

MCR: material certificado de referencia.

RSD: Desviación estándar relativa (del inglés *Relative Standard Deviation*).

IC: Índice de Compatibilidad.

PVI: Patrón de Verificación Interno.

P-OSA-VH: Procedimiento operacional servicios analíticos por vía húmeda.

P-OSA-ES: Procedimiento operacional servicios analíticos por espectrometría.

STD: Estándar, punto de calibrado (del inglés *standard*).

## I. RESUMEN

El Zircaloy es una aleación de zirconio utilizada normalmente en las vainas del combustible de reactores nucleares por sus excelentes propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión y su baja sección eficaz de absorción de neutrones. Debido a este uso, el Zircaloy que se utilice para este propósito debe cumplir unos estándares en cuanto a su composición y pureza. Para el aseguramiento del cumplimiento de dichos estándares se realiza el análisis de impurezas metálicas, así como el análisis de los elementos de aleación.

El análisis de impurezas también se emplea para verificar que no se produce contaminación en las soldaduras que se realizan entre la propia barra de combustible y el tapón de sellado. Dicha soldadura es una operación en la fabricación de barras de combustible nuclear, para su posterior montaje en el elemento combustible.

Para realizar dicho análisis de impurezas, se propone la cualificación de un método analítico multielemental mediante espectrometría de ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*). La validación del método analítico desarrollado se llevará a cabo para los siguientes elementos metálicos: B, Mg, Al, Ca, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Cd, Hf y W.

Existen diversos métodos para analizar impurezas metálicas en Zircaloy (espectrometría de absorción atómica, analizadores automáticos, etc.), pero en este trabajo se elige la cualificación mediante ICP-MS por ser un equipo robusto capaz de realizar análisis multielementales en un corto periodo de tiempo y con una preparación de la muestra sencilla.

## II. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

Todo el proceso que conforma la producción de energía eléctrica mediante fisión nuclear debe estar amparado por unos estrictos estándares de calidad. En lo que al proceso de fabricación de combustible nuclear se refiere, estos estándares se deben cumplir con unas especificaciones dadas tanto en los productos utilizados en la fabricación como en los propios productos fabricados.

El Zircaloy utilizado en las barras de combustible nuclear debe cumplir unas determinadas especificaciones, en cuanto a composición y concentración de impurezas metálicas se refiere, y las cuales se describen en la normativa aplicable a este tipo de material, cuya composición se basa en aleaciones del zirconio con diferentes metales.

Según lo expuesto anteriormente, el principal objetivo de este trabajo se centrará en el estudio de las posibles impurezas que pueden aparecer en Zircaloy y en el desarrollo y validación de un método analítico para el análisis multielemental de estas impurezas, en los rangos y con las incertidumbres adecuadas. De acuerdo con esto, se establecen los siguientes objetivos específicos para el **Trabajo Fin de Máster** y el **Proyecto de Investigación**:

1. Realizar una revisión bibliográfica en el que se dará a conocer el producto a analizar (Zircaloy) y sus especificaciones, así como sus aplicaciones, normativa, parámetros que debe cumplir para la fabricación de combustible nuclear, etc.
2. Describir el proceso de fabricación de combustible nuclear, del equipo y la técnica de análisis por ICP-MS, así como el método análisis que se ha de desarrollar para el análisis de impurezas metálicas en este tipo de producto. Así como, llevar a cabo un estudio sobre otras de las técnicas analíticas que se utilizan para determinar la composición e impurezas del Zircaloy.
3. Desarrollar un método de análisis multielemental basado en ICP-MS para la determinación de impurezas metálicas (B, Mg, Al, Ca, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Cd, Hf y W) en los diferentes productos comercializados de Zircaloy. Para ello se propone:
  - 3.1. Realizar una serie de estudios preliminares que permitan definir los parámetros del equipo y del ensayo para proceder con el plan de cualificación. Estos estudios previos, consistirán en una serie pruebas con diferentes rectas de calibrado y matrices, para definir qué tipo de recta y matriz utilizar, así como realizar ensayos de interferencias espectrales para identificar cuáles son las masas menos interferidas y, por tanto, mejor para realizar el análisis.

- 3.2. Desarrollar el plan de cualificación, para el cual se llevará a cabo el estudio de los siguientes parámetros analíticos:
- ✓ Cálculo de la linealidad y rango.
  - ✓ Cálculo de la precisión y exactitud del método.
  - ✓ Cálculo de los límites de detección.
  - ✓ Determinación de impurezas metálicas en muestras reales.
  - ✓ Cálculo de la incertidumbre.
4. Finalmente, evaluar la validez del método analítico propuesto para la determinación de impurezas metálicas en Zircaloy en las condiciones analíticas en las que se han desarrollado las diferentes pruebas del trabajo.

### III. TRABAJO FIN DE MÁSTER

#### 1. MUESTRA PROBLEMA: EL ZIRCALLOY

##### 1.1 El zirconio

El zirconio es un elemento de número atómico 40 y con un peso atómico de 91,22. Es un metal que se distribuye principalmente en minerales y posee un aspecto blanco plateado. No se trata de un elemento de aplicación directa, ya que contiene elementos como niobio, titanio o vanadio, sin embargo, se utiliza como elemento de aleación en aceros microaleados bajos en carbono (0,15%) (Kalavathi-Kumar, 2019).

El zirconio posee dos formas alotrópicas (Hume-Rothery, 1969):

- ✓  $\alpha$ : forma hexagonal compacta y estable hasta los 862 °C.
- ✓  $\beta$ : forma cúbica centrada en el cuerpo y estable entre los 862 °C y 1852 °C.

El estudio de la transición de la forma  $\alpha$  a  $\beta$  se desarrolla en el trabajo de Miller (1957).

El zirconio posee propiedades químicas similares a las del hafnio, pero, difieren en densidad, pesos atómicos y compuestos. Kirihara et al. (1991) propusieron uno de los métodos electrolíticos más notables para la separar el hafnio del zirconio y producir tetracloruro de zirconio de calidad nuclear.

La existencia de nitrógeno, oxígeno y carbono puede reducir su ductilidad, así como otras propiedades metálicas. Para eliminar la contaminación de estos elementos, se puede producir zirconio dúctil a partir de sus elementos. La existencia de dichos elementos también afecta a las propiedades de oxidación, ya que se observa que el zirconio y sus aleaciones con alta pureza revelan una mejor resistencia a la misma.

En cuanto a la corrosión, se sabe que pequeñas cantidades de aluminio y nitrógeno en el zirconio disminuyen la resistencia a la misma. Existen otros metales que también pueden disminuir la resistencia a la corrosión tales como Fe, Ni, Al, Mg, Cu, Zn y Co (Kalavathi-Kumar, 2019).

Si el zirconio se combina con vanadio y/o niobio es más eficaz, haciendo que aumente su tenacidad, ductilidad y resistencia.

El 70% del zirconio producido (en sus respectivas aleaciones) se utiliza como material estructural en centrales nucleares, el resto se utiliza en metalurgia y la industria química. Los principales usos del mismo son el revestimiento del combustible nuclear (barras de combustible) y distintos componentes estructurales del núcleo del reactor nuclear.

A día de hoy, este es el único material con propiedades físicas y nucleares únicas para la fisión efectiva del uranio y la sustitución del zirconio por otros tipos de materiales es técnica y económicamente imposible (Kalavathi-Kumar, 2019).

## 1.2 Aleaciones de zirconio: Zircaloy

Como se ha visto anteriormente, el zirconio por sí solo no tiene una aplicación directa, debido a su composición y posibles impurezas, por lo que es necesario aleaciones del mismo para sus distintas aplicaciones.

El Zircaloy es un producto comercial, que se basa en distintas aleaciones del zirconio con distintos metales, la composición de los distintos productos de Zircaloy que se van a analizar se verán en el siguiente apartado.

Se han mencionado varias aplicaciones de las aleaciones del zirconio, sin embargo, el presente trabajo se centrará en la fabricación de las barras de combustible nuclear (ver figura 1). Se trata de vainas en las que se alojan las pastillas de uranio enriquecido (desde 0,71% a 5% de U-235). Posteriormente estas barras se montan en el elemento combustible, que ya es la unidad final que irá al reactor nuclear.

Las propiedades mecánicas, sección eficaz, absorción de neutrones, resistencia a la corrosión y demás propiedades son muy importantes en el material a utilizar en todo el elemento y en concreto en las barras de combustible ya que soportarán las condiciones de fisión en el reactor nuclear.

Como se ha visto en las propiedades del zirconio, la composición del Zircaloy es muy importante ya que puede modificar propiedades como la resistencia a la corrosión, por ejemplo. Es por ello la importancia de que el material cumpla con una composición específica y unos límites máximos de impurezas metálicas permitidas en el producto.

La composición principal del Zircaloy es zirconio, además de metales traza minoritarios (alrededor del 2%) tales como estaño, hierro, cromo y níquel. Existen algunos tipos de Zircaloy que también incluyen niobio y oxígeno. Los demás metales que pueden encontrarse en el producto se consideran impurezas y deben cumplir unos límites máximos.

Existen diferentes aleaciones de zirconio, entre las que se encuentra el Zircaloy, que varían en su composición, son las siguientes (Wouters y Latu-romain, 2018):

- Zircaloy-2 y Zircaloy-4: se fabrican a partir de una matriz de  $\alpha$ -Zr con Sn en fase sólida y partículas intermetálicas  $\gamma$ -Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> con un diámetro típico de 0,1 a 1,0 mm, que dependen de las condiciones de fabricación.

- Zirlo: incluye dos tipos de precipitados: forma cúbica centrada en el cuerpo Zr–Nb y forma hexagonal compacta Zr–Nb–Fe.
- M5: se trata del zirconio con Nb, el cual se distribuye entre la solución sólida y las fases de  $Zr(Fe_x, Nb_{1-x})_2$ .

El presente trabajo se centrará en el Zircaloy-2 y Zircaloy-4, ya que es el utilizado para la fabricación de los combustibles nucleares y para el cual se quiere desarrollar el método analítico para la determinación de impurezas metálicas.

Este análisis, además de verificar que el producto cumple con las especificaciones, también tiene por objeto determinar si se produce alguna contaminación a la hora de realizar la soldadura del tapón de sellado en la barra una vez que se ha introducido el material nuclear en su interior (pastillas de uranio enriquecido).



*Fig. 1. Barras de combustible nuclear.*

### 1.3 Normativa aplicable al Zircaloy: composición y límites de impurezas

Las barras de combustible nuclear se fabrican de acuerdo a normativa internacional específica. Existen diversas normas aplicables a la fabricación, pero, la que se aplica en cuanto a las especificaciones químicas que debe cumplir el material es la siguiente norma ASTM (American Society of Testing Materials): B350/B350M “Zirconium and Zirconium Alloy Ingots for Nuclear Application”. Esta norma distingue 5 tipos de aleaciones de zirconio como se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1: Tipos de aleaciones de zirconio según Norma ASTM: B350/B350M "Zirconium and Zirconium Alloy Ingots for Nuclear Application".

Referencia	Designación	Elementos de composición
<b>R60001</b>	Zirconio sin aleación	Zr
<b>R60802</b>	Aleación Zirconio-Estaño (Zircaloy-2)	Zr, Sn, Fe, Cr, Ni
<b>R60804</b>	Aleación Zirconio-Estaño (Zircaloy-4)	Zr, Sn, Fe, Cr
<b>R60901</b>	Aleación Zirconio-Niobio (Zirlo)	Zr, Nb, O
<b>R60904</b>	Aleación Zirconio-Niobio (M5)	Zr, Nb

La principal diferencia entre las aleaciones estudiadas en el presente trabajo (Zircaloy-2 y Zircaloy-4) radica en que el Zircaloy-2 posee níquel en su composición y el Zircaloy-4 no.

En la siguiente tabla (Tabla 2), se muestran las especificaciones que deben cumplir los distintos tipos de producto según la norma ASTM B350/B350M.

Cabe destacar que los elementos que se cualificarán en el presente trabajo son algunos de los elementos que se encuentran como impurezas. Los elementos de aleación (Sn, Fe, Cr y Ni) se determinan mediante otra técnica analítica, espectrometría de absorción atómica. El Ni sí que se incluirá como elemento de impureza ya que el Zircaloy-4 no lo posee en su composición, por lo que (en ese caso) hay que considerarlo como una impureza.

Existen otras salvedades en cuanto a los elementos a determinar del grupo de impurezas metálicas ya que son difíciles o no se pueden determinar mediante ICP-MS. Estos elementos son: H, C y N, los cuales se determinan mediante analizadores automáticos monoelementales.

Otra salvedad es el uranio, ya que, aunque consta como elemento impureza en la especificación, en este caso no se determina por ser el elemento principal para el que se destina el producto.

El Si es un elemento difícil de determinar a bajas concentraciones mediante ICP-MS debido a las interferencias espectrales. En nuestro caso no se solicita su análisis debido a que no hay fuentes de este elemento en el proceso que puedan producir contaminación con silicio.

Tabla 2. Composición y contenido en impurezas máximas Zircalo-2 y Zircaloy-4.

ASTM B350/350M - R60802 - Zircaloy-2					ASTM B350/350M - R60804 - Zircaloy-4				
Composición					Composición				
Elemento	% Peso		ppm		Elemento	% Peso		ppm	
	Min	Max	Min	Max		Min	Max	Min	Max
Sn	1,2	1,7	12000	17000	Sn	1,2	1,7	12000	17000
Fe	0,07	0,2	700	2000	Fe	0,18	0,24	1800	2400
Cr	0,05	0,15	500	1500	Cr	0,07	0,13	700	1300
Ni	0,03	0,08	300	800	Ni	-	-	-	-
Nb	-	-	-	-	Nb	-	-	-	-
Fe + Cr + Ni	0,18	0,38	1800	3800	Fe + Cr + Ni	-	-	-	-
Fe + Cr	-	-	-	-	Fe + Cr	0,28	0,37	2800	3700
Impurezas máximas					Impurezas máximas				
Elemento	% Peso		ppm		Elemento	% Peso		ppm	
Al	0,0075		75		Al	0,0075		75	
B	0,00005		0,5		B	0,00005		0,5	
Cd	0,00005		0,5		Cd	0,00005		0,5	
Ca	0,0030		30		Ca	0,0030		30	
C	0,027		270		C	0,027		270	
Co	0,0020		20		Co	0,0020		20	
Cu	0,0050		50		Cu	0,0050		50	
Hf	0,010		100		Hf	0,010		100	
H	0,0025		25		H	0,0025		25	
Mg	0,0020		20		Mg	0,0020		20	
Mn	0,0050		50		Mn	0,0050		50	
Mo	0,0050		50		Mo	0,0050		50	
Ni	-		-		Ni	0,0070		70	
Nb	0,0100		100		Nb	0,0100		100	
N	0,0080		80		N	0,0080		80	
Si	0,0120		120		Si	0,012		120	
W	0,010		100		W	0,010		100	
Ti	0,0050		50		Ti	0,0050		50	
U	0,00035		3,5		U	0,00035		3,5	

El método analítico a desarrollar debe ser capaz de detectar impurezas metálicas en matriz de Zircaloy en el rango establecido para verificar que no existe una concentración mayor que la que se especifica en la Tabla 2, para cada elemento y tipo de producto.

En cuanto a la composición, como se ha mencionado anteriormente ya existe un método analítico para verificar que los elementos de composición se encuentran entre los rangos que indica también la Tabla 2.

## 2. FABRICACIÓN DE COMBUTIBLE NUCLEAR

El principal uso del Zircaloy, y para el que se desarrolla la técnica analítica del presente trabajo, es el de la fabricación de barras en las que se alojan las pastillas de uranio enriquecido para la posterior construcción del elemento combustible. A continuación, se describe de manera resumida el proceso de fabricación del combustible nuclear (Procedimiento Fabricación General ENUSA).

La fabricación de elementos combustibles consta de dos procesos diferenciados y secuenciales:

- Proceso cerámico: partiendo de polvo de dióxido de uranio enriquecido se fabrican las pastillas, las cuales se introducen en tubos de Zircaloy. Una vez cargados, presurizados y sellados pasan a ser barras de combustible.
- Proceso mecánico: las barras combustibles se montan en el esqueleto conformando el elemento combustible.

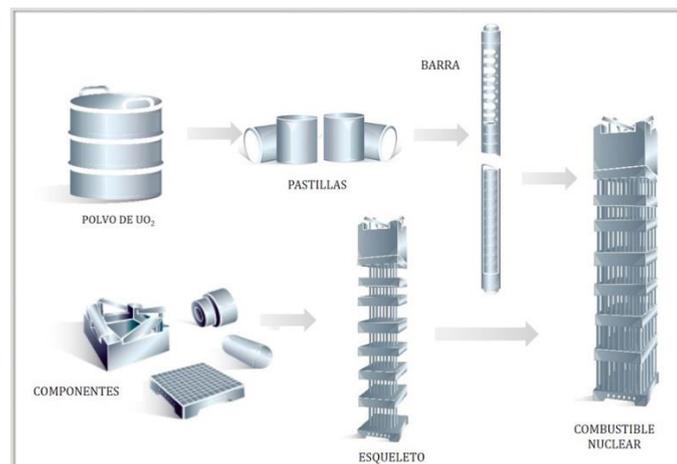


Fig. 2. Esquema de la fabricación de combustible nuclear. Fuente: ENUSA.

Existen varios tipos de combustibles, los más comunes son los siguientes:

- PWR (Pressurized Water Reactor): reactor de agua a presión.
- BWR (Boiling Water Reactor): reactor de agua en ebullición.

En España, estos elementos combustibles se fabrican en Juzbado (Salamanca), en la fábrica de elementos combustibles de ENUSA.

### 2.1 Proceso cerámico

El proceso comienza con la recepción de dióxido de uranio (UO<sub>2</sub>) enriquecido en forma de polvo. Se denomina uranio enriquecido a aquel cuyo isótopo U-235 tiene una abundancia superior a la del uranio natural (> 0,71%). El uranio utilizado para la fabricación de combustible

puede tener enriquecimientos en U-235 que van del 0,71% al 5% como máximo. Que no sobrepase este enriquecimiento es uno de los factores que se controlan para mantener el uranio en estado subcrítico, esto es, que no se produzca fisión del U-235 (Procedimiento Fabricación General ENUSA).

Una vez que se tiene el polvo de  $UO_2$ , el siguiente paso es el mezclado, consiste en la creación de una mezcla uniforme. Se mezclan:

- Polvo de dióxido de uranio virgen de un enriquecimiento dado.
- Material limpio reciclado en forma de  $U_3O_8$  (del mismo enriquecimiento que el polvo virgen).
- Formador de poros.

Otro producto que se puede añadir a la mezcla, si el proceso de fabricación así lo requiere, es óxido de gadolinio ( $Gd_2O_3$ ), el cual se añade en un porcentaje entre 2 y 10% y que actúa como veneno neutrónico combustible.

El siguiente paso es el preensado, que consiste en formar una primera pastilla en verde, la cual posteriormente se tamiza y se obtiene un polvo granulado que posee unas características de fluidez apropiadas para el siguiente proceso. Este polvo granulado se mezcla con un lubricante en un homogeneizador, que favorece el prensado y sirve de lubricación en la prensa, en la cual se forma la pastilla final.

El siguiente paso es sinterizar las pastillas, para ello se introducen en un horno a altas temperaturas ( $1800^{\circ}C$ ) en atmósfera reductora, conseguida mediante un flujo de hidrógeno. Este paso aporta una mayor solidez y dureza de la estructura obteniendo pastillas cerámicas con la apropiada densidad e integridad para su uso en el reactor nuclear.



*Fig. 3. Pastillas de  $UO_2$ . Fuente: ENUSA.*

Una vez obtenidas las pastillas sinterizadas, el siguiente paso es el rectificado en el que se reduce el diámetro para ajustarlo a los valores de la especificación. Esto se debe a que el combustible nuclear para un reactor se diseña con un diámetro dado, ya que permite una separación determinada entre la pared interior de la barra y la pastilla de acuerdo al diseño.

Las pastillas pasan por una etapa previa antes de ser introducidas en la barra, esta etapa es la de la medida con láser y examen superficial con sistemas robotizados de inspección visual artificial con cámaras de alta definición. Las pastillas que no cumplen los estándares de calidad se identifican y se eliminan.

Las pastillas que se eliminan en cualquier etapa se oxidan y son recuperadas como  $U_3O_8$  que se introduce de nuevo en el proceso, en las etapas de mezclado.

Todo el proceso asociado a la fabricación lleva un control de calidad que consiste en distintas inspecciones y análisis de laboratorio del material en todas las etapas de fabricación. Algunos de los análisis de laboratorio que se realizan sobre el uranio son: análisis de H, N y C, impurezas metálicas, porcentaje isotópico de U-235, porcentaje de  $Gd_2O_3$ , halógenos, porcentaje de uranio, entre otros. Todos estos análisis deben cumplir unos límites establecidos en diferentes especificaciones para cumplir con los estándares de calidad según los planes de fabricación. En la siguiente figura, Figura 4, se muestra un esquema general del proceso de fabricación cerámico.

