

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Dpto. de QUÍMICA ANALÍTICA Y ANÁLISIS INSTRUMENTAL



INVESTIGACIÓN DE PROCEDIMIENTOS RADIOQUÍMICOS
PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS PRINCIPALES EMISORES
ALFA EN AGUA PARA SU IMPLEMENTACIÓN EN UNA RED
DE VIGILANCIA RADIOLÓGICA AMBIENTAL

TESIS DOCTORAL

JOSÉ ANTONIO SUÁREZ NAVARRO

Madrid, 2009



FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA
Y ANÁLISIS INSTRUMENTAL

**INVESTIGACIÓN DE PROCEDIMIENTOS
RADIOQUÍMICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE
LOS PRINCIPALES EMISORES ALFA EN AGUA PARA
SU IMPLEMENTACIÓN EN UNA RED DE
VIGILANCIA RADIOLÓGICA AMBIENTAL**

TESIS DOCTORAL

JOSÉ ANTONIO SUÁREZ NAVARRO

Madrid, 2009



FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA
Y ANÁLISIS INSTRUMENTAL

**INVESTIGACIÓN DE PROCEDIMIENTOS RADIOQUÍMICOS
PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS PRINCIPALES
EMISORES ALFA EN AGUA PARA SU IMPLEMENTACIÓN EN
UNA RED DE VIGILANCIA RADIOLÓGICA AMBIENTAL**

Memoria para optar al grado de Doctor
en Ciencias Químicas, que presenta el
licenciado JOSÉ ANTONIO SUÁREZ
NAVARRO

Madrid, octubre de 2009

A Charo

Al llegar al final de mi Tesis, me gustaría expresar mi agradecimiento:

- A mi director, Dr. Lluís Pujol Terés, y a mi tutor D. José Antonio Pérez López, por su constante ánimo, apoyo, dedicación y contribución científica para la realización del trabajo incluido en esta Memoria.
- A mi padre por guiarme, alentarme y “tirarme de las orejas” en este trabajo.
- A Rosario García Sanz, por su gran ayuda y por dejarse avasallar en su laboratorio por “el ocupa”, sé que desde el cielo me seguirás ayudando.
- Al personal del CEDEX, Marcial, María de los Ángeles, María de la Fé, Juan, Ernesto, Ramón, Marciano, Pesquera, y tantos otros por aguantarme los años en que trabajé con ellos.
- A D. José Luis Díaz Díaz por su constante estímulo para la realización de este trabajo.
- A Ángel González de la Huebra por dejarme trabajar en los laboratorios de CIEMAT de los que él era Director.
- A mi hermana María José por preguntar cada vez que la veía que “cómo iba la tesis”.
- A mi madre, a mi hermana, cuñados y sobrinos por tenerme siempre presente en su mente con el pensamiento “... y cuando la terminará...”
- A Juan Palomares y Lourdes Romero por conseguirme las muestras utilizadas para la puesta a punto del método propuesto en esta Memoria.
- A todos los colaboradores que en el CIEMAT se han interesado por el progreso del trabajo, Julián, Miguel Ángel, Narciso, Jesús, Nacho, Javier, Eduardo, Eduardo García Toraño, Concha, María y tantos otros que harían interminable la lista.
- Y en general, a todos mis amigos que de alguna manera me han ayudado con su presencia y ánimo a llegar a este momento, a todos muchas gracias.

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. MARCO LEGAL	3
1.2. TIPOS DE RADIACIONES IONIZANTES Y SU DETECCIÓN	6
1.3. RADIATIVIDAD PRESENTE EN EL AGUA.....	9
1.4. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ACTIVIDAD ALFA TOTAL.....	10
1.5. ESQUEMA DEL TRABAJO DESARROLLADO.....	12
2. EQUIPOS Y DETECTORES DE RADIACIÓN.....	17
2.1. INTRODUCCIÓN	19
2.2. DETECTOR DE CENTELLEO SÓLIDO DE SULFURO DE CINC	20
2.3. CONTADOR PROPORCIONAL DE FLUJO CONTINUO DE GAS.....	24
2.4. ESPECTRÓMETRO GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN	30
2.5. EQUIPOS Y TÉCNICAS UTILIZADOS PARA LA MEDIDA DEL URANIO	32
2.5.1. <i>Espectrómetro alfa de alta resolución</i>	32
2.5.2. <i>Fosforimetría cinética inducida por láser</i>	33
3. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ACTIVIDAD ALFA TOTAL MEDIANTE EL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN.....	35
3.1. INTRODUCCIÓN	37
3.2. REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS	39
3.2.1. <i>Reactivos</i>	39
3.2.2. <i>Materiales</i>	39
3.2.3. <i>Equipos</i>	39
3.3. MÉTODO RADIOQUÍMICO.....	39
3.4. ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DEL PROCESO DE COPRECIPITACIÓN.....	41
3.5. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LAS MUESTRAS	46
3.5.1. <i>Cálculo de la actividad</i>	46
3.5.2. <i>Eficiencia de recuento</i>	47
3.5.3. <i>Cálculo de la incertidumbre</i>	47
3.5.4. <i>Actividad mínima detectable</i>	48
3.6. CURVAS DE AUTOABSORCIÓN	48
3.6.1. <i>Introducción</i>	48
3.6.2. <i>Cálculo del factor de autoabsorción</i>	49
3.6.3. <i>Curvas de autoabsorción</i>	50
3.7. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL PESO DEL PRECIPITADO	53
3.7.1. <i>Variación del peso del precipitado en la muestra preparada en función del tiempo</i>	53
3.7.2. <i>Variación del peso del precipitado durante la medida de la muestra</i>	54
3.8. ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE LOS EMISORES ALFA EN EL PRECIPITADO FINAL	55
3.9. COMPARACIÓN ENTRE EL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN Y EL MÉTODO DE EVAPORACIÓN DIRECTA	57
3.10. APLICACIÓN DEL MÉTODO.....	58

3.10.1.	<i>Método estadístico de comparación de resultados</i>	58
3.10.2.	<i>Comparación del método de coprecipitación y evaporación directa con muestras de agua de río</i>	60
3.10.3.	<i>Intercomparación entre el CIEMAT y el CEDEX</i>	62
3.10.4.	<i>Intercomparación organizada por el CSN y el CIEMAT</i>	63
4.	DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DEL ²⁴¹AM	67
4.1.	INTRODUCCIÓN	69
4.2.	GEOMETRÍA DE RECuento	69
4.3.	CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE RECuento, ACTIVIDAD, INCERTIDUMBRE Y ACTIVIDAD MÍNIMA DETECTABLE	71
4.3.1.	<i>Eficiencia de recuento</i>	71
4.3.2.	<i>Actividad de la muestra</i>	71
4.3.3.	<i>Incetidumbre asociada a la actividad de la muestra</i>	72
4.3.4.	<i>Actividad mínima detectable</i>	72
4.4.	MEDIDA POR ESPECTROMETRÍA GAMMA	73
4.5.	RENDIMIENTO DEL MÉTODO PROPUESTO	74
4.6.	ACTIVIDAD MÍNIMA DETECTABLE PARA MUESTRAS AMBIENTALES	74
5.	MINERALIZACIÓN DE LOS FILTROS DEL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN	77
5.1.	INTRODUCCIÓN	79
5.2.	DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE SULFATO DE BARIO PRECIPITADO EN EL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN.....	80
5.3.	MÉTODOS EMPLEADOS PARA LA MINERALIZACIÓN DE LOS FILTROS DEL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN.....	81
5.3.1.	<i>Lixiviación ácida</i>	81
5.3.2.	<i>Digestión ácida</i>	85
5.3.3.	<i>Conclusiones</i>	87
5.4.	COEFICIENTES DE REPARTO.....	88
6.	MÉTODO DE DETERMINACIÓN DEL RADIO TOTAL Y RADIO ISOTÓPICO	95
6.1.	INTRODUCCIÓN	97
6.2.	MÉTODO RADIOQUÍMICO PROPUESTO.....	100
6.3.	REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS	104
6.3.1.	<i>Reactivos</i>	104
6.3.2.	<i>Materiales</i>	104
6.3.3.	<i>Equipos</i>	104
6.4.	DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LAS MUESTRAS.....	104
6.4.1.	<i>Cálculo de la actividad, de la incetidumbre y de la actividad mínima detectable del radio total</i>	104
6.4.2.	<i>Eficiencia de recuento</i>	106
6.4.3.	<i>Factor de autoabsorción</i>	107