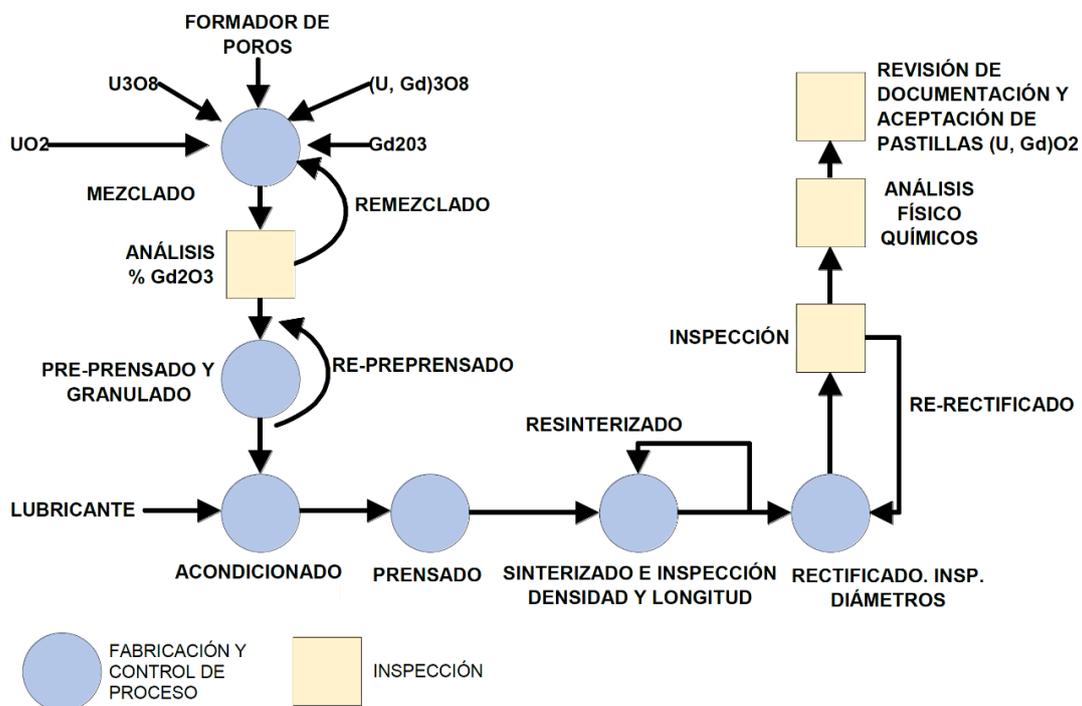


Fig. 4. Esquema del proceso de fabricación cerámico de elementos combustibles (Plan de Fabricación e Inspección, ENUSA).

## 2.2 Proceso mecánico

El proceso mecánico comienza por la fabricación de las barras de combustible, para ello, se parte de los tubos de Zircaloy a lo que se les ha soldado por un extremo el tapón inferior (también de Zircaloy) y se procede a introducir las pastillas fabricadas en el proceso cerámico en el interior de la barra (Procedimiento Fabricación General ENUSA).

Una vez que las pastillas se encuentran en la barra, se coloca un muelle en el interior de esta, el segundo tapón y, después de realizar vacío y presurizar con un gas inerte (helio), se suelda el tapón. En esta etapa se puede producir contaminación en la soldadura por lo que se hace necesario el análisis de impurezas metálicas en Zircaloy, objetivo del presente trabajo.

Una vez que la barra está terminada se somete a una serie de controles de calidad mediante ensayos no destructivos tales como radiografía de rayos x, ultrasonidos, corrientes inducidas, fugas de helio, etc. Las barras combustibles deben cumplir con los estándares de calidad fijados en las especificaciones de fabricación.

El siguiente paso es la fabricación del esqueleto, se trata de una estructura formada por barras, cabezales y rejillas. La función de esta estructura es la de servir de soporte para las barras combustibles. El montaje final dependerá del tipo de elemento combustible que se fabrique (PWR o BWR), pero de manera general, consiste en la inserción de las barras de combustible en el esqueleto.

La estructura final es la que se denomina elemento combustible (Figura 5) que, tras su lavado (en algunos diseños) y diversas inspecciones, son embalados en contenedores homologados para su transporte a la central nuclear (Procedimiento Fabricación General ENUSA).



Fig. 5. Elemento combustible. Fuente: ENUSA.

### 3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE

#### 3.1 Fundamento teórico: Descripción del equipo

Houk et al. (1980) introdujeron la tecnología de ICP-MS en la Ciencia Analítica, utilizando el acoplamiento de una fuente de plasma a presión atmosférica con un espectrómetro de masas basado en un cuadrupolo. El desarrollo del plasma de acoplamiento inductivo fue desarrollado por Greenfield et al. en 1963, se utilizó inicialmente como fuente de excitación en espectrometría óptica y, posteriormente, en espectrometría de masas.

Este equipo posee unos excelentes límites de detección además de ser capaz de realizar análisis multielementales, por lo que es la técnica más utilizada en análisis inorgánicos a concentraciones en el rango de traza o ultratrazas (Nageswara et al., 2007). También se pueden realizar análisis isotópicos con precisión.

En el mercado existen diferentes tipos de ICP-MS: de alta resolución con sector magnético, con celda de colisión, etc. También pueden combinarse con otros tipos de técnica como cromatógrafos, HPLC o ablación láser.

En el caso concreto del presente trabajo, en la parte del Proyecto de Investigación, se ha utilizado un espectrómetro ICP-MS equipado con celda de colisión para la eliminación de interferencias. En la Figura 7 se puede ver un esquema del mismo. A continuación, se explicarán las partes y etapas en el análisis con un equipo de ICP-MS.

- **Introducción de la muestra**

La introducción de la muestra se realiza a través de un capilar para llevar la muestra líquida hasta un nebulizador, en el cual, con ayuda del gas argón la muestra pasa a ser un aerosol que pasa a la cámara de nebulización. Finalmente, la muestra nebulizada pasa al plasma (Manual ICP-MS Agilent series 7500ce).

- **Funcionamiento del plasma**

Para generar la fuente de plasma (ICP) se utiliza una antorcha de cuarzo que consta de tres canales concéntricos, esta antorcha se rodea con una bobina refrigerada por agua y conectada a un generador de radiofrecuencia.

El material de la antorcha puede ser enteramente de cuarzo o, como es en el caso de este trabajo, utilizar una de platino para soportar el ataque de ácidos fuertes (ácido fluorhídrico).

La bobina que rodea la antorcha está constituida por una espiral de 3 a 4 vueltas, en la que se genera un campo magnético debido a la corriente de radiofrecuencias mencionada anteriormente, se genera una potencia de 750-1500 W.

El gas que se utiliza para generar el plasma es argón y fluye a través de la antorcha como se indica a continuación: por el canal interno de 2 mm de diámetro aproximadamente fluye el gas de nebulización a 1L/min, este es el gas que transporta la muestra nebulizada. Por el canal intermedio (14 mm de diámetro) fluye argón auxiliar que ayuda a confinar el plasma y, finalmente, por el canal exterior (18 mm de diámetro) fluye el argón a 15L/min para la alimentación del plasma. El argón pasa por los canales externos de forma tangencial y por el interno de forma laminar.

El plasma se inicia al aplicar una chispa de alto voltaje que hace que se introduzcan electrones al flujo de argón que fluye por el canal externo, consiguiéndose así una excitación inicial. Al aplicar radiofrecuencias, los electrones se aceleran en el campo magnético inducido y los átomos neutros de argón colisionan ionizándose. Los iones y los electrones que se forman continúan colisionando, lo que hace que se mantenga el plasma mientras se mantenga el campo de radiofrecuencias. El número de colisiones va aumentando, por lo que se siguen ionizando tanto los átomos de argón como los de la muestra. Finalmente, se llega a un equilibrio entre electrones, los átomos libres y los iones, dependiendo del campo aplicado y los parámetros del gas (Houk et al., 1980).

- **Interfase de extracción**

El cometido de esta fase es la de extraer una porción representativa de los iones del plasma y transferirla a las regiones de alto vacío donde se encuentran las lentes iónicas, la celda de colisión con el octopolo (alimentada con helio para eliminar interferencias), el cuadrupolo que separa las masas y el detector (Greenfield et al., 1963).

Esta interfase está constituida por los conos de extracción y las lentes iónicas. El primer cono que se encuentra después de la antorcha recibe el nombre de "sampler" (0,8-1,2 mm de diámetro interno), su cometido es el de reducir la presión desde la presión atmosférica que existe en la región del plasma (760 torr) a unos 2 torr, lo que provoca una expansión adiabática que preserva la composición iónica del plasma y enfría el gas. El segundo cono es el "skimmer" (0,5 mm de diámetro interno) tiene la función de separador y da paso a la región de alto vacío (Nageswara et al., 2007).

Existen tres regiones con diferentes vacíos: la zona del plasma se encuentra a presión atmosférica, la zona de la interfase hay bajo vacío, mientras que, en la zona de la celda de colisión, el cuadrupolo separador de masa y el analizador se encuentran a altos vacíos.

Después del "skimmer" se encuentran las lentes iónicas, cuya función es la de extraer, enfocar y desechar partículas indeseadas. Son placas electrostáticas que se sitúan entre el "skimmer" y la celda de colisión, en ellas se aplica una serie de voltajes que hacen que los iones positivos

sean atraídos y puedan ser manipulados en la trayectoria requerida (Manual ICP-MS Agilent series 7500ce).

#### ▪ **Analizador de masas**

El analizador de masas es la parte previa al detector, en la que se separan los iones en función de su relación masa-carga ( $m/z$ ). Los analizadores de masas vienen determinados por el rango y la resolución de masas que pueden alcanzar.

Existen distintos tipos de analizadores de masas con distintos procedimientos para la discriminación de iones. Dependiendo del tipo que sea, pueden actuar de dos formas (Houk et al., 1980):

- Actuando como filtro, esto es, permitiendo que sólo los iones con cierta relación  $m/z$  alcancen el detector (analizadores secuenciales).
- Discriminando los iones en función de los tiempos que tardan en llegar al detector.

Los diferentes tipos de analizadores que se pueden encontrar son: de Sector Magnético, de Tiempo de vuelo (TOF) y de Cuadrupolo (Q).

Para este trabajo se utiliza un analizador de masas de cuadrupolo. Este analizador consiste en cuatro barras hiperbólicas paralelas que actúan como electrodos y que se colocan alrededor de eje  $z$  (Figura 6a). Los iones procedentes de la interfase, previo paso por la celda de colisión, se aceleran hacia esta región, aplicando un potencial de 10-20 V. Las barras hiperbólicas están conectadas dos a dos de manera no consecutiva, por tanto, los pares de barras opuestas están eléctricamente en contacto, a uno de estos pares se le aplica un voltaje positivo con una componente de corriente continua más una componente de radiofrecuencia ( $U+V\cos\omega t$ ), mientras que al otro par se le aplica el mismo voltaje total pero negativo ( $-U+V\cos\omega t$ ) (Figura 6b). Por tanto, se genera un campo eléctrico oscilante que hace que los iones que alcanzan esta región sigan una trayectoria helicoidal oscilando en las direcciones  $x$  e  $y$ . Según los valores que se fijan (automáticamente) de  $U$ ,  $V$  y  $\omega$ , tan solo habrá ciertas trayectorias de un rango dado de masas que serán estables y, por tanto, transmitidas al cuadrupolo. El resto de los iones se saldrán del cuadrupolo o serán eliminados al colisionar con el mismo (Figura 6c) (Deng et al., 2019).

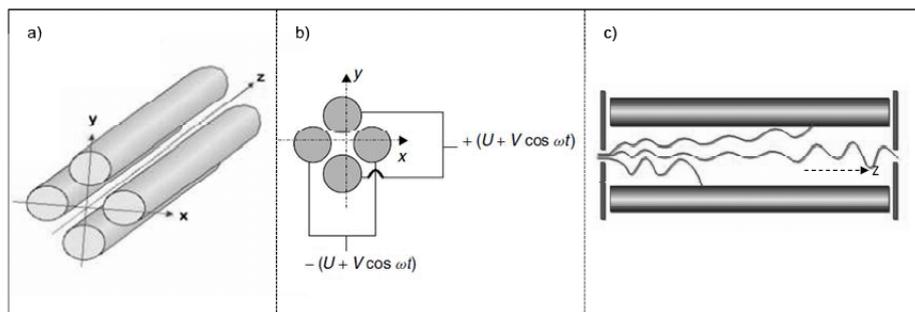


Fig. 6. a) Disposición de los cuatro electrodos; b) Aplicación del voltaje a los diferentes electrodos; c) trayectorias de los diferentes iones en el cuadrupolo.

El analizador de masas cuadrupolo es un analizador secuencial, por tanto, variando los potenciales aplicados a las barras hiperbólicas, es posible hacer un barrido de todas las masas generando un espectro de masas. Este tipo de espectros se utilizan para determinaciones semicuantitativas a modo de screening (Deng et al., 2019).

Las principales ventajas de este tipo de analizador respecto a los otros mencionado anteriormente es su pequeño tamaño y su bajo coste. Su sensibilidad varía dependiendo del equipo, pero suele ser del orden de 1000 cps/ppm. Una desventaja sobre los otros es que genera unos fondos más altos, pero no suele ser una limitación importante (Nageswara et al., 2007).

Otra ventaja de estos tipos de analizadores es que pueden contar con una celda de colisión como es el caso del espectrómetro que se emplea en este trabajo. La celda de colisión es una cámara equipada con un octopolo y conjuntamente con un flujo de helio u otro gas, se utiliza para eliminar interferencias poliatómicas por colisión.

#### ▪ **Detector**

El detector es la parte final del equipo donde se cuantifica la señal de los iones que han sido separados en el analizador de masas, transformándolos en señales eléctricas. La amplitud de la señal eléctrica que se genere está relacionada con el número de iones que alcancen el detector (Manual ICP-MS Agilent series 7500ce).

Existen distintos tipos de detectores, el que lleva equipado el espectrómetro utilizado es un detector SEM. Este detector se denomina multiplicador de electrones de dínodos discretos, consiste en una sucesión de dínodos discretos sometidos a potenciales crecientes positivos. Un dínodo es el nombre que reciben cada uno de los electrodos de un tubo fotomultiplicador. Funciona de la siguiente manera: los iones que alcanzan el detector chocan con el primer dínodo, generándose un alto número de electrones secundarios, los cuales son atraídos por el potencial más positivo del segundo dínodo. Se trata de un proceso de multiplicación que se

repite sucesivamente hasta obtener una ampliación de la señal del orden de  $10^6$  a  $10^8$  electrones por cada ion incidente (Deng et al., 2019).

El detector puede funcionar de dos formas:

- Modo digital: para pequeñas intensidades de haces de iones (aproximadamente  $10^6$  iones por segundo).
- Modo analógico: para intensidades mayores de  $10^6$  iones por segundo. La corriente del detector se convierte en un pulso de potencial que posteriormente es convertido en un valor numérico por integración.

Para que un detector sea adecuado, lo que interesa es que la respuesta sea instantánea, para ello, la anchura de cada impulso de salida debe ser de unos nanosegundos y sin retraso en modo digital.

La principal desventaja de este tipo de detectores es que su eficiencia no es del 100%, ya que existe una previa optimización del potencial que se debe aplicar. También presentan un deterioro considerable con el tiempo, por lo que hay que optimizar periódicamente.

A continuación, se presenta un esquema del espectrómetro utilizado para el presente trabajo. ICP-MS de Agilent Technologies, modelo 7500ce (ver Figuras 7 y 8).



*Fig. 7. Equipo ICP-MS Agilent 7500ce. Fuente: Agilent Technologies.*

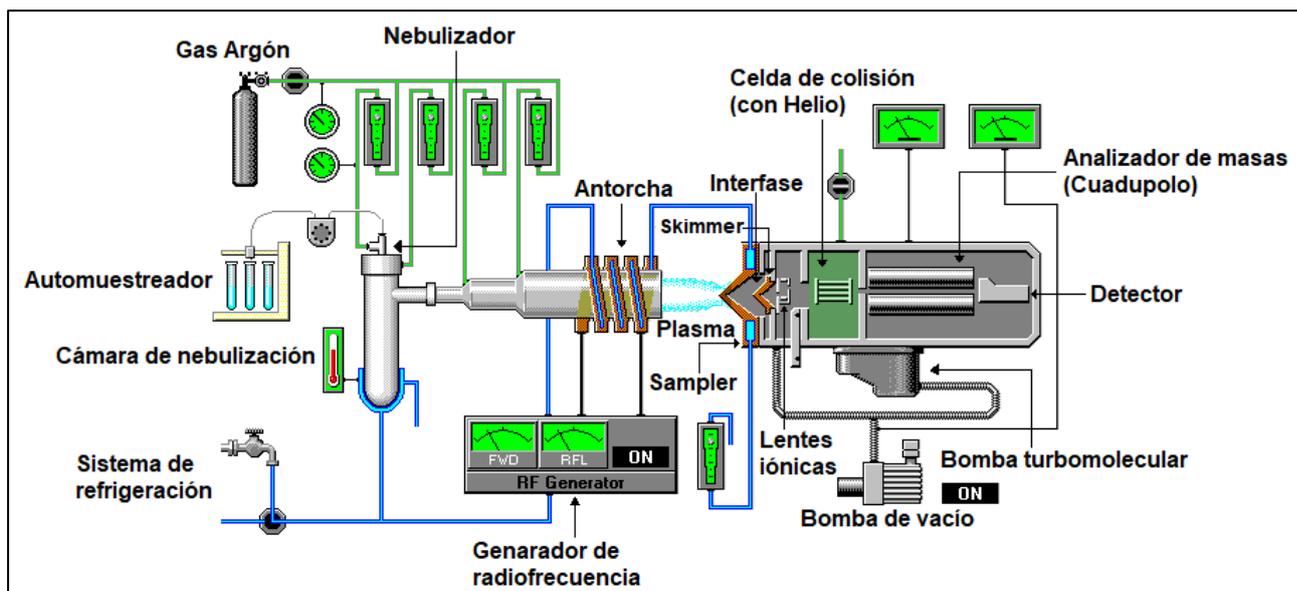


Fig. 8. Esquema de las partes del equipo ICP-MS 7500ce utilizado.

### 3.2 Descripción de los elementos a analizar

Como se describe en el punto 2.3, no todos los elementos que constan en la ASTM B350/B350M se pueden analizar por la técnica de ICP-MS o existen salvedades respecto a ellos, por lo que los elementos cuyo análisis se va a cualificar en este trabajo son: Al, B, Cd, Ca, Co, Cu, Hf, Mg, Mn, Mo, Ni, Nb, W y Ti. Además, se utilizará Rh como patrón interno.

A continuación, se enumeran todos los elementos a analizar con una descripción sobre su naturaleza, su estabilidad en distintos disolventes, así como su comportamiento en el plasma y sus posibles problemas para su análisis. En estas descripciones se incluye información teórica acerca de las interferencias espectrales que se pueden dar entre los elementos, pero se trata solo de información teórica, se desarrollará un análisis de interferencias espectrales en la parte correspondiente al Proyecto de Investigación.

- Aluminio:** es un elemento muy común en la naturaleza, por lo que la contaminación con el mismo puede ser un problema. Este metal es soluble en disoluciones calientes de HCl y NaOH. En disolución es estable en HNO<sub>3</sub> diluido y puede ser almacenado en viales de plástico o vidrio. El aluminio se ioniza sobre el 95% en el plasma de Argón y al ser un elemento monoisotópico, se puede utilizar como patrón interno. Existen pocas interferencias que puedan afectar al aluminio, aunque un alto nivel de Mg puede provocar una interferencia de Magnesio-Hidrógeno (MgH - masa 26) (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase).

- **Boro:** se trata de un elemento raro en la naturaleza, es ligeramente tóxico y muy volátil, lo que ocasiona que pueda perderse en algunos procedimientos de preparación de muestras. Es posible su disolución en  $\text{HNO}_3$  concentrado, pero es más estable en forma de ácido bórico o como borato. Es más estable en agua con trazas de HF, pero también puede almacenarse en  $\text{HNO}_3$  al 2% durante unos días. El B sólo se ioniza un 60% en el plasma por lo que se obtienen señales más bajas. El efecto memoria que puede producir en el equipo puede llegar a ser grave ya que es difícil eliminarlo del sistema de introducción de muestras, lo que dificulta la detección de niveles traza. Hay que tener especial precaución si se usa vidrio de borosilicato en alguno de los componentes del equipo ya que aumentará los niveles de fondo (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase).
- **Cadmio:** también se trata de un elemento poco común en la naturaleza, tóxico, cancerígeno y teratogénico, por lo que debe manipularse con precaución. Es soluble en ácidos y estable en  $\text{HNO}_3$  diluido. Se puede almacenar tanto en envases de vidrio como de plástico. En el plasma se ioniza alrededor de un 85%. Si existen altas concentraciones de Mo, todos los isótopos excepto el Cd-106 podrían estar sujetos a interferencias provocadas por Molibdeno-Oxígeno (MoO). Además, el espectro de interferencia de MoO es muy similar al espectro isotópico de Cd (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase).
- **Calcio:** se trata de un elemento muy común en la naturaleza. Es estable en soluciones ligeramente ácidas y se puede almacenar tanto en recipientes de plástico como de vidrio. El calcio forma isótopos 2+, pero generalmente no coincide con ningún isótopo de interés. En cuanto a los isótopos del calcio, el Ca-40 no puede utilizarse para su cuantificación debido a que coincide con el isótopo Ar-40. El siguiente isótopo más abundante es el Ca-44 (2%), aunque está sujeto a interferencia por los iones de  $\text{CO}_2$  en el plasma, lo que degrada su límite de detección. Es un elemento difícil de determinar a niveles traza ya que tiene 6 isótopos que pueden combinarse con O, H y Ar y provocar interferencia en elementos como As, Co, Cu, Fe, Ge, Ni, Sc, Se, Sr y Ti (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase).
- **Cobalto:** es un elemento poco común en la naturaleza. Es soluble tanto en ácidos diluidos como concentrados. Es estable en  $\text{HNO}_3$  diluido y puede almacenarse en envases de vidrio o de plástico. El Co se ioniza en más de un 90% en el plasma. Se trata de un elemento monoisotópico y relativamente exento de interferencias, por lo que puede ser una buena opción como patrón interno para elementos de transición (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase).
- **Cobre:** no es muy común en la naturaleza. Se disuelve fácilmente en  $\text{HNO}_3$  concentrado y estable en  $\text{HNO}_3$  diluido, puede almacenarse tanto en recipientes de vidrio como de

plástico. El Cu se ioniza alrededor de un 90% en el plasma. Algunos isotopos del Cu pueden sufrir interferencias de elementos como el Ca o el Ti, por ejemplo, el Cu-63 está particularmente sujeto a interferencias de especies de Sodio-Argón (NaAr) y P, por lo que se debe tener especial precaución al analizar soluciones salinas, así como otras muestras que contengan altos niveles de Na. En muchos espectrómetros los conos de entrada de muestra (Sampler) pueden ser de Cu, por lo que si se va a determinar niveles traza, habría que usar conos de Pt o Ni (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase).