6.4.4.	<i>Rendimiento químico del proceso</i>	108
6.4.5.	<i>Factor de crecimiento para el ^{226}Ra</i>	109
6.4.6.	<i>Determinación del radio isotópico</i>	112
6.5.	ESTUDIO DEL RENDIMIENTO DEL MÉTODO DEL RADIO TOTAL E ISOTÓPICO.....	114
6.6.	ESTUDIO DEL FACTOR DE DESCONTAMINACIÓN PARA EL MÉTODO DEL RADIO TOTAL E ISOTÓPICO	115
6.7.	CONCLUSIONES Y MÉTODO PROPUESTO PARA EL RADIO TOTAL E ISOTÓPICO.....	116
7.	PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACIÓN DEL TORIO Y DEL PLUTONIO EN EL MÉTODO DEL RADIO TOTAL	119
7.1.	INTRODUCCIÓN	121
7.2.	MÉTODOS RADIOQUÍMICOS ENSAYADOS	121
7.3.	CÁLCULO DEL RENDIMIENTO QUÍMICO DEL TORIO CON EL MÉTODO PROPUESTO.....	125
7.4.	CÁLCULO DEL RENDIMIENTO QUÍMICO DEL PLUTONIO CON EL MÉTODO PROPUESTO.....	131
7.5.	DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO QUÍMICO DEL PLUTONIO Y DEL TORIO CON LOS MÉTODOS PROPUESTOS	133
8.	PROCEDIMIENTO RADIOQUÍMICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL PLUTONIO TOTAL	137
8.1.	INTRODUCCIÓN	139
8.2.	MÉTODO RADIOQUÍMICO.....	141
8.3.	REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS	146
8.4.	DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LAS MUESTRAS.....	147
8.4.1.	<i>Cálculo de la actividad, de la incertidumbre y de la actividad mínima detectable del plutonio total</i>	147
8.4.2.	<i>Eficiencia de recuento</i>	148
8.5.	RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD DEL MÉTODO RADIOQUÍMICO DEL PLUTONIO TOTAL.....	149
8.5.1.	<i>Introducción</i>	149
8.5.2.	<i>Relación entre la fase acuosa y la fase orgánica en los procesos de reextracción</i>	151
8.5.3.	<i>Rendimientos de los cuatro procesos ensayados</i>	153
8.5.4.	<i>Selectividad de los procesos ensayados</i>	154
8.6.	CONCLUSIONES Y MÉTODO RADIOQUÍMICO PROPUESTO PARA LA DETERMINACIÓN DEL PLUTONIO TOTAL.....	156
9.	PROCEDIMIENTO RADIOQUÍMICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL URANIO TOTAL	159
9.1.	INTRODUCCIÓN	161
9.2.	MÉTODO RADIOQUÍMICO.....	163
9.3.	REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS	165
9.3.1.	<i>Reactivos</i>	165
9.3.2.	<i>Materiales</i>	166
9.3.3.	<i>Equipos</i>	166

9.4. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LAS MUESTRAS	166
9.5. DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO DEL MÉTODO RADIOQUÍMICO	167
9.6. ESTUDIO DE LA SELECTIVIDAD	168
9.7. REEXTRACCIÓN DEL URANIO CON AGUA	169
9.8. MÉTODO PARA REALIZAR LA ELECTRODEPOSICIÓN DEL URANIO EN PLANCHETA DE ACERO INOXIDABLE	170
9.9. MÉTODO RADIOQUÍMICO PROPUESTO PARA LA DETERMINACIÓN DEL URANIO TOTAL	172
10. PROCEDIMIENTO RADIOQUÍMICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL TORIO TOTAL	175
10.1. INTRODUCCIÓN	177
10.2. MÉTODO RADIOQUÍMICO	179
10.3. ESTUDIO DEL RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD DEL MÉTODO RADIOQUÍMICO PROPUESTO VARIANDO EL pH Y LA CONCENTRACIÓN DE UN REDUCTOR PREVIO A LA EXTRACCIÓN	181
10.4. SEGUIMIENTO DEL MÉTODO RADIOQUÍMICO EN EL MÉTODO COMPLETO EMPLEANDO ^{234}Th COMO TRAZADOR	185
10.4.1. <i>Introducción</i>	185
10.4.2. <i>Seguimiento del trazador de ^{234}Th durante el método del torio total</i>	186
10.6. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LAS MUESTRAS	189
10.6.1. <i>Cálculo de la actividad del torio total</i>	189
10.6.2. <i>Estimación de la incertidumbre de la actividad del torio total</i>	193
10.6.3. <i>Cálculo de la actividad mínima detectable del torio total</i>	194
10.7. CONCLUSIONES Y MÉTODO PROPUESTO PARA EL TORIO TOTAL	195
11. PROCEDIMIENTO RADIOQUÍMICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL POLONIO TOTAL	199
11.1. INTRODUCCIÓN	201
11.2. MÉTODOS RADIOQUÍMICOS ENSAYADOS	202
11.3. MÉTODO DE LA AUTODEPOSICIÓN DEL POLONIO EN UN DISCO DE PLATA	203
11.3.1. <i>Rendimiento del método radioquímico</i>	206
11.3.2. <i>Selectividad del método radioquímico</i>	206
11.3.3. <i>Incorporación del método del ^{210}Po en el método de determinación de los principales emisores alfa</i>	207
11.4. MÉTODO DE LA COPRECIPITACIÓN DEL POLONIO MEDIANTE EL QUELATO INSOLUBLE DE PIRROLIDÍN DITIOCARBAMATO DE AMONIO (APDC) CON COBALTO	208
11.4.1. <i>Rendimiento del proceso</i>	209
11.4.2. <i>Selectividad del método radioquímico</i>	210
11.5. MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN DEL POLONIO EN EL PRECIPITADO FORMADO POR EL TELURO CON CLORURO ESTANNOSO	211
11.5.1. <i>Rendimiento del método radioquímico</i>	211
11.5.2. <i>Selectividad del método</i>	213
11.6. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LAS MUESTRAS	214

11.6.1.	<i>Cálculo de la actividad del polonio total</i>	214
11.6.2.	<i>Estimación de la incertidumbre de la actividad del polonio total</i>	215
11.6.3.	<i>Actividad mínima detectable del polonio total</i>	215
11.7.	CONCLUSIONES Y MÉTODO PROPUESTO PARA EL POLONIO TOTAL.....	216
12.	DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO QUÍMICO, INTERFERENCIAS Y VALIDACIÓN INTERNA Y EXTERNA DEL MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS PRINCIPALES EMISORES ALFA	219
12.1.	INTRODUCCIÓN	221
12.2.	EVALUACIÓN DE LOS RENDIMIENTOS Y CORRECCIÓN DE LOS INTERFERENTES EN LAS DIFERENTES ETAPAS DEL MÉTODO DE LOS PRINCIPALES EMISORES ALFA	223
12.2.1.	<i>Introducción</i>	223
12.2.2.	<i>Porcentaje de los diferentes emisores alfa en la disolución ácida y el precipitado de BaSO₄</i>	223
12.2.3.	<i>Corrección de los interferentes en cada uno de los métodos radioquímicos</i>	225
12.2.4.	<i>Rendimientos de los diferentes métodos radioquímicos</i>	226
12.3.	EXPRESIONES DE CÁLCULO PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS ACTIVIDADES, INCERTIDUMBRES Y ACTIVIDADES MÍNIMAS DETECTABLES (AMD) DE LOS DIFERENTES EMISORES ALFA.....	227
12.3.1.	<i>Cálculo de la actividad</i>	227
12.4.	VALIDACIÓN INTERNA DEL MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LOS PRINCIPALES EMISORES ALFA EN AGUA	228
12.5.	VALIDACIÓN EXTERNA DEL MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LOS PRINCIPALES EMISORES ALFA EN AGUA	233
12.5.1.	<i>Introducción</i>	233
12.5.2.	<i>Americio-241</i>	235
12.5.3.	<i>Radio-226</i>	236
12.5.4.	<i>Uranio total</i>	237
12.5.5.	<i>Plutonio total</i>	238
12.5.6.	<i>Polonio total</i>	239
12.5.7.	<i>Torio total</i>	242
12.6.	CRONOGRAMA DEL MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LOS PRINCIPALES EMISORES ALFA EN AGUA	242
12.7.	RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	244
13.	APLICACIÓN DEL MÉTODO DE LOS PRINCIPALES EMISORES ALFA EN MUESTRAS DE AGUA PARA EL CONSUMO HUMANO	247
13.1.	INTRODUCCIÓN	249
13.1.1.	<i>Radón</i>	249
13.1.2.	<i>Uranio</i>	250
13.1.3.	<i>Torio</i>	250
13.1.4.	<i>Radio</i>	251
13.1.5.	<i>Polonio</i>	251