- **Hafnio:** no es un elemento muy común en la naturaleza. No se disuelve fácilmente en ácidos, a excepción del HF y álcalis. Una vez disuelto, es estable en una matriz de HCl diluido y debe almacenarse en un recipiente de plástico. El Hf se ioniza casi al 100% en el plasma. Posee una alta presión de vapor, lo que ocasiona que tenga efecto memoria en el equipo, por lo que se requieren largos tiempos de lavado. Se recomienda que los patrones de calibrado y las muestras se mantengan en concentraciones lo más bajas posibles (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase).
- **Magnesio:** es un elemento muy común en la naturaleza (por lo que hay que poner especial atención a la contaminación con el mismo), reacciona en agua caliente y puede arder en atmósfera de aire. El Mg es estable en disoluciones ligeramente ácidas. Es posible almacenarlo en recipientes de plástico o de vidrio, pero se recomienda envases de plástico. Se ioniza por encima del 95% en el plasma. En cuanto a interferencias, los iones de  $Ti^{2+}$  pueden interferir si se van a determinar trazas de Mg. Además, la presencia de compuestos de C puede provocar interferencias debido al propio C o al CO (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase).
- **Manganeso:** elemento poco común en la naturaleza. Se disuelve fácilmente en ácidos diluidos y es estable en  $HNO_3$  diluido, sin embargo, debido a su alta solubilidad se debe tener en cuenta la pureza del ácido para realizar análisis de ultratrazas. Se puede almacenar en recipientes de vidrio o de plástico. Se ioniza por encima del 90% en el plasma. Es un elemento monoisotópico por lo que podría utilizarse como patrón interno. Si la muestra problema posee un alto nivel de K, podría interferir con la especie Potasio-Oxígeno (KO) (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase).
- **Molibdeno:** no es un elemento común en la naturaleza. Es estable en soluciones con trazas de HF, por lo que debe almacenarse en recipientes de plástico. El Mo se ioniza por encima del 95% en el plasma. El espectro isotópico que presenta la especie MoO se puede confundir con el espectro isotópico del Cd debido a su similitud. Algunos de los isotopos del Cd pueden estar sujetos a interferencias de la especie Zirconio-Hidrógeno (ZrH), esto es importante en matrices que posean una alta concentración de zirconio, como

es el caso del Zircaloy, muestra problema en este trabajo (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase).

- **Níquel:** no es muy común en la naturaleza. Se trata de un metal soluble en la mayoría de ácidos excepto en el  $\text{HNO}_3$  concentrado, sin embargo, una vez en disolución es estable en  $\text{HNO}_3$  diluido y puede almacenarse en recipientes de vidrio o de plástico. Se ioniza por encima del 90% en el plasma. Es preferible para su análisis utilizar el isótopo Ni-60 ya que su isótopo principal (Ni-58) sufre interferencias tanto por el Fe como por la especie Argón-Oxígeno (ArO). Además, la presencia de Ca (muy común en la naturaleza) también puede provocar interferencias debido a la especie Calcio-Oxígeno (CaO) (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase).
- **Niobio:** es un elemento muy poco común en la naturaleza. Se puede disolver utilizando ácidos concentrados calientes, es estable en disoluciones de HF, por lo que debe almacenarse en recipientes de plástico. Se ioniza alrededor del 95% en el plasma. Es monoisotópico, por lo que podría utilizarse como patrón interno. Puede formar iones 2+ que interfieren con isótopos de Ti, además, puede estar sujeto a interferencias de hidruros de Zr y Mo (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase).
- **Silicio:** se trata de un elemento muy común en la naturaleza y es difícil su determinación mediante ICP-MS. Es un elemento difícil de disolver, ya que no se disuelve en ningún ácido excepto en el HF y álcali caliente. Las muestras ambientales a base de Si (rocas y suelos) a menudo se pueden disolver usando mezclas de HF/ácido perclórico o métodos de fusión alcalina. Una vez disuelto es estable en disoluciones con trazas de HF, pero también es posible utilizar ácido salicílico. El almacenamiento debe realizarse en recipientes de plástico, ya que todos los recipientes de vidrio contienen Si. Este elemento se ioniza casi un 85% en el plasma. Los tres isótopos del Si están sujetos a interferencias por N y O. La masa 29 de Si es preferible a menudo para su determinación ya que tiene menos cantidad de interferencias, sin embargo, es menos abundante (< 5%), por lo que los límites de detección serán peores (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase).
- **Wolframio:** no es común en la naturaleza. Es resistente al ataque de ácidos excepto el HF. En disolución es más estable con trazas de HF y debe almacenarse en recipientes de plástico. El W se ioniza en el plasma por encima del 90% (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase).
- **Titanio:** el titanio es relativamente común en la naturaleza, ya que es un componente importante en muestras ambientales. Es resistente a la mayoría de ácidos, excepto el HF y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por lo que es más estable en una matriz con agua y HF y debe almacenarse en

recipientes de plástico. Se ioniza por encima del 95% en el plasma. El  $Ti^+$  se encuentra en el plasma como elemento principal, pero puede formar  $Ti^{2+}$  que puede causar una interferencia significativa en el Mg. Los isótopos Ti-46 y Ti-48 están sujetos a interferencias por el Ca, el cual se suele encontrar en niveles elevados en muestras ambientales. Además, las especies de N y O pueden interferir en el isótopo Ti-47 (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase).

- **Rodio:** se trata de un elemento extremadamente raro en la naturaleza. Es inerte a todos los ácidos y solo se ataca por álcalis fundidos. Su almacenamiento se debe realizar en una solución diluida de HCl en recipiente de plástico. El rodio es monoisotópico y se ioniza un 95% en el plasma, por lo que constituye un buen patrón interno de uso general. El rodio será el patrón interno empleado en el presente trabajo (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase).

#### 4. OTROS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE IMPUREZAS EN ZIRCALOY

En este apartado se describirán otras técnicas, tanto de estudios bibliográficos como de procesos cualificados de laboratorio, para la determinación de elementos descritos en la ASTM 350/350B. La mayoría de métodos analíticos se centran en la determinación de los elementos de composición del Zircaloy (Zr, Sn, Fe, Cr y Ni), por lo que es importante disponer de métodos analíticos para poder determinar también la concentración de impurezas. A continuación, se describen algunos de esos métodos.

##### 4.1 Analizadores automáticos: técnicas de fusión

Los llamados analizadores automáticos son equipos en los que se emplea la técnica de fusión en medio gaseoso para el análisis de sólidos tales como aceros, aleaciones, aleaciones de zirconio, óxidos, etc.

En lo que al análisis de Zircaloy se refiere estos analizadores se utilizan para el análisis de H, N y C, cuya determinación es difícil por técnica espectrométrica tales como la espectrometría de masas, óptica o de absorción atómica (Nageswara et al., 2007).

A continuación, se describe de manera resumida la determinación de estos tres elementos en Zircaloy. Se trata de procedimientos cualificados (Procedimientos de Enusa), desarrollados y validados en los laboratorios de ENUSA Industrias Avanzadas. ENUSA es una empresa pública participada en un 60% por la Sociedad Estatal de Participaciones Industriales (SEPI) que depende del Ministerio de Hacienda, y en el restante 40% por el Centro de

Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), perteneciente al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades.

### ***Determinación de hidrógeno (P-OSA-VH-370)***

La muestra se pesa y se introduce en un crisol de grafito, el cual se somete a una temperatura superior a 1800 °C con atmósfera inerte de argón en un horno de electrodos. En estas condiciones los gases liberados pasan al circuito de análisis convirtiéndose el oxígeno en CO por acción del grafito del crisol y todo el hidrógeno en hidrógeno molecular.

Antes de realizar el análisis, se debe eliminar el hidrógeno adsorbido del crisol. Para ello, el crisol se somete a un calentamiento que se realiza a una potencia superior a la de análisis.

Una vez calentada la muestra, ésta libera unos gases que se someten a los siguientes reactivos en esta secuencia:

1. Reactivo Schutze: convierte el CO en CO<sub>2</sub>.
2. Ascarita: retiene el CO<sub>2</sub>.
3. Anhidrona: retiene el vapor de agua.
4. Tamiz molecular: separa el N<sub>2</sub> del H<sub>2</sub>.

Una vez que el hidrógeno está aislado, se detecta en una celda de termoconductividad, la señal es integrada y la lectura se expresa en concentración (ppm).

Para verificar el correcto funcionamiento del equipo, antes de analizar muestras, se analiza un patrón de concentración conocida que debe dar una lectura dentro de unos límites establecidos. Además, se deberá de analizar muestras blanco (crisol sin muestra) para verificar el fondo del equipo.

### ***Determinación de nitrógeno y carbono (P-OSA-VH-340/362)***

Estos elementos se determinan de la misma manera que el hidrógeno (cada uno en su analizador automático).

Para realizar dichos análisis también es necesario la comprobación mediante el análisis de un patrón de concentración conocida que debe dar una lectura dentro de unos límites establecidos, así como la lectura de un blanco para comprobar el fondo.

Para la determinación del nitrógeno, la muestra es sometida a alta temperatura en horno de electrodos y los gases liberados se filtran hasta separar el de nitrógeno, que se detecta en celda de termoconductividad. La señal es integrada y la lectura se da expresada en concentración (ppm).

En el caso del carbono, la combustión de la muestra a altas temperaturas se realiza en este caso en un horno de inducción y en presencia de oxígeno se forman CO y CO<sub>2</sub>. El CO se transforma después a CO<sub>2</sub>. Éste es medido en una celda de infrarrojos. La energía absorbida en la celda de infrarrojos por el CO<sub>2</sub> da una señal que es integrada y la lectura se da expresada en concentración (ppm).

#### 4.2 Espectrometría de absorción atómica

La espectrometría de absorción atómica se basa en la absorción de la radiación característica de un determinado elemento debido a los átomos que se generan del mismo en el equipo al atomizar la muestra. Se genera una radiación incidente de la misma longitud de onda que el elemento a analizar (generada con lámparas de cátodo hueco). Esta radiación incide sobre los átomos que genera la muestra, haciendo que ésta se absorba, por lo que al detector le llegará menos radiación, la cantidad de radiación absorbida es proporcional a la concentración del elemento en la muestra (Shaltout et al., 2020).

Esta técnica se utiliza para la determinación de los metales de composición del Zircaloy-2 (Fe, Ni, Cr y Sn) o Zircaloy-4 (Fe, Cr y Sn), para ello se emplean una lámpara de cátodo hueco para cada elemento. También varía el tipo de llama a utilizar: para analizar Fe y Ni debe utilizarse una llama de aire-acetileno y para Cr y Sn se utiliza una llama de óxido nitroso-acetileno, utilizando un mechero diferente para cada llama (Ling et al., 2020).

Antes de analizar se debe llevar a cabo una optimización de la señal, que consiste en buscar el adecuado ajuste de la altura y profundidad del mechero, en fijar el caudal de aspiración y la adecuada alineación de las diferentes lámparas de cátodo hueco a utilizar.

El análisis se lleva a cabo previo calibrado con muestra patrón de Zircaloy con concentraciones conocidas de los elementos a analizar. Además, se analizará otro patrón de Zircaloy para verificar el ensayo.

Los resultados se obtienen en concentración (ppm), la cual se transforma a porcentaje de elemento en la muestra y se compara con la ASTM para determinar si la concentración de cada elemento excede de los parámetros permitidos por la norma.

#### 4.3 Espectrometría óptica con plasma acoplado inductivamente

La espectrometría de emisión se utiliza para determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de trazas (Yamini et al., 2006).

El fundamento general de esta técnica es el siguiente: la muestra, que se debe encontrar en forma líquida se transporta por medio de un capilar ayudado por una bomba peristáltica hacia

el nebulizador, en el cual la muestra se transforma en un aerosol (también ayudado por un flujo de gas argón) (Fabbri et al., 1998).

Una vez generado el aerosol, éste se introduce en la zona de ionización. El fundamento del plasma es el mismo que para ICP-MS, ya que la muestra se introduce en un plasma que se genera con argón a través de la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia.

En las condiciones del plasma, los átomos presentes en la muestra son ionizados y excitados. Dichos átomos o iones excitados al volver a su estado fundamental emiten radiaciones con una longitud de onda característica de cada elemento. Además, la intensidad de dicha radiación es proporcional a la cantidad de elemento presente en la muestra (Yamini et al., 2006).

Finalmente, un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones, por lo que se obtiene de qué elemento se trata, así como su cuantificación.

El fundamento para el análisis de metales en Zircaloy sería el mismo que para ICP-MS, con la salvedad de la forma en que se analiza cada elemento. Para este método se tiene en cuenta la emisión a una longitud de onda determinada de cada elemento y para ICP-MS se tiene en cuenta su relación carga-masa (Fabbri et al., 1998).

Como ICP-MS, la espectrometría de emisión también es un método viable para la determinación de algunos elementos metálicos en Zircaloy.

#### 4.4 Fluorescencia de rayos X

Esta técnica se basa en la medición de la fluorescencia emitida por una muestra que se ha excitado mediante un haz de rayos X. El fundamento es el siguiente: el tubo de rayos X genera un haz primario que irradia la muestra y excita la radiación de fluorescencia de modo continuo, con voltaje e intensidad de corriente controlados (Sato et al., 2021).

Se trata de una técnica de análisis multielemental en la que se puede determinar impurezas y composición en matriz sólida. Es una técnica que posee una buena estabilidad multielemental, con amplio campo de aplicaciones prácticas (biología, minerales, arqueología, etc.) (Tsuji et al., 2004).

Una de las principales áreas de aplicación es el análisis de mezclas que son difíciles de separar químicamente, debido a que la separación química a menudo es innecesaria y los espectros de los elementos individuales pueden diferenciarse claramente (Muller, 1972).

Una aplicación en el campo de la investigación aplicado a la analítica lo podemos ver en el trabajo de Sato et al. (2012), en el que se utiliza este análisis para la determinación de Cr, Fe, Sn, Ni (elementos de composición) y Hf (elemento impureza). Su objetivo es determinar si la composición del Zircaloy varía al ser fabricado mediante el proceso de refusión por arco al vacío (VAR).

## IV. PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

### 1. REACTIVOS Y MATERIALES

#### **Reactivos y gases:**

- Gas Argón (Ar) pureza 99,998%. Linde (Madrid, España).
- Gas Helio (He) pureza 99,998%. Carburos Metálicos (Barcelona, España).
- Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) ultrapuro 65% Suprapur. Merck (Darmstadt, Alemania).
- Ácido fluorhídrico (HF) 40%. Merck (Darmstadt, Alemania).
- Acetona (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) puro, grado farma. Panreac Applichem (Barcelona, España).
- Agua desionizada.

#### **Materiales:**

- Vasos de teflón.
- Matraces de 100 ml del plástico categoría A. Vitlab (Grossostheim, Alemania).
- Micropipeta regulable de 50 µl a 200 µl. Sartorius (Madrid, España).
- Micropipeta regulable de 100 µl a 1000 µl. (Madrid, España).
- Micropipeta regulable de 1 ml a 5 ml. (Madrid, España).
- Micropipeta regulable de 1 ml a 10 ml. (Madrid, España).
- Placa calefactora modelo Plactronic. Selecta (Barcelona, España).
- Balanza de precisión (0,0001 g) modelo Practum. Sartorius (Madrid, España).
- Baño de ultrasonidos modelos Unitronic. Selecta (Barcelona, España).
- Tubos y tapones de plástico.
- Viales para automuestreador de plástico (polipropileno).

#### **Patrones:**

- Patrones certificados ICP-MS AccuStandard de 1000 y 10000 µg/mL en HNO<sub>3</sub> al 2-5% para los elementos: Al, B, Cd, Ca, Co, Cu, Hf, Mg, Mn, Mo, Ni, Nb, W, Ti y Rh.
- Patrones de Zircaloy certificados 262883, X867, X868, X869 de concentración conocida de Al, B, Cd, Co, Cu, Hf, Mg, Mn, Mo, Ni, Nb, W y Ti.

#### **Instrumentación:**

- Espectrómetro ICP-MS modelo 7500ce equipado con celda de colisión (Agilent Technologies).
- Automuestreador acoplado modelo Integrated Autosampler G3160B (Agilent Technologies).

## 2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

En este apartado se describirán detalladamente los pasos a seguir para las distintas etapas del procedimiento general.

### 2.1 Preparación de rectas de calibrado

Se realizarán pruebas con dos tipos de rectas de calibrado: una recta preparada a partir de patrones certificados de cada elemento en  $\text{HNO}_3$  al 1%, sin matriz de Zircaloy, y la otra recta con matriz del mismo.

El procedimiento para la preparación de rectas de calibrado a partir de los patrones certificados de cada elemento consiste en la preparación de una o varias disoluciones multielementales a partir de cada patrón, tomando el volumen necesario para conseguir la concentración deseada.

Las concentraciones de cada elemento se definirán en función del tipo de recta y de matriz utilizada. La preparación de las diluciones multielementales dependerá de la concentración deseada y de si lleva o no matriz. La preparación de las mismas se explicará en los apartados 3.1 y 3.4.

### 2.2 Preparación de disolución de patrón interno

- Tomar 100  $\mu\text{l}$  de la disolución patrón certificada de Rh de 1000 ppm.
- Trasvasar volumen a un matraz aforado de plástico de 100 ml y enrasar con una disolución de  $\text{HNO}_3$  al 1%. La dilución resultante tiene una concentración de 1 ppm de rodio (Rh).

### 2.3 Preparación de muestras y patrones de Zircaloy

Tanto las muestras a analizar como los patrones de Zircaloy se deben disolver y llevar a una concentración determinada. El procedimiento es el siguiente:

- Lavar la muestra con acetona en baño de ultrasonidos para eliminar posibles residuos superficiales.
- Secar la muestra.
- Pesar en vaso de teflón alrededor de 0,2000 g en balanza de precisión.
- Cubrir con agua desionizada la muestra y añadir 50  $\mu\text{l}$  de HF concentrado.
- Poner la muestra en la placa de calefactora y calentar.
- Observar la muestra e ir añadiendo 50  $\mu\text{l}$  de HF hasta disolución total.
- Añadir 1 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado para acabar de disolver la muestra.

- Una vez disuelta, dejar enfriar la disolución.
- Trasvasar a un matraz aforado de plástico de 100 ml y enrasar con agua desionizada. Esta disolución contiene alrededor de 2000 ppm de zirconio (Zr).
- Si se utiliza el calibrado exento de matriz: trasvasar con micropipeta 10 ml a un tubo de plástico y añadir el patrón interno de 100 µl de Rh.
- En caso de utilizar una recta de calibrado con matriz se trasvasan 5 ml de muestra a un tubo de plástico y se completan con 5 ml de H<sub>2</sub>O. Además, se añade el patrón interno (100 µl de Rh).
- Trasvasar la muestra a los viales del automuestreador.
- La muestra está preparada para su análisis, lectura en el equipo.

## 2.4 Puesta a punto del equipo

- Conectar la refrigeración del equipo.
- Conectar los tubos a la bomba peristáltica: el tubo de entrada de muestra y el de salida de residuos.
- Conectar el automuestreador y colocar las muestras.
- Asegurarse de que el automuestreador tiene suficiente agua desionizada para realizar los lavados.
- Encender el pc y abrir el programa de análisis "mstop".
- Seleccionar el método de análisis a utilizar.
- Encender el plasma, verificando que de que los tubos están conectados y la extracción funciona correctamente.
- Una vez encendido dejar pasando agua desionizada o HNO<sub>3</sub> al 1% durante 10-15 minutos.
- Pasar la disolución tuning (disolución de 1 ppb de Li, Co, Y, Ce y Tl) para verificar que el equipo tiene la sensibilidad y la resolución necesaria.
- Crear la secuencia de análisis cargando en primer lugar la recta de calibrado, los patrones de verificación, las muestras a analizar y la muestra blanco.
- Iniciar la secuencia de análisis indicando la ubicación de los archivos.
- Los resultados se obtienen de forma directa y automática. En caso de ser necesario, se pueden reevaluar las muestras desde del programa Offline Data Análisis, quedando siempre registrados los datos en bruto iniciales inalterados.
- Una vez finalizado el análisis pasar una disolución de ácido nítrico y agua desionizada para la limpieza del equipo durante 5-10 minutos.