13.1.6.	<i>Emisores alfa de origen artificial</i>	251
13.1.7.	<i>Consideraciones finales</i>	252
15.2.	RESULTADOS DE LAS MUESTRAS	252
13.2.1.	<i>Introducción</i>	252
13.2.2.	<i>Índice de actividad alfa total</i>	253
13.2.3.	<i>Uranio total, isotópico y uranio determinado químicamente</i>	253
13.2.4.	<i>Radio isotópico</i>	259
13.2.5.	<i>Emisores alfa artificiales</i>	261
13.2.6.	<i>Torio total</i>	262
13.2.7.	<i>Polonio total</i>	262
13.2.8.	<i>Conclusiones</i>	263
14.	CONCLUSIONES	267
15.	PERSPECTIVAS	275
15.1.	ADAPTACIÓN DE LOS MÉTODOS A LA TÉCNICA DE MEDIDA DE CENTELLEO LÍQUIDO	277
15.2.	MEJORA DE LA SELECTIVIDAD DE LOS MÉTODOS Y MEDIDA MEDIANTE DETECTOR DE SEMICONDUCTOR DE BARRERA DE SILICIO.....	278
15.3.	APLICACIÓN DEL MÉTODO PROPUESTO A MUESTRA LÍQUIDAS DE DIVERSA NATURALEZA	279
15.4.	APLICACIÓN DEL MÉTODO PROPUESTO A MUESTRA SÓLIDAS.....	280
16.	BIBLIOGRAFIA	283
ANEJO 1: MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ACTIVIDAD ALFA TOTAL		
		297
A.1.1.	<i>Preparación de la muestra problema</i>	299
A.1.2.	<i>Preparación de patrones y blancos</i>	300
ANEJO 2: MÉTODO PARA LA LIXIVIACIÓN Y DIGESTIÓN ÁCIDA DE LOS FILTROS DEL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN.....		
		301
ANEJO 3: MÉTODOS UTILIZADOS PARA DETERMINAR LOS COEFICIENTES DE REPARTO.....		
		305
ANEJO 4: MÉTODO RADIOQUÍMICO DEL RADIO TOTAL.....		
		311
ANEJO 5: PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACIÓN DEL TORIO Y PLUTONIO EN MÉTODO DEL RADIO TOTAL		
		315
ANEJO 6: MÉTODO RADIOQUÍMICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL PLUTONIO TOTAL		
		319
ANEJO 7: MÉTODO RADIOQUÍMICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL URANIO TOTAL ..		
		323
ANEJO 8: MÉTODO RADIOQUÍMICO PARA LA SEPARACIÓN DEL ²³⁴TH		
		327
ANEJO 9: MÉTODO RADIOQUÍMICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL TORIO TOTAL.....		
		331

ANEJO 10: MÉTODOS RADIOQUÍMICOS ENSAYADOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL POLONIO TOTAL Y MÉTODO PROPUESTO	335
ANEJO 11: CERTIFICADOS DE LAS DISOLUCIONES DE REFERENCIA UTILIZADAS.....	341

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Marco legal

La calidad del agua es uno de los aspectos más importantes dentro de los estudios medioambientales porque es utilizada para consumo humano y es una fuente de transporte de contaminantes en el medioambiente. Uno de los aspectos a considerar en la determinación de la calidad del agua es su contenido radiactivo que, además de su relevancia en protección radiológica, tiene inherente un peso específico importante debido a su repercusión en la opinión pública y medios de comunicación.