- Apagar el plasma, soltar los tubos de la bomba peristáltica y pasados 5 minutos, con objeto de que termine de refrigerar el equipo, apagar el recirculador de agua.

✓ **Verificación del equipo con muestra tuning**

Se trata de una verificación que se realiza antes de empezar la secuencia de análisis para comprobar que la muestra llega correctamente al equipo, que existe señal suficiente y una buena resolución de los picos. Además, también se comprueba la señal de las dobles cargas, midiendo la relación del Cerio (140) entre su doble carga (70), es decir,  $Ce^{++-70}/Ce-140$ . También se miden los óxidos que se puedan formar, midiendo el isótopo 140 del Cerio y ese mismo isótopo más el del oxígeno ( $Ce-140 + O-16 = CeO-156$ ), esto es  $CeO-156/Ce-140$ .

Se hace pasar una disolución con los siguientes elementos y sus respectivas masas: Li-7, Co-59, Y-89, Ce-140 y Tl-205. El equipo realiza una medida continua para ver si existen fluctuaciones de las medidas. Se obtiene un gráfico (Figura 9) como el que se muestra a continuación, en la columna "Count" se observa la señal de cada isótopo. Las diferentes líneas de colores representan la señal de cada isótopo en el tiempo, por lo que éstas deben ser rectas para verificar que no se producen fluctuaciones y que la señal es estable. En la Figura 9 se observa dicha estabilidad.

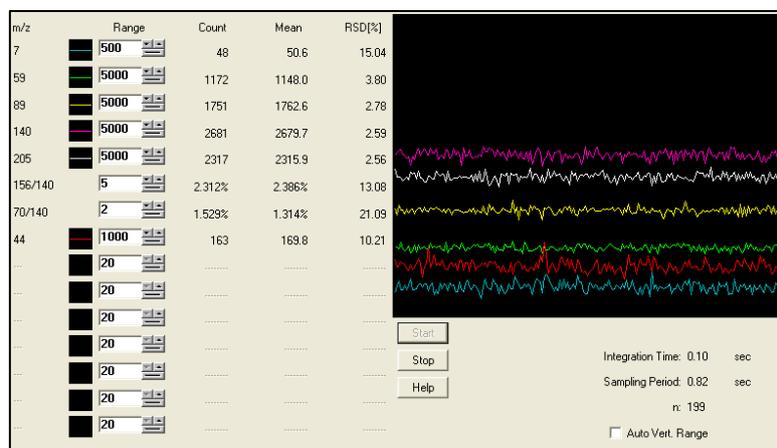


Fig. 9. Gráfico de estabilidad de masas para Li-7, Co-59, Y-89, Ce-140 y Tl-205.

Una vez que se ha verificado la señal y la estabilidad de masas, se hace una comprobación de la formación y resolución de los picos, para ello se utilizan los isótopos Li-7, Ce-140 y Tl-205. Se obtiene un gráfico como el que se muestra a continuación:

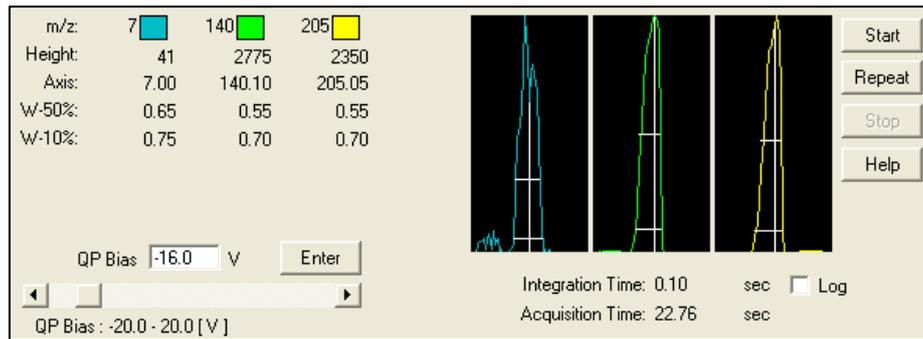


Fig. 10. Gráfico de picos de los isótopos Li-7, Ce-140 y Tl-205, para la verificación de la resolución de picos.

## 2.5 Verificación del ensayo y resultados

Una vez que la secuencia de análisis ha terminado, se deben verificar los siguientes puntos:

- Se debe comprobar que las rectas de calibrado tienen un ajuste lineal,  $R^2 > 0,99$ .
- Las recuperaciones de cada elemento de los patrones de verificación deberán encontrarse entre el 75% y el 125%. La recuperación (%) se calcula como se indica a continuación:

$$\text{Recuperación}(\%) = \frac{\text{Valor}_{\text{medido}}}{\text{Valor}_{\text{patron}}}$$

Los resultados obtenidos de las muestras se compararán con los valores máximos permitidos de impurezas según la ASTM B350/B350M-11 descritos en el punto 2.3 del TFM de la Normativa aplicable al Zircaloy.

## 3. ANÁLISIS PRELIMINARES

Los análisis preliminares que se detallarán a continuación se realizan con el objetivo de estudiar la matriz que se va a analizar. Como se ha descrito anteriormente, con la técnica de ICP-MS es muy importante el estudio de las interferencias espectrales, ya que pueden dar lugar a resultados erróneos debido al solapamiento de masas.

En este caso la matriz principal es zirconio, por lo que cabe esperar encontrar interferencias en las masas que coincidan con los isótopos del zirconio, así como sus respectivas interferencias debidas a óxidos o dobles cargas.

Para estudiar estas interferencias se realizará un análisis de patrones con rectas de calibrado exentas de matriz preparadas a partir de patrones certificados. Se comprobará si el resultado

coincide con el certificado del patrón y, en caso de no coincidir, se estudiarán las masas que hayan reportado resultados incorrectos.

Si con este tipo de rectas de calibrado se obtienen buenos resultados, se procederá con el plan de cualificación. En caso contrario, se realizarán pruebas añadiendo matriz de Zircaloy a las rectas de calibrado.

En caso de no poder utilizar un calibrado exento de matriz, este análisis preliminar nos sirve para seleccionar las masas menos interferidas a utilizar en un calibrado con matriz de Zircaloy.

### 3.1 Análisis con rectas de calibrado exentas de matriz de Zircaloy

Las rectas de calibrado se preparan en un intervalo de concentraciones que cubra, tanto las concentraciones certificadas de los patrones a analizar, como los límites de la ASTM B350/B350M-11.

Los patrones se disuelven según se indica en el punto 2.3. La concentración original de los patrones se diluye 500 veces con la preparación realizada por lo que se establece la siguiente relación: 1 ppm de impureza en muestra sólida corresponde a 2 ppb en disolución.

Siguiendo esta relación se preparan las siguientes diluciones intermedias de todos los elementos descritos anteriormente, a partir de las cuales se prepararán las rectas de calibrado:

- Dilución intermedia I: 10 ppm (10000 ppb).
- Dilución intermedia II: 100 ppb.
- Dilución intermedia III: 10 ppb.

Estas diluciones se preparan a partir de los patrones certificados monoelementales.

Se prepararán dos rectas de calibrado, una en el intervalo bajo de concentración (0-5 ppm) para elementos como B y Cd, que se encuentran en concentraciones más bajas; y otra en el intervalo alto (0-200 ppm) para los demás elementos.

Las disoluciones se preparan tomando los volúmenes de cada dilución intermedia, como se indica en la Tabla 3, y llevándolos a un volumen final de 10 ml y añadiendo 100 µl de patrón interno (Rh).

Tabla 3. Intervalos de concentración para la preparación de las dos rectas de calibrado sintéticas.

Patrones	1000 ppm
D. Int 1	10 ppm
D. Int 1	10000 ppb
D. Int 2	100 ppb
D. Int 3	10 ppb

Calibrado rango alto			
ppm equivalentes	ppb	ml	Dilución
0	0	0	-
10	20	2	D. Int 2
20	40	4	D. Int 2
50	100	10	D. Int 2
100	200	0,2	D. Int 1
200	400	0,4	D. Int 1

Calibrado rango bajo			
ppm equivalentes	ppb	ml	Dilución
0	0	0	-
0,2	0,4	0,4	D. Int 3
0,5	1	1	D. Int 3
1	2	2	D. Int 3
2,5	5	5	D. Int 3
5	10	10	D. Int 3

Los patrones a analizar tienen la siguiente concentración certificada que se muestra en la Tabla 4:

Tabla 4. Concentraciones de los patrones certificados utilizados en los análisis.

	X867		X868		X869	
	Conc. (ppm)	Incert.	Conc. (ppm)	Incert.	Conc. (ppm)	Incert.
<b>Al</b>	21	2	122	3	64	5
<b>B</b>	0,45	0,01	3,2	0,3	0,29	0,06
<b>Ca</b>	< 10	-	< 10	-	< 10	-
<b>Cd</b>	< 0.2	-	< 0.2	-	< 0.2	-
<b>Co</b>	10	1	42	1	17	1
<b>Cr</b>	1630	26	580	26	1057	32
<b>Cu</b>	8	1	83	2	36	1
<b>Fe</b>	1630	40	2787	66	2247	35
<b>Hf</b>	31	3	178	6	77	4
<b>Mg</b>	< 5	-	< 5	-	< 5	-
<b>Mn</b>	2	2	51	2	47	1
<b>Mo</b>	10	10	128	2	59	1
<b>Na</b>	< 10	-	< 10	-	< 10	-
<b>Nb</b>	102	10	570	12	276	16
<b>Ni</b>	33	3	146	6	88	5
<b>P</b>	102	7	35	3	49	8
<b>Pb</b>	16	0	101	11	44	1
<b>Si</b>	31	2	179	4	94	10
<b>Sn</b>	20000	200	12300	300	16500	300
<b>Ta</b>	207	7	716	4	396	5
<b>Ti</b>	19	4	122	16	55	1
<b>U</b>	0,55	0,04	0,79	0,13	0,78	0,06
<b>V</b>	20	1	93	5	47	4
<b>W</b>	21	2	148	13	81	9

Estos patrones poseen elementos que no se van a analizar ya que no es necesario según la ASTM. Hay elementos como el Ca, Cd o Mg que se dan como “menor de una concentración determinada” por lo que en estos casos no se calculará la recuperación, sino que se comprobará que el resultado obtenido esté por debajo de dicha concentración.

Los isótopos que se utilizarán para este análisis preliminar serán los recomendados por el equipo (ver Tabla 5), ya sea por su ausencia teórica de interferencias o por su abundancia isotópica. En dicha tabla se muestra cada isótopo con su correspondiente masa.

Tabla 5. Masas de los isótopos iniciales.

Elemento	Masa	Elemento	Masa
B	11	Ni	60
Mg	24	Cu	63
Al	27	Nb	93
Ca	44	Mo	95
Ti	48	Cd	111
Mn	55	Hf	178
Co	59	W	182

### **Resultados obtenidos de los análisis realizados con las rectas de calibrado sin matriz**

Una vez realizados los análisis con las rectas exentas de matriz, se comprueba que las rectas de calibrado tengan un buen ajuste lineal, se observa que todas las rectas presentan un ajuste lineal con un  $R^2$  superior al 0,999.

Se analizan los patrones X868 y X869 y se obtienen los resultados que se muestran en las Tablas 6 y 7. La medida se considerará aceptable si la recuperación se encuentra entre el 75-125% del valor del certificado.

Tabla 6. Resultados de recuperación (%) para el patrón X869 con recta exenta de matriz Zircaloy.

X868				
Elemento	Resultado (ppm)	Certificado (ppm)	% Recuperación	Disposición
Al	126	122	103%	Aceptado
B	3,8	3,2	119%	Aceptado
Ca	1,4	< 10	-	Aceptado
Cd	935	< 0,2	-	Rechazado
Co	40	42	96%	Aceptado
Cu	73	83	88%	Aceptado
Hf	169	178	95%	Aceptado
Mg	0,25	< 5	-	Aceptado
Mn	58	51	113%	Aceptado
Mo	197	128	154%	Rechazado
Nb	618	570	108%	Aceptado
Ni	154	146	106%	Aceptado
Ti	226	122	185%	Rechazado
W	120	148	81%	Aceptado

Tabla 7. Resultados de recuperación (%) para el patrón X869 con recta exenta de matriz Zircaloy.

X869				
Elemento	Resultado (ppm)	Certificado (ppm)	% Recuperación	Disposición
Al	65	64	102%	Aceptado
B	0,23	0,29	81%	Aceptado
Ca	0,9	< 10	-	Aceptado
Cd	919	< 0,2	-	Rechazado
Co	15	17	86%	Aceptado
Cu	32	36	90%	Aceptado
Hf	73	77	95%	Aceptado
Mg	-0,48	< 5	-	Aceptado
Mn	51	47	108%	Aceptado
Mo	121	59	205%	Rechazado
Nb	311,8	276	113%	Aceptado
Ni	81	88	92%	Aceptado
Ti	179	55	325%	Rechazado
W	68	81	84%	Aceptado

Como se observa en los resultados mostrados en las Tablas 6 y 7, ambos patrones, X868 y X869, coinciden en cuanto a aceptación o rechazo de ciertos elementos ya que, como se puede observar, se obtienen resultados aceptables en todos los elementos a excepción de Cd, Mo, y Ti.

En ambos casos se obtiene un resultado muy alto para el Cd (935 y 919 ppm), cuando la concentración debería encontrarse por debajo de 0,2 ppm. El Mo reporta recuperaciones muy altas en ambos patrones (154% y 205%), en cuanto al Ti (185% y 325%) sucede lo mismo.

Todos los elementos rechazados cumplen un patrón similar, es decir, se obtienen recuperaciones muy por encima del valor nominal del certificado, por lo que el análisis con esta recta de calibrado y masas nos conduciría a resultados erróneos. Para ver si cabe la posibilidad de utilizar estas rectas para la cualificación de la técnica y su posterior uso en análisis de rutina, se estudiarán estos elementos en el siguiente apartado (análisis de interferencias espectrales).

### 3.2 Análisis de interferencias espectrales

En este apartado se estudiarán las posibles interferencias espectrales que se puedan dar en los isótopos que han reportado un resultado rechazado en el apartado anterior.

Este estudio consiste en ver gráficamente si los elementos en cuestión cumplen la relación isotópica natural que deben tener. Para ello, se compararán los espectros de una muestra hecha con los patrones certificados y exenta de Zirconio, y otra muestra patrón de Zircaloy

con una alta concentración del mismo (que simula una muestra problema de Zircaloy). Se verá cada elemento por separado.

La relación isotópica se observa gráficamente mediante unas cuadrículas que dibuja el propio programa en función del porcentaje de abundancia de cada isótopo. Si todos los picos se encuentran dentro de estas cuadrículas, significa que la relación isotópica natural se cumple.

### ➤ Molibdeno

- El isótopo recomendado para el análisis de este elemento es el Mo-95, el cual, analizado mediante rectas sintéticas reporta recuperaciones muy por encima del 100% (154% para el patrón X868 y 205% para el X869). Según la bibliografía aportada por la base de datos de Agilent, estas interferencias se pueden deber principalmente al Zr (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase). A continuación, en la Tabla 8, se muestran los isótopos de ambos elementos.

*Tabla 8. Isótopos del Zr y Mo.*

<b>Zr</b>	<b>90</b>	91	<b>92</b>	-	<b>94</b>	-	<b>96</b>	-	-	-	-
<b>ZrH</b>	-	-	-	-	-	<b>95</b>	-	-	-	-	-
<b>Mo</b>	-	-	<b>92</b>	-	<b>94</b>	<b>95</b>	<b>96</b>	97	98	-	100

Las Figuras 11 y 12 corresponden a los espectros obtenidos para el caso del Mo sin Zr y del Mo en matriz de Zircaloy, respectivamente. Como se puede observar, las regiones espectrales de los dos elementos coinciden en varias masas (92, 94 y 96). La masa recomendada que se ha utilizado para la determinación del Mo es la 95, la cual no tendría interferencia directa del Zr, pero sí de la especie  $ZrH^+$  que coincide en relación carga/masa con el Mo-95. Además, la masa 95 también podría estar influida por las masas del Zr-94 y Zr-96, ya que al haber una concentración tan alta del mismo genera un espectro muy amplio en dichas masas, pudiendo afectar a la 95.

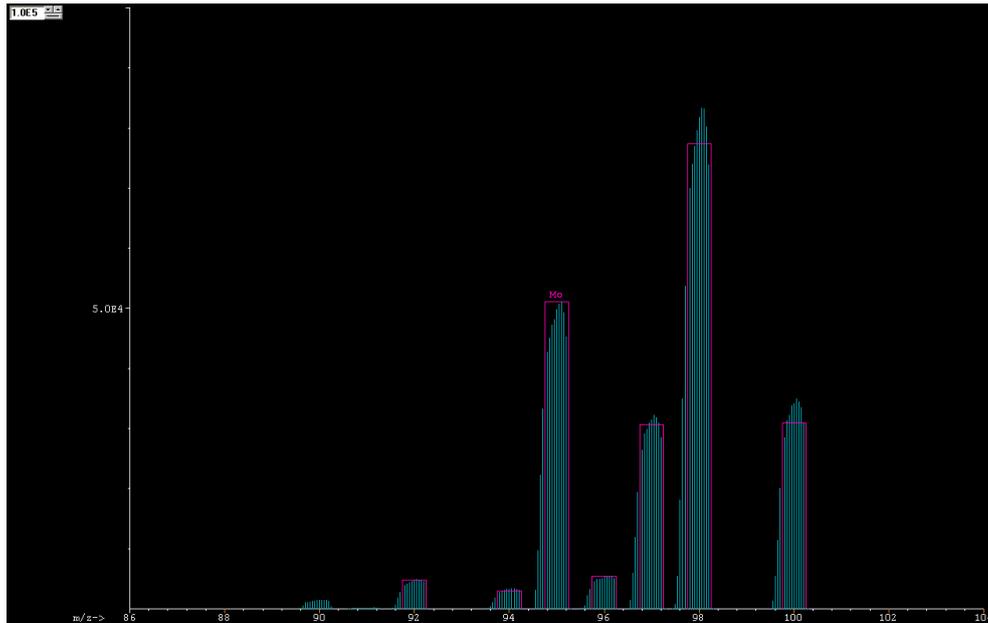


Fig. 11. Espectro de una muestra de Mo en concentración 100 ppb sin Zr.

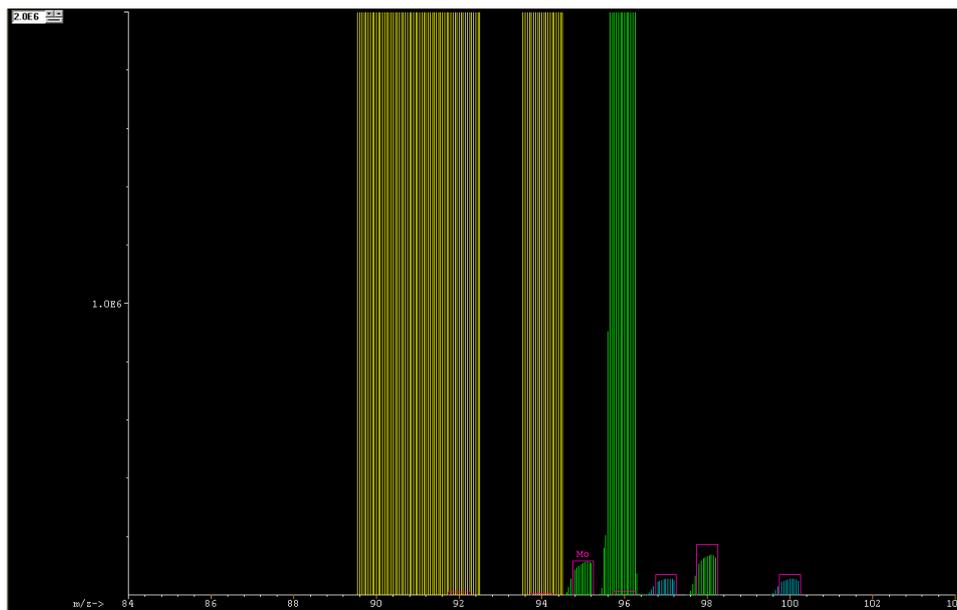


Fig. 12. Espectro de una muestra de Mo (256 ppb) con Zircaloy (matriz Zr 2000 ppm).

En la Figura 11 se puede observar un espectro exento de Zr, en el que se puede apreciar que se cumple la relación isotópica. Las líneas marcadas son una representación del porcentaje de cada isotópico, como se observa, esta relación se cumple.

El siguiente espectro de la Figura 12, se trata de una muestra patrón de Zircaloy, en concreto del patrón X868, en este espectro se observa una alta concentración de Zr en las masas 90, 91, 92, 94 y 96 (masas correspondientes a los isótopos del Zr). También se observa que, con estas cantidades de Zr, no es posible que se cumpla la relación isotópica del Mo, ya que

muchas de sus masas están interferidas por el Zr. Además, como se ha mencionado, existe otra interferencia debido a la especie ZrH.

El principal problema de esta matriz es que tiene mucha concentración de Zr, en comparación con los otros elementos, por lo que tampoco es posible su dilución, ya que al intentar bajar la concentración del Zr para paliar las interferencias también diluimos los demás elementos, haciendo que no sea posible su determinación.

Una posible solución puede ser la elección de otra masa, por ejemplo, la masa 98, que no está interferida y tiene una abundancia del 24,13%.

### ➤ Titanio

En el caso del titanio la masa recomendada para su análisis es la del isótopo Ti-48. En el análisis realizado, las recuperaciones son altas, siendo de 185% para el patrón X868 y de 325% para el X869, lo que indica que este isótopo podría estar interferido.

- En este caso, se debe considerar como posible interferencia también el Zr, ya que, aunque no coincida en masas, si puede coincidir en dobles cargas. La base de datos de Agilent Technologies aporta la información que se muestra en la Tabla 9 en cuanto a posibles interferencias (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase):

Tabla 9. Isótopos del Zr, Zr<sup>++</sup> y Ti.

<b>Zr</b>	90	92	94	96	-	-
<b>Zr<sup>++</sup></b>	45	46	47	48	-	-
<b>Ti</b>	-	46	47	48	49	50

Igual que en el caso anterior, se muestran los espectros de Ti de una muestra sin Zr y otra con Zr para ver si se cumple la relación isotópica (Figura 13 y 14).

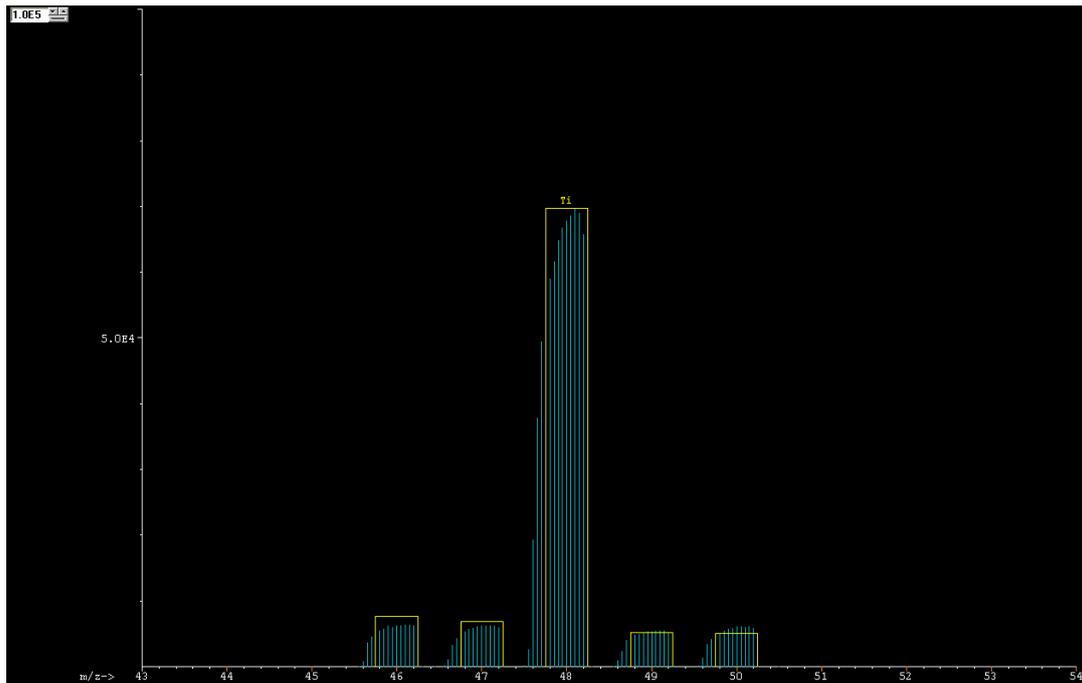


Fig. 13. Espectro de una muestra de Ti (100 ppb) sin Zr.

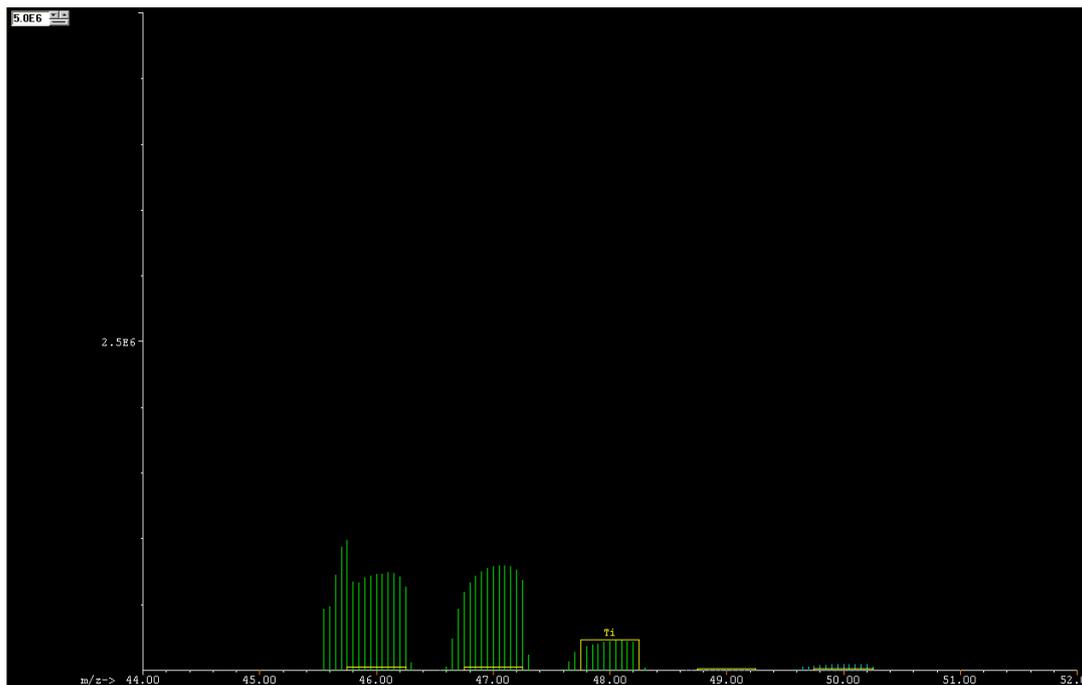


Fig. 14. Espectro de una muestra de Ti (224 ppb) en matriz Zircaloy de 2000 ppm.

En la Figura 13 se observa claramente que se cumple la relación isotópica para el Ti al no haber ninguna especie que interfiera en las masas del mismo. En cambio, en el espectro de la muestra en matriz de Zircaloy (Figura 14) se observa claramente que no se cumple esta relación. Además, se observa una alta señal en las masas 46, 47 y 48 que coinciden con las masas del Zr con doble carga ( $Zr^{++}$ ).

Las dobles cargas se controlan con la optimización del plasma y pueden ser cuantificadas mediante el tuning. Como se ha mencionado, el equipo separa los isótopos en función de su relación masa-carga ( $m/z$ ), por lo que un isótopo con doble carga, por ejemplo, el Zr-96 con doble carga se cuantificará como  $Zr^{++-48}$ , es decir, la mitad de su masa.

Como se vio en el apartado 2.4 de “Puesta a punto del equipo”, las dobles cargas se controlan midiendo la relación ( $Ce^{++}/Ce^{+}$ ) que llegan al detector como una relación de masas 70/140, respectivamente. Esta relación suele encontrarse por debajo del 3%. En el ejemplo mostrado en este trabajo esta relación se encuentra en un 1,529%.

Las relaciones de doble carga que se encuentren alrededor del 3% suelen ser despreciables, sin embargo, en este caso se tiene una concentración muy alta de Zr en comparación con los demás elementos, lo que hace que, aunque la relación sea baja, sí que tenga importancia a la hora de determinar elementos cuyos isótopos coincidan con las masas de dobles cargar que aporte el Zr, como es el caso del Ti.

Para este caso concreto, una solución puede ser utilizar para el análisis el isótopo Ti-49, en vez del Ti-48. El Ti-49 tiene una abundancia de 5,5%, pero, como se observa en la figura 13 el equipo es capaz de detectarlo en las concentraciones estudiadas.

#### ➤ Cadmio

El cadmio es un elemento cuyo certificado del patrón reporta una concentración  $< 0,2$  ppm, por lo que no se puede calcular un porcentaje de recuperación. Sin embargo, los resultados que aporta la lectura de patrones con la recta sintética reportan unos valores de 935 ppm y 919 ppm para los patrones X868 y X869, respectivamente. Ambos reportan valores similares y mucho más altos de lo esperado, por lo que cabe esperar que el isótopo analizado Cd-111 sufra alguna interferencia espectral.

- Esta interferencia también puede ser achacada a la presidencia de altas concentraciones de Zr, en este acaso a los óxidos formados, ya que las masas del Zr más la masa de oxígeno (16) da lugar a interferencias en el rango de los isótopos del Cd, como se indica en la siguiente tabla, Tabla 10, correspondiente a la base de datos Agilent (ICP-MS Agilent series 7500ce DataBase):

Tabla 10. Isótopos del Zr, ZrO y Cd.

Zr	90	91	92	-	94	-	96	-	-	-	-
ZrO	106	107	108	-	110	-	112	-	-	-	-
Cd	106	-	108	-	110	111	112	113	114	-	116

En las Figuras 15 y 16 se muestran los espectros de los isótopos del cadmio con y sin matriz de Zircaloy.

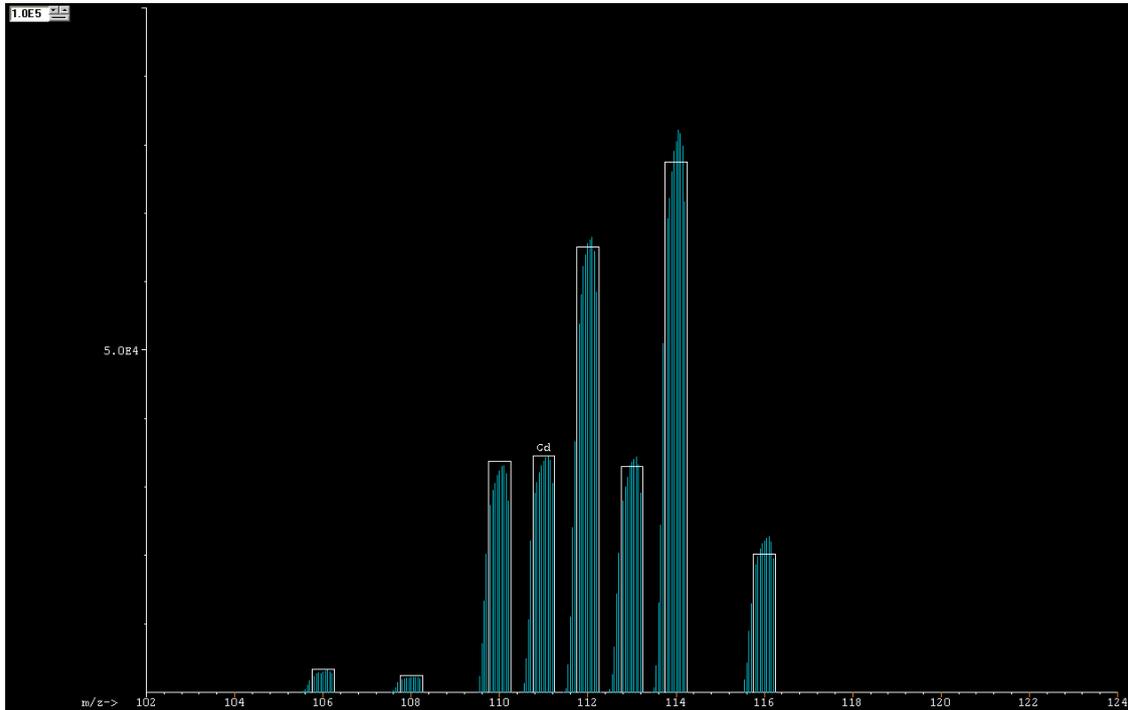


Fig. 15. Espectro de una muestra de Cd (100 ppb) sin Zr.

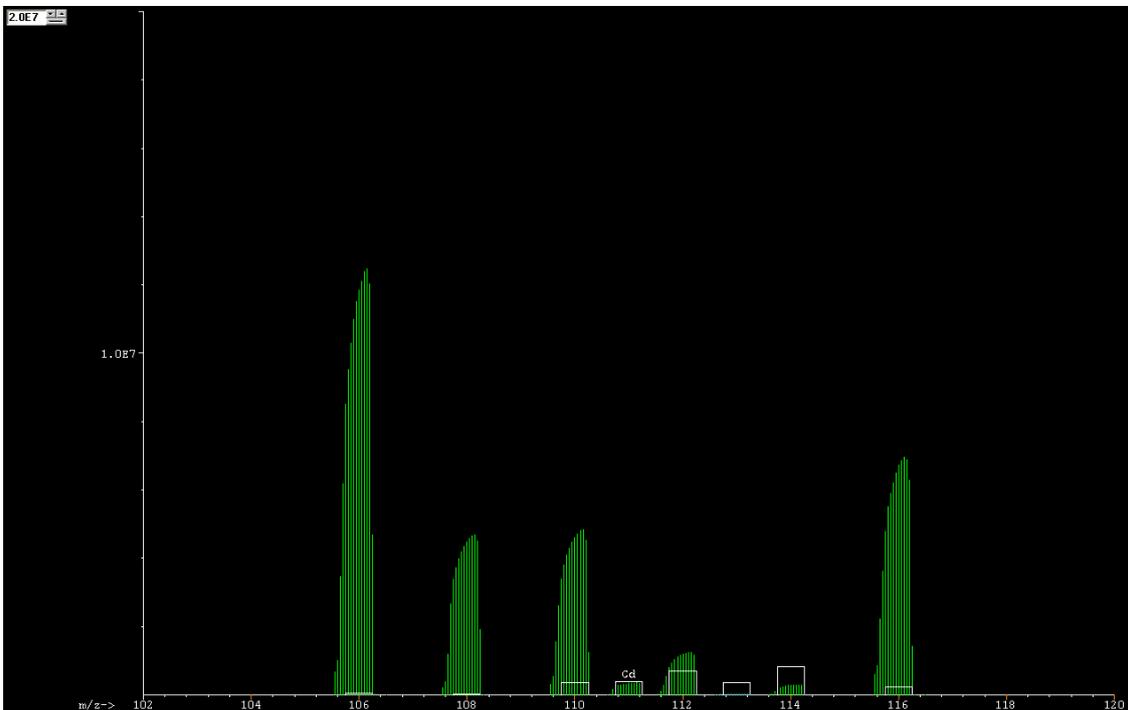


Fig. 16. Espectro de una muestra de Cd (< 0,2 ppm) en matriz Zircaloy ( Zr, 2000 ppm).

En la Figura 15 se observa que se cumple la relación isotópica para el Cd, al no tener ninguna interferencia de ningún tipo.

En el espectro de la muestra con matriz de Zircaloy (Figura 16) se observa claramente que no se cumple la relación isotópica. Hay que tener en cuenta que se trata de una muestra que debería de dar una concentración  $< 0,2$  ppm por lo que el espectro debería ser de muy pocas cps o nulo. También se observa que hay señales altas en las masas 106, 108, 110 y 112, las cuales coinciden con las masas que aportan los isótopos generados con los óxidos de Zr.

No hay ninguna masa teórica coincidente con la masa 111 (masa recomendada para el análisis de Cd), sin embargo, existen interferencias en las masas 110 y 112, haciendo que la masa 111 quede afectada, por la alta concentración de Zr en la muestra.

En general, en ICP-MS con los óxidos sucede lo mismo que con las dobles cargas, la influencia que puedan tener se controla con la optimización del plasma. También se cuantifican con el tuning, a un isótopo que le afecte su óxido hay que sumarle la masa del oxígeno, por lo que se mide la relación  $\text{CeO-156/Ce-140}$ . Esta relación también suele encontrarse por debajo del 3%, en el caso de este trabajo se encuentra en 2,312%.

Como en el caso de las dobles cargas, en los óxidos relaciones inferiores a 3% suelen ser despreciables y no tienen impacto en ningún isótopo, pero en este caso la concentración de Zr se encuentra muy por encima de los demás elementos, por lo que, aunque la relación sea baja sí que tiene impacto en cuanto a interferencias espectrales. Una posible alternativa a considerar es utilizar el isótopo Cd-113 en vez del Cd-111.

### 3.3 Definición de las masas a utilizar

Como se ha visto en el apartado anterior, algunas de las masas utilizadas no son aptas para el análisis ya que están interferidas. Por tanto, se opta por su sustitución por otras masas, como se indica a continuación:

Mo-95	→	Mo-98
Ti-48	→	Ti-49
Cd-111	→	Cd-113

El siguiente paso para ver si estas masas se pueden utilizar es volver a realizar el análisis con las masas nuevas y ver que recuperación tienen. Estos nuevos resultados de recuperación se muestran en las Tablas 11 y 12.

Tabla 11. Resultados de recuperación (%) para un patrón X868 con recta sintética y nuevas masas ensayadas para Mo, Ti y Cd.

X868				
Elemento	Resultado (ppm)	Certificado (ppm)	% Recuperación	Disposición
Mo-98	131	128	103%	Aceptado
Ti-49	104	122	86%	Aceptado
Cd-113	205	< 0.2	-	Rechazado

Tabla 12. Resultados de recuperación (%) para un patrón X869 con recta sintética y nuevas masas ensayadas para Mo, Ti y Cd.

X869				
Elemento	Resultado (ppm)	Certificado (ppm)	% Recuperación	Disposición
Mo-98	62	59	106%	Aceptado
Ti-49	57	55	104%	Aceptado
Cd-113	223	< 0.2	-	Rechazado

En los resultados se observa que con las nuevas masas para los elementos Mo y Ti, se consigue evitar la interferencia y podrían utilizarse para realizar análisis sin dar lugar a error. Sin embargo, el Cd sigue reportando un valor muy por encima del valor del certificado (205 y 223 ppm para un valor de < 0,2 ppm).

Dado que no es posible analizar ciertos elementos mediante este tipo de rectas de calibración (sin matriz) sin tener interferencias notables en algunos isótopos, hay que estudiar la posibilidad de utilizar rectas de calibrado con matriz de Zircaloy.

Hay que destacar que, aunque se haya probado que no es posible utilizar rectas de calibrado sintéticas sin matriz para el análisis, dichas pruebas sirven para saber que isótopos están menos interferidos o, directamente, no tienen interferencias. Dichos isótopos (Mo-98, Cd-113 y Ti-49) se utilizarán para las pruebas con rectas de calibrado con matriz que se desarrollarán en el siguiente apartado. Por tanto, las masas que se van a utilizar quedan como se indica en la Tabla 13, marcadas en azul:

Tabla 13. Masas de los isótopos finales seleccionados para el estudio con matriz de Zircaloy.

Elemento	Masa	Elemento	Masa
B	11	Ni	60
Mg	24	Cu	63
Al	27	Nb	93
Ca	44	Mo	98
Ti	49	Cd	113
Mn	55	Hf	178
Co	59	W	182

### 3.4 Análisis con rectas de calibrado con matriz de Zircaloy

Al igual que en el caso de las rectas de calibrado exentas de matriz, estas rectas se prepararán con un rango de concentraciones que cubra tanto las concentraciones certificadas de los patrones a analizar como los límites de la norma ASTM B350/B350M-11.

Además, se añadirá una concentración conocida de matriz al calibrado. Esta matriz será una muestra de Zircaloy-4, ya que el Zircaloy-2 contiene Ni en su composición, y se trata de que la matriz esté lo más exenta posible de los elementos que se van a determinar.

La concentración de los distintos puntos del calibrado será distinta para cada tipo de elemento. El objetivo es que la recta de calibrado englobe lo mejor posible el límite que se da en la ASTM B350/B350M-11.

Las rectas de calibrado se preparan a partir de los patrones certificados como se indica a continuación. Antes de preparar las rectas finales, hay que preparar una serie de diluciones intermedias. Todas las diluciones se enrasan con HNO<sub>3</sub> al 1%.

Las diluciones intermedias se prepararon como se indica en el esquema de la Figura 17.

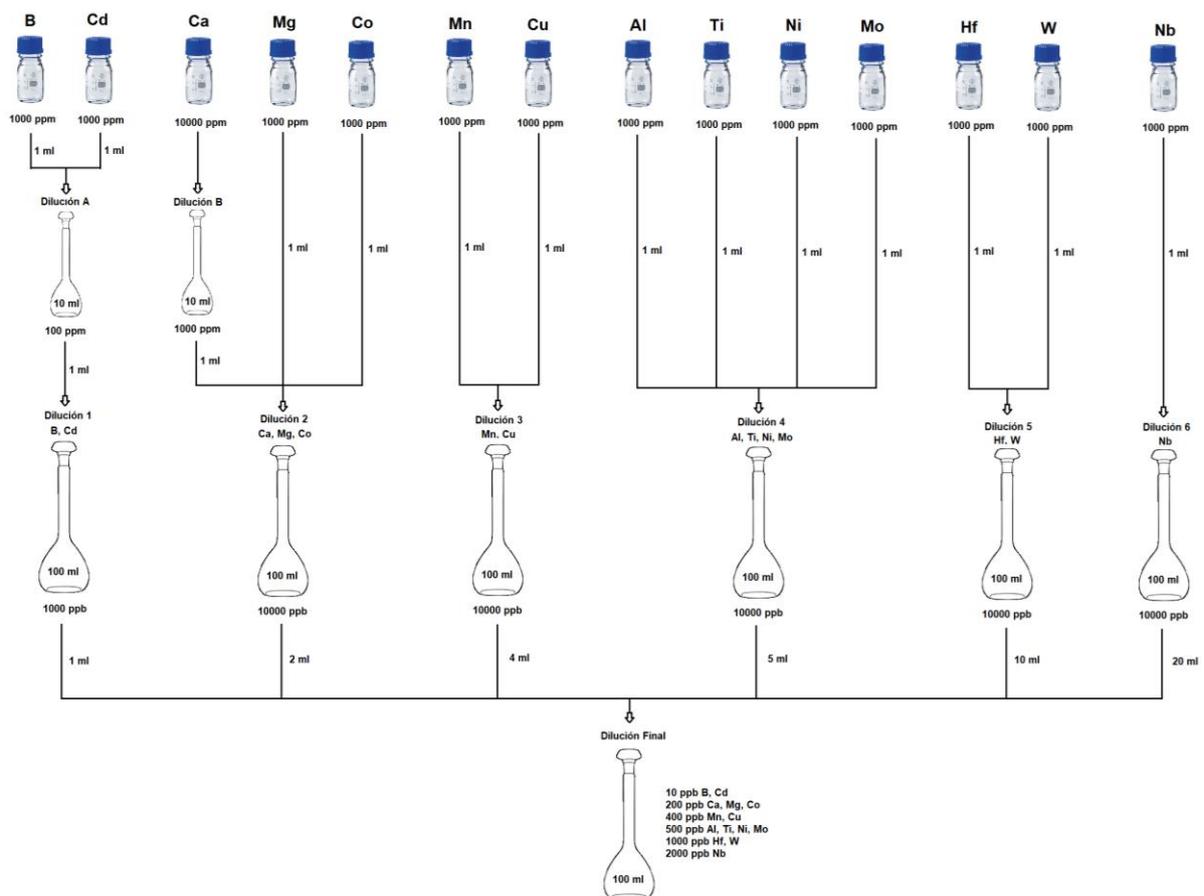


Fig. 17. Esquema preparación de diluciones.

A partir de la dilución final, se prepara la recta de calibrado como se indica en la Tabla 14. En ella se recogen los datos de los volúmenes de agua, patrón interno y matriz de los diferentes puntos del calibrado (STD0, STD1, STD2, STD3 y STD4).

Tabla 14. Preparación del calibrado con matriz de Zircaloy.

	ml D. Final	ml matriz	ml H <sub>2</sub> O	ml Rh
STD0	0	5	5	0,1
STD1	0,2	5	4,8	0,1
STD2	0,5	5	4,5	0,1
STD3	1	5	4	0,1
STD4	2,5	5	2,5	0,1

La disolución de la matriz se prepara como las muestras, es decir, se disuelven 0,2 g de Zircaloy y se lleva a un volumen de 100 ml en matraz aforado de plástico. Preparando el calibrado como se indica, se obtienen las siguientes concentraciones para cada punto del calibrado:

Tabla 15. Concentraciones ensayadas para la obtención de la recta de calibrado con matriz de Zircaloy.

Elemento	ppb en disolución / ppm en muestra equivalentes				
	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4
B	0	0,2	0,5	1	2,5
Mg	0	4	10	20	50
Al	0	10	25	50	125
Ca	0	4	10	20	50
Ti	0	10	25	50	125
Mn	0	8	20	40	100
Co	0	4	10	20	50
Ni	0	10	25	50	125
Cu	0	8	20	40	100
Nb	0	40	100	200	500
Mo	0	10	25	50	125
Hf	0	20	50	100	250
W	0	20	50	100	250

Tanto para la preparación del calibrado, como para las muestras se añade 5 ml de la disolución de Zircaloy (0,2 g en 100 ml) y se lleva a 10 ml. Por lo que para el cálculo de las concentraciones de las impurezas 1 ppm de impureza en Zircaloy corresponde con 1 ppb de impureza en disolución.

Para algunos elementos (B, Al, Ti, Ni, Cu y Hf) el punto 0 del calibrado tiene una concentración diferente de 0, debido a que la matriz no está exenta de todos los elementos, por lo que una vez analizado el calibrado se corregirá con las concentraciones de la matriz.

### **Resultados obtenidos de los análisis realizados con las rectas de calibrado con matriz de Zircaloy**

Se comprueba que las rectas de calibrado tengan un buen ajuste lineal, se observa que todas las rectas presentan un ajuste lineal con un coeficiente de determinación  $R^2$  superior a 0,99. Sin embargo, en la recta del Cd no se obtiene un ajuste lineal debido a las interferencias mencionadas anteriormente. Esto hace que el Cd no se pueda analizar igual que los demás elementos, por lo tanto, se descarta del método y se estudiará su análisis mediante otros métodos (utilización de otras técnicas, ecuaciones de interferencias, etc.). Dicho estudio queda fuera del alcance del presente trabajo. Se analizan los patrones X868 y X869 y se obtienen los resultados mostrados a continuación. La medida se considerará aceptable si la recuperación se encuentra entre 75-125% del valor del certificado.

Tabla 16. Resultados del patrón X868 con recta con de matriz de Zircaloy.

X868				
Elemento	Resultado (ppm)	Certificado (ppm)	% Recuperación	Disposición
Al	110	122	90	Aceptado
B	3,58	3,20	112	Aceptado
Ca	4,1	< 10	OK	Aceptado
Cd	0,14	< 0.2	OK	Aceptado
Co	36	42	86	Aceptado
Cu	71	83	86	Aceptado
Hf	172	178	97	Aceptado
Mg	0,46	< 5	OK	Aceptado
Mn	47	51	91	Aceptado
Mo	114	128	89	Aceptado
Nb	611	570	107	Aceptado
Ni	119	146	82	Aceptado
Ti	92,1	122	75	Aceptado
W	111,7	148	75	Aceptado

Tabla 17. Resultados del patrón X869 con recta con de matriz de Zircaloy.

X868				
Elemento	Resultado (ppm)	Certificado (ppm)	% Recuperación	Disposición
Al	62	69	90	Aceptado
B	0,34	0,31	108	Aceptado
Ca	4,04	< 10	OK	Aceptado
Cd	0,15	< 0.2	OK	Aceptado
Co	16	18	85	Aceptado
Cu	35	39	89	Aceptado
Hf	81	83	97	Aceptado
Mg	0,57	< 5	OK	Aceptado
Mn	43	51	85	Aceptado
Mo	53	64	84	Aceptado
Nb	323	298	108	Aceptado
Ni	74	95	78	Aceptado
Ti	51	59	85	Aceptado
W	64,74	87,48	74	Aceptado

Los resultados obtenidos reportan valores con disposición aceptable según los criterios aplicables. Se puede observar que el Cd reporta valores por debajo del límite indicado en el certificado de los patrones, lo que indica que utilizando rectas con matriz de Zircaloy se puede paliar el efecto matriz y no se obtienen resultados sobrestimados.

### 3.5 Conclusiones de los análisis preliminares

En los estudios preliminares llevados a cabo, se han realizado pruebas con dos tipos de calibrado con las siguientes características:

- Calibrado exento de matriz de Zircaloy:
  - Dos calibrados: intervalo alto (de 0 a 200 ppm) e intervalo bajo (0 a 5 ppm) para todos los elementos.
  - Disolución de las muestras: 0,2 g en 100 ml HNO<sub>3</sub> 1%.
  - Muestras sin diluir.
  - Análisis con los isótopos recomendados para estudio de interferencias.

- Calibrado con matriz de Zircaloy:
  - Calibrado diferente para cada tipo de elemento ajustado a las concentraciones requeridas (ver Tabla 15).
  - Matriz añadida al calibrado en dilución 1:1 (5 ml en 10 ml).
  - Disolución de las muestras: 0,2 g en 100 ml HNO<sub>3</sub> 1%.
  - Muestra diluidas 1:1, para tener la misma concentración de Zr, tanto en el calibrado como en muestras.
  - Análisis con los isótopos con menos interferencias tras el estudio de las mismas.

Con el primer calibrado se obtienen resultados sobrestimados en Ti-48, Mo-95 y Cd-111. Tras un análisis de interferencias se obtiene que estos isótopos están interferidos principalmente por el Zr, por lo que se cambia a los isótopos Ti-49, Mo-98 y Cd-113, los cuales son menos abundantes, pero están menos interferidos, como se puede comprobar gráficamente en el apartado 3.2.

Se vuelve a analizar con los nuevos isótopos propuestos y se obtienen valores aceptables para el Ti y el Mo, pero no para el Cd, pese a ser el isótopo Cd-113 el menos interferido de todos.

Puesto que no hay forma de paliar esta interferencia se opta por utilizar una recta que contenga la matriz de Zircaloy para evitar esta sobrestimación.

Al no obtener un ajuste lineal del Cd, debido a que a pesar de utilizar el isótopo menos interferido (Cd-113), este aún posee interferencias notables. Esto provoca que no se pueda realizar un calibrado a los niveles requeridos debido a que la señal de fondo es demasiado alta y enmascara la señal del Cd. Por tanto, se concluye que el Cd no se puede analizar mediante este ajuste y se realizarán estudios futuros para el análisis de dicho elemento.

Utilizando el calibrado con matriz se obtienen resultados aceptables en todos los elementos. Además, al leer la muestra diluidas 1:1 se disminuye la concentración de Zr sin comprometer las concentraciones mínimas de las impurezas en los patrones analizados y muestras de proceso.

Por tanto, se concluye con los análisis preliminares que para la cualificación de este método analítico se utilizará el calibrado con matriz de Zircaloy descrito en el punto 3.4 de este trabajo.

## 4. PARÁMETROS FINALES ÓPTIMOS DEL EQUIPO Y DEL ENSAYO

### 4.1 Parámetros del ensayo

#### ➤ Calibrado

El calibrado se prepara como se ha indicado en el punto 3.4, obteniéndose las siguientes concentraciones para los diferentes puntos de las rectas.

Tabla 18. Concentraciones de la recta de calibrado con matriz de Zircaloy.

Elemento	ppb en disolución / ppm en muestra equivalentes				
	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4
B	0.15	0.35	0.65	1.15	2.65
Mg	0	4	10	20	50
Al	50	60	75	100	175
Ca	0	4	10	20	50
Ti	10	20	35	60	135
Mn	0	8	20	40	100
Co	0	4	10	20	50
Ni	25	35	50	75	150
Cu	5	13	25	45	105
Nb	0	40	100	200	500
Mo	0	10	25	50	125
Hf	50	70	100	150	300
W	0	20	50	100	250

Para algunos elementos (B, Al, Ti, Ni, Cu y Hf) el punto 0 del calibrado tiene una concentración dada debido a que la matriz no está exenta de todos los elementos. Estas concentraciones iniciales pueden cambiar dependiendo de la concentración de la matriz utilizada.

#### ➤ Muestras

Las muestras se preparan como se indica en el punto 2.3. Se disuelven 0,2 g de Zircaloy y se lleva a un volumen de 100 ml. Como se utiliza el calibrado con matriz de Zircaloy se trasvasan 5 ml de muestra a un tubo de plástico y se completan con 5 ml de H<sub>2</sub>O (dilución 1:1). Además, se añade el patrón interno: 100 µl de Rh de 1 ppm.

### 4.2 Parámetros del equipo

En este apartado, y a modo de resumen, se recogen los valores de los parámetros óptimos de trabajo con el equipo. Las masas de los isótopos finales de los elementos analizados se muestran en la Tabla 19. En el caso de los parámetros instrumentales, estos quedan resumidos en la Tabla 20.

Tabla 19. Masas óptimas de los isótopos a analizar en las condiciones descritas.

Elemento	Masa	Elemento	Masa
B	11	Ni	60
Mg	24	Cu	63
Al	27	Nb	93
Ca	44	Mo	98
Ti	49	Cd	113
Mn	55	Hf	178
Co	59	W	182

Tabla 20. Parámetros óptimos instrumentales del ICP-MS para los estudios de análisis de metales en Zircaloy.

PARAMETRO	VALOR
“Plasma gas flow”	15 L/min
“Forward power”	1500 W
Bomba peristáltica	0,1 rps
Celda de Colisión	Sí
Software	ChemStation
Método	Zr_IMP
**“Make up gas flow”	De 0 a 1 L/min
**“Carrier gas flow”	De 0.8 a 1.3 L/min
* Flujo de Helio	De 3 a 6 mL/min

\*Parámetros recomendados

Los parámetros marcados como recomendados son los indica el manual de Agilent, según el tipo de análisis que se vaya a realizar. Se trata de parámetros que se pueden optimizar en función de las condiciones del plasma.

En lo que respecta al sistema del equipo, de manera general se utilizará un sistema apto para el análisis de muestras que contengan HF, como es el caso de las muestras del presente estudio. Los componentes del sistema utilizado se describen a continuación:

- Nebulizador: sistema Microflow de teflón.
- Cámara de nebulización: teflón.
- Antorcha: cuarzo e introducción de muestras de platino.
- Cono “Sampler”: platino.
- Cono “Skimmer”: platino.

## 5. PLAN DE CUALIFICACIÓN

En el plan de cualificación se definen como se calculan los diferentes parámetros necesarios para la validación del método, así como los criterios la aceptación de cada uno de dichos parámetros y la validación final del método.

### 5.1 Intervalo de trabajo y linealidad del método propuesto

Se preparan curvas de calibrado a diferentes concentraciones para cada elemento, se comprueba así la respuesta lineal en el intervalo previsto de trabajo.

Los puntos del calibrado se definen con arreglo a la norma estándar ASTM B350/B350M. Se prepararán curvas de calibrado en diferentes días para analizar la linealidad del equipo para los elementos analizados.

Como se indica en apartados anteriores, los calibrados de este método deben incluir matriz de Zircaloy en una concentración dada, en este caso se trata de una matriz de Zircaloy-4. La concentración de Zircaloy en el calibrado debe ser la misma que en las muestras (así como la concentración de ácido y demás parámetros). Con las diluciones que se indican en el método de preparación, tanto calibrado como muestras deben tener una concentración de 2000 ppm de Zr. Las concentraciones de los distintos puntos de calibrado se muestran en la Tabla 18, en el apartado 4.1 de este Proyecto de Investigación.

Los criterios que se seguirán para verificar que la cualificación es aceptable son los siguientes:

- Las rectas de calibrado deben tener un coeficiente de determinación  $R^2$  mayor de 0,99 para un ajuste lineal ( $y = ax + b$ ).
- El intervalo de concentración de trabajo debe ser suficiente para el análisis de los metales en muestras de Zircaloy, para cubrir los límites especificados en la ASTM B350/B350M.

### 5.2 Límites de detección y cuantificación

Para el cálculo de límite de detección de cada elemento se analizan 8 muestras blanco que contienen solo una matriz de Zircaloy, lo más exenta posible de los metales a analizar, en 3 días diferentes.

El límite de detección (LD) se calcula como 3 veces la desviación estándar de los blancos dividido por la pendiente de la curva de calibrado:

$$LD = \frac{3 \times S_b}{a}$$

Posteriormente, se calcula el límite de cuantificación (LC) como 10/3 del límite de detección:

$$LC = \frac{10 \times LD}{3}$$

Los límites de detección deben ser lo suficientemente bajos como para permitir la medida de concentraciones por debajo del límite indicado en la especificación de la ASTM, para cada

tipo de producto y cada elemento. En el caso de los límites de cuantificación obtenidos deberán ser, por lo menos  $\frac{1}{2}$  del límite de la ASTM, como se indica en la-Tabla 21. Para los elementos minoritarios como el B y el Cd, el límite de cuantificación podrá ser de  $\frac{2}{3}$  el límite de la ASTM.

Tabla 21. Límites de aceptación según ASTM B350/350M.

<b>Límites de aceptación ASTM B350/350M (ppm)</b>		
<b>Elemento</b>	<b>Zircaloy-2</b>	<b>Zircaloy-4</b>
Al	75	75
B	0,5	0,5
Cd	0,5	0,5
Ca	30	30
Co	20	20
Cu	50	50
Hf	100	100
Mg	20	20
Mn	50	50
Mo	50	50
Ni	-	70
Nb	100	100
W	100	100
Ti	50	50

### 5.3 Exactitud y precisión

Para el cálculo de la exactitud y precisión del método en condiciones de reproducibilidad se realizan diferentes pruebas. Se prepararon y analizaron mediante ICP-MS diferentes estándares con matriz de Zircaloy dopada con los elementos a tres niveles de concentración diferentes.

Para cubrir todo el rango y verificar los límites de cuantificación, como ya se ha mencionado, se definen tres niveles de concentración (bajo, medio y alto) cuyo valor para cada elemento queda reflejado en la Tabla 22. De igual manera, para estos tres niveles de concentración, se prepararon diferentes materiales de certificados referencia (MCR) (262883, X867, X868 y X869) y patrones de verificación internos, preparados a partir de disoluciones multielementales certificadas y matriz de Zircaloy-4.

Tabla 22. Concentraciones de las disoluciones de los patrones de cada elemento y en cada uno de los tres niveles de concentración ensayados.

	Nivel bajo		Nivel medio		Nivel alto	
	Conc (ppm)	Patrón	Conc (ppm)	Patrón	Conc (ppm)	Patrón
B	0.31	X869	0.44	X867	3.2	X868
Mg	4	PVI-1	20	PVI-3	50	PVI-4
Al	31	262883	69	X869	122	X868
Ca	10	PVI-2	20	PVI-3	50	PVI-4
Ti	19	X867	59	X869	122	X868
Mn	8	PVI-1	51	X868	100	PVI-4
Co	4	PVI-1	18	X869	42	X868
Ni	32	X867	95	X869	146	X868
Cu	20	PVI-2	39	X869	83	X868
Nb	40	PVI-1	100	X867	298	X869
Mo	10	X867	64	X869	128	X868
Hf	30	X867	83	X869	178	X868
W	20.58	X867	100	PVI-3	250	PVI-4

Con los niveles de concentración utilizados se cubre todo el rango necesario para cualificar el método:

- Nivel bajo: se trata de concentraciones por debajo del límite de la ASTM (por lo menos  $\frac{1}{2}$  y  $\frac{2}{3}$  para los elementos minoritarios).
- Nivel medio: concentraciones próximas el límite de la ASTM.
- Nivel alto: concentraciones por encima del límite de la ASTM para validar todo el rango de análisis.

Estas muestras se prepararán y se analizarán un mínimo de 8 veces, y por lo menos, por dos analistas diferentes, para poder realizar el estudio en condiciones de reproducibilidad. Los criterios de aceptación para estos parámetros serán:

**Exactitud:** la recuperación de la concentración media obtenida en ocho días (al menos), en condiciones de reproducibilidad (diferentes días y diferentes analistas) y, por lo menos, a dos niveles de concentración diferente, deberá estar entre el 75% y el 125% del valor del certificado. La recuperación se calculará como:

$$\text{Recuperación (\%)} = \frac{\text{Concentración}_{\text{medida}}}{\text{Concentración}_{\text{certificado}}} \cdot 100$$

**Precisión:** la desviación estándar relativa (%RSD) de la concentración promedio, en al menos ocho análisis diferentes, en condiciones de reproducibilidad y en dos niveles de concentración diferentes, debe ser inferior al 20%.

## 5.4 Muestras de proceso

Este paso de la cualificación consiste en el análisis de muestra de proceso tanto de Zircaloy-2 como de Zircaloy-4.

Se debe comprobar que las muestras cumplen con el criterio de aceptación, es decir, si están por debajo del límite de la ASTM (Tabla 21). Se analizarán un mínimo de dos muestras por tipo de producto.

## 5.5 Incertidumbre

La cualificación de este método se lleva a cabo utilizando MCR (Material Certificado de Referencia), por lo que se utilizará el método estadístico de la caja negra para la estimación global de la incertidumbre, el cual se explica a continuación.

El método de la caja negra tiene en cuenta los siguientes parámetros: incertidumbre del material de referencia, incertidumbre de la reproducibilidad y un factor de corrección (sesgo) que se aplica en función del índice de compatibilidad. Este índice de compatibilidad (IC) es un estadístico que permite comparar los resultados de dos análisis en base a los valores obtenidos y las incertidumbres asociadas. En este caso, sirve para comparar la media de los valores con el valor de referencia y verificar si la diferencia entre ambos puede ser atribuible a las incertidumbres. En función del valor obtenido se aplicará o no el factor de corrección a la incertidumbre global (si el valor del IC es mayor de 2, se aplicará dicho factor).

El índice de compatibilidad se calcula como se indica a continuación:

$$IC = \frac{|V_c - V_m|}{\sqrt{U_p^2 + \left(\frac{S_R}{\sqrt{N}}\right)^2}} \leq 2$$

donde:

$V_c$ : valor de referencia certificado (ppm).

$V_m$ : valor medido medio (ppm).

$U_p$ : incertidumbre del patrón de referencia.

$S_R$ : desviación estándar de los valores medidos (reproducibilidad).

$N$ : número de repeticiones.

También se calcula el error relativo, a modo informativo, para ver cuánto se desvía el resultado promedio del valor del certificado. Se calcula como se indica a continuación:

$$\text{Error relativo (\%)} = \frac{|V_c - V_m|}{V_c} \cdot 100$$

La incertidumbre del patrón de referencia viene dada en el certificado del mismo con una probabilidad del 95% (incertidumbre expandida, con  $k=2$ ). En el caso de los patrones certificado, se utiliza dicha incertidumbre, pero en el caso de los patrones de verificación internos preparados a partir de disoluciones multielementales certificadas se calcula la incertidumbre mediante la propagación de varianzas, teniendo en cuenta la preparación de los mismos.

Para el cálculo hay que tener en cuenta las diluciones realizadas según la fórmula:

$$\text{Nivel dilución (mg/L)} = \frac{P(\text{mg/L}) \cdot V_p(\text{ml})}{V_M(\text{ml})}$$

donde:

Nivel dilución: indica la incertidumbre asociada a cada dilución realizada.

P: concentración del patrón.

$V_p$ : volumen a tomar (micropipeta).

$V_M$ : volumen al que se lleva la dilución.

Por tanto, la propagación de errores queda como se indica:

$$U^2(\text{nivel}) = U^2(P) \cdot c^2(P) + U^2(V_p) \cdot c^2(V_p) + U^2(V_M) \cdot c^2(V_M)$$

Aplicando derivadas parciales, transformando la incertidumbre expandida a no expandida y multiplicando por los valores correspondiente para obtener la incertidumbre de cada componente (patrón, micropipeta y matraz), se obtiene la siguiente fórmula:

$$U(\text{nivel}) = \sqrt{\left(P \cdot \frac{\%U_{cert}}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{V_p}{V_M}\right)^2 + \left(V_p \cdot \frac{\%U_{V_p}}{\sqrt{3}}\right)^2 \cdot \left(\frac{P}{V_M}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_M}}{\sqrt{3}}\right)^2 \cdot \left(-\frac{P \cdot V_p}{V_M^2}\right)^2}$$

donde:

P: concentración del patrón.

$V_p$ : volumen a tomar (micropipeta).

$V_M$ : volumen al que se lleva la dilución.

$\%U_{cert}$ : incertidumbre de cada patrón monoelemental en tanto por ciento ( $K=2$ ).

$\%U_{V_p}$ : porcentaje de incertidumbre de la micropipeta en función del volumen utilizado.

$U_{V_M}$ : incertidumbre del matraz utilizado.

Se aplicarán tantos niveles como diluciones sean necesarias para llegar a la concentración deseada, según se indica en el esquema de preparación de diluciones (ver Fig. 17).

Finalmente, se multiplica por el factor K (normalmente 2 para un intervalo de confianza del 95%), para convertir a incertidumbre expandida:

$$I_{Patron} = U_{Patron} \cdot K$$

donde:

$I_{Patron}$ : incertidumbre del patrón.

$U_{Patron}$ : error del nivel final según el número de diluciones.

K: factor 2 para un intervalo de confianza del 95%.

Una vez evaluado el índice de compatibilidad y obtenido las incertidumbres de todos los patrones utilizados se procede al cálculo de la incertidumbre global, como se indica en la siguiente fórmula:

$$U_{Global} = \sqrt{U_{Patron}^2 + U_{Reprod}^2 + U_{Repet}^2 + U_{Corr}^2} = \sqrt{\left(\frac{I_{Patron}}{K}\right)^2 + \left(\frac{S_R}{\sqrt{N}}\right)^2 + \left(\frac{S_R}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{|V_c - V_m|}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

$$I_{Global} = U_{Global} \cdot K$$

donde:

$I_{Patron}$ : incertidumbre del patrón.

K: factor 2 para un intervalo de confianza del 95%.

$S_R$ : desviación estándar de los valores medidos (reproducibilidad).

N: número de repeticiones en condiciones de reproducibilidad.

n: número de repeticiones en condiciones de repetibilidad (si la muestra sólo se ha ensayado una vez por día el factor será 1).

$V_c$ : valor de referencia certificado (ppm).

$V_m$ : valor medido medio (ppm).

$I_{Global}$ : incertidumbre global (es la que se aplica a la medida final).

La incertidumbre finalmente se expresará en términos relativos, es decir, se divide entre el valor medio obtenido:

$$\%I_{Global} = \frac{I_{Global}}{\bar{X}} \cdot 100$$

donde:

$I_{Global}$ : incertidumbre global.

$\bar{X}$ : valor medio obtenido en condiciones de reproducibilidad.

El término  $U_{corr}$ , se emplea para corregir el sesgo, por lo que sólo se utiliza si  $IC > 2$ .

La incertidumbre depende de todos los factores que aporten al cálculo final de la medida y de la cualificación (preparación, exactitud, precisión, etc.). Sin embargo, dependerá en gran medida de la incertidumbre asociada a los MRC utilizados y del % RSD obtenido para cada elemento.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se resumen los resultados obtenidos en los cálculos detallados en el apartado 5 “Plan de cualificación” y se hace una discusión de estos, concluyendo si cumplen los requisitos detallados en dicho plan.

### 6.1 Linealidad y rango

Se realizan calibrados para cada sesión de análisis, en distintos días y por distintos operarios.

A continuación, en la Tabla 23, se muestran los resultados de dos calibrados diferentes:

*Tabla 23. Resultados de los parámetros del ajuste lineal (pendiente, ordenada en el origen y  $R^2$ ) de dos calibrados realizados en días diferentes y por distintos operarios.*

Elemento	$R^2$	Pendiente	Ordenada
B	0.9990	7.88E-03	1.61E-03
Mg	0.9994	5.39E-02	8.43E-02
Al	0.9990	3.87E-02	2.67E-01
Ca	0.9998	3.90E-03	5.92E-02
Ti	0.9998	1.46E-02	-1.25E-01
Mn	0.9998	3.37E-01	2.116
Co	0.9998	4.79E-01	2.66E-01
Ni	0.9998	1.09E-01	-1.34E+00
Cu	0.9998	2.58E-01	5.42E-01
Nb	0.9992	7.52E-01	13.88
Mo	0.9998	2.38E-01	2.44E-01
Hf	0.9998	4.74E-01	1.409
W	0.9998	2.08E-01	2.90E-01

Elemento	$R^2$	Pendiente	Ordenada
B	0.9986	8.08E-03	8.27E-04
Mg	0.9990	5.04E-02	6.75E-02
Al	0.9992	3.79E-02	8.84E-02
Ca	0.9988	3.65E-03	5.91E-02
Ti	0.9998	1.39E-02	-1.19E-01
Mn	10.000	3.33E-01	2.013
Co	10.000	4.63E-01	2.53E-01
Ni	10.000	1.07E-01	-1.39E+00
Cu	10.000	2.51E-01	4.77E-01
Nb	0.9998	7.62E-01	21.2
Mo	10.000	2.39E-01	2.41E-01
Hf	0.9984	4.96E-01	1.332
W	10.000	2.31E-01	-5.40E-02

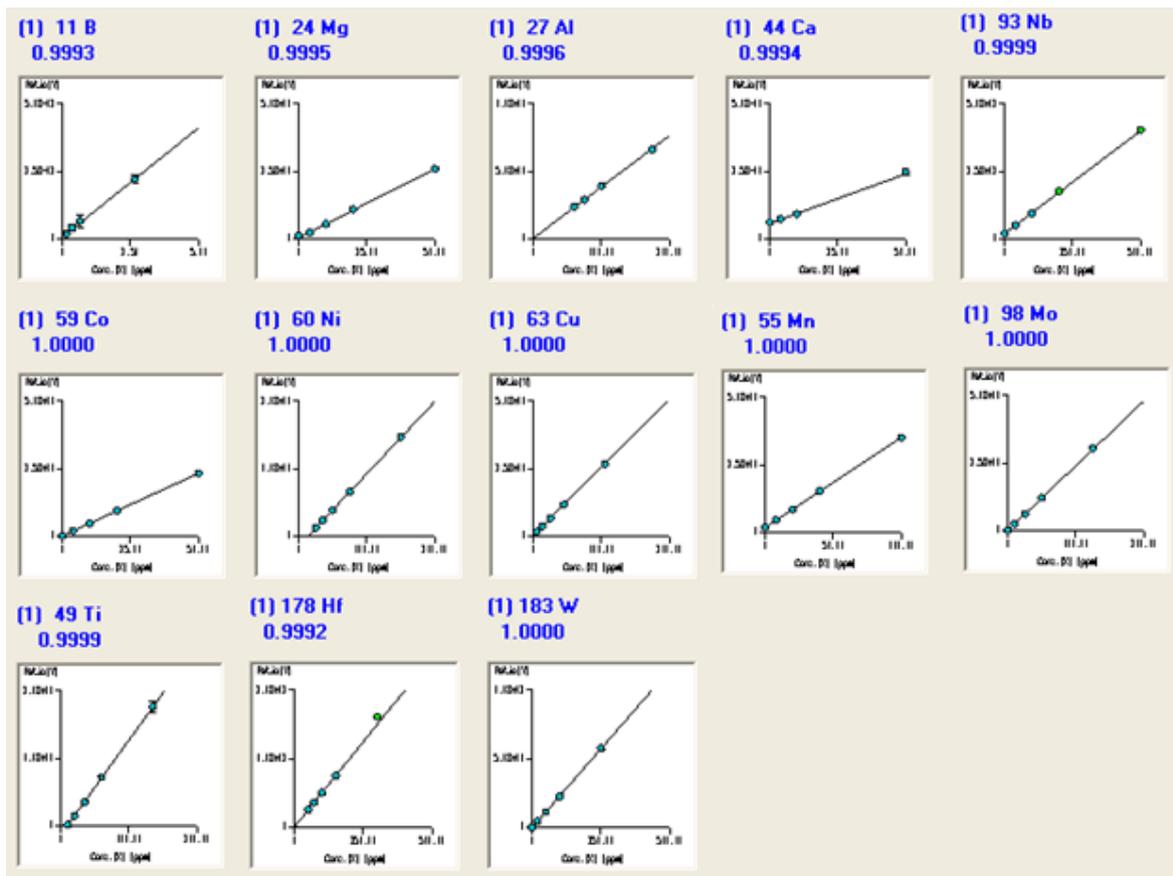


Fig. 18. Rectas de calibrado para cada uno de los elementos estudiados que pueden aparecer como impurezas asociadas en la composición del Zircaloy.

Como se puede observar en la Figura 18, se obtiene un ajuste lineal ( $y = ax + b$ ) para todos los elementos. Además, se obtiene un coeficiente de regresión  $R^2$  por encima de 0,99 para todos los casos, por lo que cumple el criterio del plan de cualificación. También puede comprobarse como los calibrados de cada elemento cubren el intervalo de concentración necesario establecidos en los límites marcados por la ASTM, tal como se indica en el punto 4.1 “Parámetros del ensayo” y el punto 2.3 del TFM “Normativa aplicable al Zircaloy: composición y límites de impurezas”.

El Cd no se incluye en este apartado ya que, se trata de un caso particular y se describirá detalladamente en apartados posteriores.

## 6.2 Límites de detección y cuantificación

Se realiza el cálculo de los límites de detección (LD) y cuantificación (LC), como se indica en el plan de cualificación. Para ello, se analizaron 8 muestras blanco que contienen solo una matriz de Zircaloy, lo más exenta posible de los metales a analizar, en 3 días diferentes. Se

calcula un límite de detección por cada día de análisis (LD-1, LD-2, LD-3) utilizando para su cálculo los valores de las 8 muestras blanco analizadas.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

*Tabla 24. Límites de detección y de cualificación obtenidos para cada elemento analizado en cada uno de los tres días (LD-1, LD-2 y LD-3) y los valores máximos de estos propuestos por la norma ASTM.*

Elemento	LD-1 (ppm)	LD-2 (ppm)	LD-3 (ppm)	LD MEDIA (ppm)	LC (ppm)	Límites propuestos (ppm)	Máx ASTM (ppm)
B	0,03	0,04	0,04	0,04	0,12	0,3	0,5
Mg	0,11	0,54	0,69	0,45	1,49	4	20,0
Al	0,69	0,37	0,57	0,54	1,81	30	75,0
Ca	0,41	1,57	1,54	1,17	3,91	10	30,0
Ti	3,81	3,88	3,83	3,84	12,81	20	50,0
Mn	0,03	0,02	0,03	0,03	0,09	8	50,0
Co	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	4	20,0
Ni	8,69	8,64	8,64	8,65	28,85	30	70,0
Cu	0,04	0,03	0,04	0,04	0,12	20	50,0
Nb	0,25	0,28	0,12	0,22	0,72	40	100,0
Mo	0,02	0,02	0,02	0,02	0,06	10	50,0
Hf	2,50	2,39	2,42	2,44	8,13	30	100,0
W	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	20	100,0

En la Tabla 24 se muestran los resultados obtenidos de LD y LC para los diferentes elementos analizados. En ella, se puede observar que se obtienen límites de cuantificación bastante por debajo del límite máximo fijado por la ASTM. Todos los límites de detección obtenidos están por debajo de  $\frac{1}{2}$  del límite de la ASTM para cada uno de los elementos. Sin embargo, se fija unos límites mayores, con objeto de poder realizar la verificación de la precisión y exactitud en dichos límites con los patrones disponibles. Estos límites propuestos también se encuentran por debajo de  $\frac{1}{2}$  del límite de la ASTM, a excepción del boro (B), el cual se puede fijar en  $\frac{2}{3}$  del límite de la ASTM, tal como se marca en el plan de cualificación.

### 6.3 Exactitud y precisión

Para el estudio de la reproducibilidad del método, las disoluciones patrón de cada elemento, junto con los puntos para obtener sus correspondientes calibrados, se prepararon y analizaron de 9 a 15 veces (en la columna N se indica el número de veces para cada elemento, cada repetición corresponde días diferentes, esto es, si N es 10, se ha analizado en 10 días diferentes) y por dos operarios diferentes. Los ensayos fueron llevados a cabo a tres niveles de concentración (bajo, medio y alto). En las siguientes tablas (Tablas 25 a 27) se resumen los resultados obtenidos para los diferentes niveles de concentración, especificando el número

de repeticiones (N) realizadas de cada muestra en condiciones de reproducibilidad y se calcula el porcentaje de RSD, además del porcentaje de la recuperación.

Tabla 25. Resultados obtenidos para el ensayo del cálculo de la exactitud y la precisión en la determinación de los elementos estudiados para el nivel de concentración establecido como bajo.

Elemento	N	Resultado medio (ppm)	Concentración certificada (ppm)	RSD (%)	Recuperación (%)
B	12	0,31	0,31	9	101
Mg	15	4,0	4,0	9	100
Al	12	32,7	31,0	6	106
Ca	9	9,5	10,0	11	95
Ti	12	21,6	19,0	4	114
Mn	15	8,0	8,0	3	99
Co	15	4,0	4,0	2	100
Ni	12	36,1	32,0	3	113
Cu	10	20,4	20,0	10	102
Nb	15	37,4	40,0	7	94
Mo	12	10,0	10,0	4	100
Hf	12	30,9	30,0	12	103
W	12	23,7	20,0	8	118

Tabla 26. Resultados obtenidos para el ensayo del cálculo de la exactitud y la precisión en la determinación de los elementos estudiados para el nivel de concentración establecido como medio.

Elemento	N	Resultado medio (ppm)	Concentración certificada (ppm)	RSD (%)	Recuperación (%)
B	9	0,44	0,44	13	100
Mg	10	20,0	20,0	3	100
Al	12	67,9	69,0	6	98
Ca	9	20,3	20,0	11	101
Ti	12	58,3	59,0	2	99
Mn	12	51,4	51,0	5	101
Co	12	16,7	18,0	3	93
Ni	12	80,5	95,0	2	85
Cu	12	37,3	39,0	4	96
Nb	12	95,2	100,0	7	95
Mo	12	55,7	64,0	3	87
Hf	12	82,0	83,0	4	99
W	10	102,1	100,0	4	102

Tabla 27. Resultados obtenidos para el ensayo del cálculo de la exactitud y la precisión en la determinación de los elementos estudiados para el nivel de concentración establecido como alto.

Elemento	N	Resultado medio (ppm)	Concentración certificada (ppm)	RSD (%)	Recuperación (%)
B	9	3,5	3,2	11	111
Mg	10	48,6	50,0	4	97
Al	12	120,5	122,0	5	99
Ca	10	50,0	50,0	10	100
Ti	12	100,6	122,0	3	82
Mn	10	98,5	100,0	3	99
Co	12	39,0	42,0	3	93
Ni	12	137,0	146,0	4	94
Cu	12	76,5	83,0	4	92
Nb	12	320,0	298,0	2	107
Mo	12	119,4	128,0	3	93
Hf	12	175,6	178,0	3	99
W	10	254,2	250,0	5	102

Para todos los niveles y elementos se realizan más de 8 repeticiones en condiciones de reproducibilidad. Se puede observar que las recuperaciones del valor medio con respecto al valor certificado se encuentran todas entre el 75-125% que se indicaba en el plan de cualificado. Cabe destacar que, aunque se pusiera ese límite como criterio de aceptación, todos los resultados se encuentran entre el 80-120% de recuperación.

También se observa que el porcentaje de desviación estándar de todas las repeticiones se encuentran por debajo del 20%, criterio establecido para la validación del método. Como en el caso de la recuperación, se observa que se obtienen %RSD muy inferiores al 20%, siendo el 13% (B en el nivel medio) la RSD más alta que se obtiene en todo el estudio.

A la vista de los datos obtenidos puede establecerse que los resultados cumplen con los criterios establecidos en el plan de cualificación.

#### 6.4 Muestras de proceso

Se preparan y analizan dos tipos diferentes de muestras. Se trata de cuatro muestras de Zircaloy-2 (con Ni como constituyente) y cuatro de Zircaloy-4 (exenta de Ni). Los resultados obtenidos en los análisis realizados para las diferentes muestras ensayadas, relativos al contenido de cada uno de los elementos analizados que pueden estar contenidos como impurezas en las muestras de Zircaloy, se muestran en las Tablas 28 y 29.

Tabla 28. Resultados obtenidos en el análisis de las muestras de Zircaloy-2 conteniendo Ni.

Elemento	Zircaloy-2							
	Muestra 1		Muestra 2		Muestra 5		Muestra 6	
	Resultado (ppm)	Disposición						
B	< 0,3	Aceptado						
Mg	< 4,0	Aceptado						
Al	< 30	Aceptado	< 30	Aceptado	< 30	Aceptado	34,8	Aceptado
Ca	< 10	Aceptado						
Ti	< 20	Aceptado						
Mn	< 8,0	Aceptado						
Co	< 4,0	Aceptado						
Ni	N/A	-	N/A	-	N/A	-	N/A	-
Cu	< 20	Aceptado						
Nb	< 40	Aceptado						
Mo	< 10	Aceptado						
Cd	< 0,2	Aceptado	< 0,2	Aceptado	< 0,2	Aceptado	0,2	Aceptado
Hf	35,2	Aceptado	49,0	Aceptado	34,8	Aceptado	48,1	Aceptado
W	< 20	Aceptado						

Tabla 29. Resultados obtenidos en el análisis de muestras de Zircaloy-4 exentas de contenido en Ni.

Elemento	Zircaloy-4							
	Muestra 3		Muestra 4		Muestra 7		Muestra 8	
	Resultado (ppm)	Disposición						
B	< 0,3	Aceptado						
Mg	< 4,0	Aceptado						
Al	46,5	Aceptado	49,2	Aceptado	53,8	Aceptado	51,4	Aceptado
Ca	< 10	Aceptado	10,6	Aceptado	< 10	Aceptado	10,5	Aceptado
Ti	< 20	Aceptado						
Mn	< 8,0	Aceptado						
Co	< 4,0	Aceptado						
Ni	< 30	Aceptado						
Cu	< 20	Aceptado						
Nb	< 40	Aceptado						
Mo	< 10	Aceptado						
Cd	< 0,2	Aceptado						
Hf	56,1	Aceptado	49,2	Aceptado	53,7	Aceptado	51,3	Aceptado
W	< 20	Aceptado						

Como puede comprobarse de los datos reflejados en ambas Tablas, 28 y 29, todos los resultados obtenidos para la concentración (en ppm) de cada elemento, se encuentran por

debajo del límite de la ASTM, por lo que se consideran valores aceptables según el plan de cualificación y la propia norma (ASTM).

Cabe destacar que en algunos elementos (Al y Hf), la concentración está por encima del límite de cuantificación, pero se trata de valores normales para dichos elementos y tipo de producto. Además, los valores obtenidos en la mayoría de los elementos se encuentran muy por debajo del propio límite de cuantificación.

## 6.5 Incertidumbre

Los resultados del cálculo de las incertidumbres de los patrones se muestran en la Tabla 30. Las incertidumbres de los patrones certificados son las que se indican en el certificado con un intervalo de confianza del 95% ( $K=2$ ). Las incertidumbres de los patrones de verificación interna (PVI) se calculan como si indica en el punto 5.5 de esta memoria, dicha incertidumbre también se da con un intervalo de confianza del 95% ( $K=2$ ).

Tabla 30 - Incertidumbres de los patrones utilizados para la cualificación.

	Nivel bajo			Nivel medio			Nivel alto		
	Conc (ppm)	Incertidumbre (ppm)	Patrón	Conc (ppm)	Incertidumbre (ppm)	Patrón	Conc (ppm)	Incertidumbre (ppm)	Patrón
B	0,31	0,06	X869	0,44	0,01	X867	3,2	0,3	X868
Mg	4	0,1	PVI-1	20	0,5	PVI-3	50	1,4	PVI-4
Al	31	4,2	262883	69	5,0	X869	122	3,0	X868
Ca	10	0,2	PVI-2	20	0,3	PVI-3	50	0,8	PVI-4
Ti	19	4,0	X867	59	1,0	X869	122	16	X868
Mn	8	0,2	PVI-1	51	2,0	X868	100	1,4	PVI-4
Co	4	0,1	PVI-1	18	1,0	X869	42	1,0	X868
Ni	32	3,0	X867	95	5,0	X869	146	6,0	X868
Cu	20	0,3	PVI-2	39	1,0	X869	83	2,0	X868
Nb	40	1,0	PVI-1	100	10,0	X867	298	16	X869
Mo	10	1,0	X867	64	1,0	X869	128	2,0	X868
Hf	30	3,0	X867	83	4,0	X869	178	6,0	X868
W	21	2,0	X867	100	1,4	PVI-3	250	3,4	PVI-4

Al igual que en el cálculo de la precisión y la exactitud, el cálculo de la incertidumbre también se realiza para tres niveles de concentración (bajo, medio y alto). En los casos en el que el índice de compatibilidad (IC) es menor que 2, el término  $U_{\text{Corr}}$  será 0 ya que no se incluye en el cálculo de la incertidumbre global. Los resultados obtenidos para los diferentes elementos, para cada nivel de concentración, se muestran en las siguientes tablas (Tablas 31 a 33):

Tabla 31. Resultados para el cálculo de la incertidumbre para concentraciones en el nivel bajo.

Nivel bajo											
Elemento	N	Resultado medio (ppm)	Conc. certificada (ppm)	Error relativo (%)	IC	U <sub>Patron</sub> K = 2 (ppm)	U <sub>Reprod</sub> (ppm)	U <sub>Repet</sub> (ppm)	U <sub>Corr</sub> (ppm)	U <sub>Global</sub> K=2 (ppm)	U <sub>Global</sub> (%rel)
B	12	0,31	0,31	0,7	0,1	0,06	0,01	0,03	0,0	0,09	28
Mg	15	4,0	4,0	0,0	0,0	0,1	0,09	0,35	0,0	0,73	18
Al	12	32,7	31,0	5,6	0,8	4,2	0,53	1,84	0,0	5,66	17
Ca	9	9,5	10,0	4,7	1,3	0,2	0,35	1,06	0,0	2,24	24
Ti	12	21,7	19,0	13,9	1,3	4,0	0,23	0,79	0,0	4,32	20
Mn	15	7,9	8,0	0,7	0,4	0,2	0,07	0,28	0,0	0,61	8
Co	15	4,0	4,0	0,4	0,3	0,1	0,02	0,10	0,0	0,22	6
Ni	12	36,2	32,0	13,0	2,7	3,0	0,34	1,19	2,4	6,17	17
Cu	10	20,5	20,0	2,3	0,7	0,3	0,63	2,00	0,0	4,20	21
Nb	15	37,4	40,0	6,4	3,1	1,0	0,64	2,49	1,5	6,02	16
Mo	12	10,0	10,0	0,2	0,0	1,0	0,13	0,44	0,0	1,35	14
Hf	12	30,9	30,0	2,9	0,5	3,0	1,03	3,56	0,0	8,00	26
W	12	23,7	20,0	18,3	3,2	2,0	0,54	1,87	2,1	6,10	26

Tabla 32. Resultados para el cálculo de la incertidumbre para concentraciones en el nivel medio.

Nivel medio											
Elemento	N	Resultado medio (ppm)	Conc. certificada (ppm)	Error relativo (%)	IC	U <sub>Patron</sub> K = 2 (ppm)	U <sub>Reprod</sub> (ppm)	U <sub>Repet</sub> (ppm)	U <sub>Corr</sub> (ppm)	U <sub>Global</sub> K=2 (ppm)	U <sub>Global</sub> (%rel)
B	9	0,44	0,44	0,4	0,1	0,01	0,02	0,06	0,0	0,12	27
Mg	10	20,0	20,0	0,1	0,0	0,5	0,21	0,68	0,0	1,53	8
Al	12	67,9	69,0	1,7	0,4	5,0	1,22	4,23	0,0	10,13	15
Ca	9	20,3	20,0	1,5	0,4	0,3	0,73	2,19	0,0	4,63	23
Ti	12	58,4	59,0	1,1	1,0	1,0	0,37	1,28	0,0	2,84	5
Mn	12	51,4	51,0	0,8	0,3	2,0	0,72	2,51	0,0	5,59	11
Co	12	16,7	18,0	7,0	2,4	1,0	0,15	0,51	0,7	2,07	12
Ni	12	80,5	95,0	15,3	5,7	5,0	0,46	1,61	8,4	17,80	22
Cu	12	37,3	39,0	4,4	2,8	1,0	0,38	1,32	1,0	3,53	9
Nb	12	95,2	100,0	4,8	0,9	10,0	1,84	6,36	0,0	16,59	17
Mo	12	55,7	64,0	13,0	12,9	1,0	0,41	1,41	4,8	10,08	18
Hf	12	82,0	83,0	1,2	0,4	4,0	1,06	3,69	0,0	8,65	11
W	10	102,1	100,0	2,1	1,3	1,4	1,37	4,34	0,0	9,22	9

Tabla 33. Resultados para el cálculo de la incertidumbre para concentraciones en el nivel alto.

Nivel alto											
Elemento	N	Resultado medio (ppm)	Conc. certificada (ppm)	Error relativo (%)	IC	$U_{\text{Patron K=2}}$ (ppm)	$U_{\text{Reprod}}$ (ppm)	$U_{\text{Repet}}$ (ppm)	$U_{\text{Corr}}$ (ppm)	$U_{\text{Global K=2}}$ (ppm)	$U_{\text{Global}} (\% \text{rel})$
B	9	3,6	3,2	11,1	1,8	0,3	0,14	0,41	0,0	0,91	26
Mg	10	48,6	50,0	2,8	1,6	1,4	0,56	1,76	0,0	3,93	8
Al	12	120,6	122,0	1,2	0,6	3,0	1,66	5,74	0,0	12,32	10
Ca	10	50,0	50,0	0,1	0,0	0,8	1,63	5,15	0,0	10,83	22
Ti	12	100,6	122,0	17,5	2,7	16	0,78	2,69	12,3	29,93	30
Mn	10	98,5	100,0	1,5	1,2	1,4	0,98	3,10	0,0	6,65	7
Co	12	39,0	42,0	7,1	4,7	1,0	0,39	1,36	1,7	4,55	12
Ni	12	137,0	146,0	6,2	2,7	6,0	1,57	5,42	5,2	16,47	12
Cu	12	76,5	83,0	7,8	4,9	2,0	0,88	3,05	3,8	10,03	13
Nb	12	320,1	298,0	7,4	2,7	16,0	2,17	7,51	12,7	33,92	11
Mo	12	119,4	128,0	6,8	5,7	2,0	1,14	3,95	5,0	13,09	11
Hf	12	175,6	178,0	1,3	0,7	6,0	1,65	5,72	0,0	13,34	8
W	10	254,3	250,0	1,7	0,9	3,4	4,36	13,78	0,0	29,11	11

Como se puede observar, en todos los niveles se obtiene algún elemento con un índice de compatibilidad mayor que 2, por lo que en esos casos se aplica el término  $U_{\text{Corr}}$  al cálculo de la incertidumbre global.

El IC depende principalmente de cuánto difieran los valores obtenidos en el estudio del valor del certificado, además de la dispersión que se produzca en los resultados de cada elemento. También influye la incertidumbre del patrón, por lo que una incertidumbre alta hará que el índice de compatibilidad sea menor, ya que una incertidumbre grande puede hacer que se expliquen las diferencias entre el valor analizado y el valor de referencia

Se pueden observar algunos ejemplos de IC alto, como es el caso del Mo para el nivel medio, se obtiene un IC de 12,9, una recuperación del 87% y un error relativo del 13%. Además, la incertidumbre del patrón es de 1 ppm (1,6% de incertidumbre relativa), la cual se considera pequeña, de ahí que se obtenga un IC alto.

Otro ejemplo es el caso del Ni, también para el nivel medio, el cual posee un índice más bajo que el Mo en nivel medio (5,7 y 12,9 respectivamente). El IC del Ni es más bajo que el del Mo pese a tener un error relativo más alto (15,3%) y una recuperación peor (85%). Sin embargo,

la incertidumbre del patrón del Ni es mayor que la del Mo (5,3% del Ni, frente a 1,6% del Mo) de ahí que el IC del Ni sea menor, posee una incertidumbre mayor que explica las diferencias obtenidas entre el valor medido y el valor de referencia.

A continuación, se muestra una tabla resumen (Tabla 34) con las incertidumbres relativas en tanto por ciento obtenidas por niveles:

Tabla 34. Resumen de las incertidumbres obtenidas para cada elemento a los tres niveles de concentración estudiados.

	<b>U<sub>Global</sub> (%rel)</b>				
	<b>Nivel bajo</b>	<b>Nivel medio</b>	<b>Nivel alto</b>	<b>Media</b>	<b>Máximo</b>
B	28	27	26	27	28
Mg	18	8	8	11	18
Al	17	15	10	14	17
Ca	24	23	22	23	24
Ti	20	5	30	18	30
Mn	8	11	7	8	11
Co	6	12	12	10	12
Ni	17	22	12	17	22
Cu	21	9	13	14	21
Nb	16	17	11	15	17
Mo	14	18	11	14	18
Hf	26	11	8	15	26
W	26	9	11	15	26

Se puede observar por los resultados obtenidos que la incertidumbre varía según el nivel y el elemento. Los resultados entran dentro de lo esperado, ya que cada elemento tiene un rango de concentraciones diferente que se ha ajustado según el límite requerido en la ASTM y los límites de cuantificación.

La incertidumbre más alta se obtiene en el Ti para el nivel alto, esta se explica por dos factores principales: el patrón utilizado para este nivel (X868) posee una incertidumbre alta (13%) y además la recuperación del valor promedio frente al certificado es baja (82%) y su error relativo alto (17,5%).

A continuación, en la Tabla 35, se muestra las incertidumbres absolutas de los valores en el límite de cuantificación. Se toma la incertidumbre máxima de los niveles de concentración, para obtener el máximo de incertidumbre que se puede dar.

Tabla 35. Incertidumbres absolutas en el límite de cuantificación.

Elemento	$U_{\text{Global}}$ (%rel) Máxima	LC $\pm$ Incertidumbre max (ppm)	LC + Incert. (ppm)	Max ASTM (ppm)
B	28	0,30 $\pm$ 0,08	0,38	0,50
Mg	18	4,0 $\pm$ 0,7	4,7	20,0
Al	17	30,0 $\pm$ 5,2	35,2	75,0
Ca	24	10,0 $\pm$ 2,4	12,4	30,0
Ti	30	20,0 $\pm$ 5,9	25,9	50,0
Mn	11	8,0 $\pm$ 0,9	8,9	50,0
Co	12	4,0 $\pm$ 0,5	4,5	20,0
Ni	22	30,0 $\pm$ 6,6	36,6	70,0
Cu	21	20,0 $\pm$ 4,1	24,1	50,0
Nb	17	40,0 $\pm$ 7,0	47,0	100,0
Mo	18	10,0 $\pm$ 1,8	11,8	50,0
Hf	26	30,0 $\pm$ 7,8	37,8	100,0
W	26	20,0 $\pm$ 5,2	25,2	100,0

Los resultados muestran que aplicando la incertidumbre máxima al límite de cuantificación en ningún caso sobrepasa el límite de la ASTM, por lo que se cumple el criterio del plan de cualificación dando por válidas las incertidumbres obtenidas.

Como se comentaba anteriormente, la incertidumbre más alta es la del Ti. Sin embargo, es asumible ya que el LC se encuentra muy por debajo del límite de la ASTM. Otro caso similar le sucede al Ni, B o Mo, donde la incertidumbre relativa es alta.

El caso ideal sería aplicar la incertidumbre en función de la concentración obtenida, ya que se observa que cambia con el nivel de concentración. No obstante, se puede asumir como incertidumbre global del método la incertidumbre máxima obtenida para cada elemento, ya que esta cumple con las especificaciones del plan de cualificación y reporta un rango que no se subestima en ninguna de las concentraciones de todo el calibrado.

Se asume pues, como incertidumbre global del método la incertidumbre global máxima (Tablas 34 y 35).

## V. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha realizado una revisión sobre los usos del Zircaloy en la industria nuclear, la normativa aplicable al mismo y las técnicas analíticas disponibles para el análisis de impurezas metálicas presentes en este tipo de producto. A partir de aquí, se realizan estudios para analizar dichas impurezas metálicas mediante ICP-MS y validar el método analítico.

Con respecto al **Trabajo de Fin de Máster**, se extraen las siguientes conclusiones:

1. El zirconio es un elemento que no se utiliza en su estado natural. Por tanto, es necesaria su aleación con otros elementos como el Sn, Fe, Ni, Cr o Nb. Estas aleaciones dan lugar al producto comercial dominado Zircaloy. Alrededor del 70% del zirconio producido (en sus respectivas aleaciones) se utiliza como material estructural en centrales nucleares. Además, hoy en día, este es el único material con propiedades físicas y nucleares únicas para la fisión efectiva del uranio y la sustitución del zirconio por otros tipos de materiales es técnica y económicamente imposible.
2. El principal uso del Zircaloy es la fabricación de barras de combustible nuclear, debiendo cumplir unas especificaciones en cuanto a composición y concentración de impurezas metálicas que se describen en la normativa aplicable.
3. Existen diversos métodos para el análisis de impurezas metálicas en Zircaloy. Para el análisis de H, N y C se utilizan analizadores automáticos, en cambio, para el análisis de los demás elementos que se especifican en la normativa es posible la utilización de técnicas multielementales tales como la absorción atómica, la fluorescencia de rayos X, ICP óptico o ICP-MS.
4. El análisis mediante ICP-MS es una técnica rápida y robusta que, en general, requiere una sencilla preparación de muestra. Sin embargo, cuando se analizan muestras con matrices más complejas, la puesta a punto de un método de este tipo resulta más tediosa, siendo muy importante tener en cuenta las posibles interferencias que pueden aparecer. Es el caso de elementos como Si, H, N o C que, de manera general, presentan más interferencias o no se ionizan adecuadamente, lo que hace que sean más difíciles de determinar por ICP-MS. Por tanto, puede concluirse que, es posible utilizar la técnica ICP-MS para el análisis de impurezas metálicas en Zircaloy, previo estudio de matriz, interferencias, etc.

Las conclusiones obtenidas en referencia al **Proyecto de Investigación** son las siguientes:

1. El Zircaloy, al tratarse principalmente de zirconio, hace que sea una matriz compleja para el análisis de ciertos elementos, produciéndose interferencias notables debido, principalmente, a la diferencia entre las concentraciones de zirconio y las impurezas a analizar (2000 ppm de Zr, frente a concentraciones de ppb).
2. Los análisis preliminares realizados indicaron que, con los isótopos recomendados para el análisis, se encuentran interferencias notables en los elementos Ti, Mo y Cd, utilizando un calibrado exento de matriz de Zircaloy.
3. Para evitar las interferencias comentadas anteriormente se concluye que:
  - ✓ Se deben elegir otros isótopos que presenten menos interferencias como Ti-49, Mo-98 y Cd-113.
  - ✓ Debe utilizarse un calibrado con matriz de Zircaloy en la misma concentración que las muestras para paliar interferencias.
  - ✓ Con el objetivo de encontrar un equilibrio entre las concentraciones de Zr y de los elementos a analizar, la muestra deberá diluirse, de manera que la concentración de Zr no sea demasiado grande y enmascare los elementos a analizar, y que la concentración de los elementos a analizar no sea demasiado pequeña para poder cuantificarla.
4. Al no obtener un ajuste lineal para el Cd debido a que, a pesar de utilizar el isótopo menos interferido (Cd-113), este aún posee interferencias notables, esto provoca que no se pueda realizar un calibrado a los niveles requeridos debido a que la señal de fondo es demasiado alta y enmascara la señal del Cd. Por tanto, se concluye que serán necesarios estudios futuros para solucionar el análisis de dicho elemento.
5. El plan de cualificación llevado a cabo para la validación del método propuesto se crea estableciendo unos criterios de aceptación para los parámetros estudiados (intervalo de trabajo, linealidad, exactitud, precisión, límites de detección y cuantificación e incertidumbre) acordes a lo establecido en la normativa ASTM B350/B350M, pudiéndose concluir que los resultados son aceptables.
6. Finalmente, puede concluirse que, el método ICP-MS propuesto es viable para el análisis de impurezas metálicas en Zircaloy, aporta beneficios tales como la reducción de tiempo de análisis frente a otras técnicas, límites de detección y cuantificación adecuados para cumplir con la normativa establecida y la relativa facilidad de preparación de las muestras.

## VI. BIBLIOGRAFÍA

Asociación Española de Abastecimientos de Agua y Saneamiento (AEAS). Guía para el funcionamiento de los laboratorios de ensayo de aguas. Parte I: Criterios para el aseguramiento de la calidad de los ensayos. 2016.

Asociación Española de Abastecimientos de Agua y Saneamiento (AEAS). Guía para el funcionamiento de los laboratorios de ensayo de aguas. Parte II: Criterios para la validación de los métodos de ensayos físico-químicos y microbiológicos. 2016.

ASTM B350/B350M-11. Zirconium and Zirconium Alloy Ingots for Nuclear Application. 2016.

Cao, Y.; Feng, J.; Tang, L.; Yu, C.; Mo, G.; Deng, B. A highly efficient introduction system for single cell- ICP-MS and its application to detection of copper in single human red blood cells. *Talanta*. **2020**, 206, 120174.

Dondi, M.; Fabbri, B.; Mingazzini, C. Use of zirconium oxychloride to neutralize HF in the microwave-assisted acid dissolution of ceramic glazes for their chemical analysis by ICP-OES. *Talanta*. **1998**, 45, 1201-1210.

Douglas, D.J.; Houk, R.S. "Inductively-Coupled Plasma Mass-Spectrometry (ICPMS)". *Progress in Analytical Atomic Spectroscopy*. **1985**, 8 (1), 1-18.

G.L. Miller, Zirconium, 2nd., Butterworth Scientific Publications, London, 1957.

G.L. Miller, Zirconium, Butterworth Scientific Publications, London, 1954.

Gabinete de Servicios para la Calidad (GSC). Validación y cálculo de incertidumbre en ensayos químicos. 2020.

Greenfield, Y.S.; Jones, I.L.L.; Berry, C.T. High-pressure Plasmas as Spectroscopic Emission Sources. *Analyst*. **1964**, 89, 713-720.

Hume-Rothery W.; Smallman, R.E.; Howarth, C.W. The Structure of Metals and Alloys, 5th., The Institute of Metals, London. 1969.

ICP-MS Agilent series 7500ce. Base de datos software ChemStation "DataBase".

ICP-MS Agilent series 7500ce. Manual equipo.

Kalavathi, V.; Kumar Bhuyan, R. A detailed study on zirconium and its applications in manufacturing process with combinations of other metals, oxides and alloys – A review, *Materials Today*. **2019**, 19-2, 781-786.

Ling, Y.; Luo, F.; Zhu, S. A simple and fast sample preparation method based on ionic liquid treatment for determination of Cd and Pb in dried solid agricultural products by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *LWT*. **2021**, 142, 111077.

Mueller, R. Spectrochemical analysis by X-ray fluorescence. Plenum Press, New York. 1972.

Nageswara, R.R.; Talluri, M.; Kumar, N. An overview of recent applications of inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) in determination of inorganic impurities in drugs and pharmaceuticals. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. **2007**, 43, 1-13.

P-G-FAB-0002. Procedimiento fabricación general. Procedimientos ENUSA.

P-OSA-ES-402. Determinación del % de  $Gd_2O_3$  en pastillas sinterizadas de óxidos de uranio y  $Gd_2O_3$  por fluorescencia de rayos X (FRX). Procedimientos ENUSA. 2019.

P-OSA-ES-405. Determinación de metales en aguas mediante espectrometría ICP-MS. Procedimientos ENUSA. 2018.

P-OSA-VH-340. Determinación de carbono en óxido de uranio, Zircaloy y aceros. Procedimientos ENUSA. 2006.

P-OSA-VH-362. Determinación de nitrógeno en óxidos de uranio y Zircaloy mediante analizador automático de leco. Procedimientos ENUSA. 2004.

P-OSA-VH-365. Análisis de hierro, níquel, cromo y estaño en Zircaloy por absorción atómica. Procedimientos ENUSA. 2004.

P-OSA-VH-370. Determinación de hidrogeno en Zircaloy y pastillas de óxidos de uranio con y sin gadolinio. Procedimientos ENUSA. 2016.

Sato, I.M.; Pereira, L.A.T.; Scapin, M. A.; Cotrim, M. B.; Mucsi, C. S.; Rossi, J. L.; Martinez, L. G. Chemical and microstructural characterization of remelted Zircaloy by X-ray fluorescence techniques and metallographic analysis. *J Radioanal NuclChem*. **2012**, 294, 283-288.

Shaltout, A.A.; Bouslimi, J.; Besbes, H. The challenges of Se quantification in bean samples using line and continuum sources atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*. **2020**, 328, 127124.

Shariati, S.; Yamini, Y. Cloud point extraction and simultaneous determination of zirconium and hafnium using ICP-OES. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2006**, 298, 419–425.

Tsuji, K.; Injuk, J.; Van Grieken, R. X-ray spectrometry: recent technological advances. Wiley, Chichester. 2004.

UNE-EN ISO/IEC 17025:2017. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.

Wouters, Y.; Latu-Romain, L. Corrosion in Pressurized Water. *Surface Science and Electrochemistry*. **2018**, 155-162.