El ser humano está expuesto tanto a fuentes de radiaciones ionizantes naturales como artificiales. Las fuentes naturales incluyen los rayos cósmicos, exposición externa a emisores gamma presentes en el medioambiente y exposición interna por ingestión e inhalación de radionucleidos emisores alfa, beta y gamma. Las fuentes artificiales incluyen: producción de energía eléctrica mediante centrales nucleares, ensayos nucleares realizados en la atmósfera, aplicaciones de radioisótopos en medicina, industria e investigación y todos los materiales residuales que estas actividades comportan [2]. En la tabla 1.1 se recogen los porcentajes de cada una de las fuentes de radiación al público. Se observa que la mayor contribución al ser humano es la proporcionada por las fuentes naturales, que se ha cifrado en $2,4 \text{ mSv}\cdot\text{año}^{-1}$ [3].

Tabla 1.1

Fuentes y distribución de la exposición a radiaciones para el público [4].

Fuente	Tipo de exposición	Origen	Porcentaje (%)
Radón	Interna	Natural	43
Radiación gamma terrestre	Externa	Natural	15
Rayos cósmicos	Externa	Natural	13
Exposiciones médicas	Externa/Interna	Artificial	20
<i>Alimentos y agua de consumo</i>	<i>Interna</i>	<i>Natural</i>	<i>8</i>
Otros tipos	Interna/Externa	Artificial	1

Así pues, la protección de la salud pública requiere, entre otros aspectos, la regulación de la exposición a las radiaciones a través del agua de bebida. Periódicamente la Organización Mundial de la Salud (OMS) publica recomendaciones relativas a la regulación de los niveles de radiactividad en aguas [4] y establece los niveles de exposición a las radiaciones ionizantes a través del consumo del agua de bebida. A

partir de estas recomendaciones, se han establecido unos niveles de actividad que garantizan una dosis efectiva menor de $0,1 \text{ mSv}\cdot\text{año}^{-1}$, suponiendo un consumo diario de 2 litros de agua. Este valor de dosis efectiva, es 20 veces menor que la dosis efectiva total media del ser humano debida a la radiactividad ambiental. En la tabla 1.2 se presenta la concentración de actividad en agua de consumo de los principales emisores alfa y beta a fin de que la dosis efectiva en el ser humano sea menor de $0,1 \text{ mSv}\cdot\text{año}^{-1}$.

Tabla 1.2

Valor de actividad en agua potable para algunos radionucleidos, con el fin de que la dosis efectiva en ser humano sea inferior a $0,1 \text{ mSv}\cdot\text{año}^{-1}$ [4].

Radionucleido	Emisión ^a	Nivel guía (Bq·l ⁻¹)	Radionucleido	Emisión ^a	Nivel guía (Bq·l ⁻¹)
³ H	β	10000	²²⁸ Ra ^b	β	0,1
⁶⁰ Co	βγ	100	²³⁰ Th ^b	α	1
⁸⁹ Sr	β	100	²³² Th ^b	α	1
⁹⁰ Sr	β	10	²³⁴ Th ^b	βγ	100
⁹⁰ Y	β	100	²³⁴ U ^b	α	10
⁹⁹ Tc	β	100	²³⁵ U ^b	αγ	1
¹³⁴ Cs	βγ	10	²³⁸ U ^{b,c}	α	10
¹³⁷ Cs	βγ	10	²³⁹ Pu	α	1
²¹⁰ Pb ^b	βγ	0,1	²⁴⁰ Pu	α	1
²¹⁰ Po ^b	α	0,1	²⁴¹ Pu	β	10
²²⁴ Ra ^b	α	1	²⁴² Pu	α	1
²²⁶ Ra ^b	αγ	1	²⁴¹ Am	αγ	1

^a α: alfa; β: beta; αγ: alfa-gamma; βγ: beta-gamma.

^b Radionucleidos naturales.

^c El valor de referencia para el uranio en agua de bebida es de $15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ que se debe a su toxicidad química.

Estos niveles se recogen en la Directiva Europea 98/83/CE [5] que establece que los estados miembros deben de realizar un control de las concentraciones de los radionucleidos en las aguas de consumo humano, y los valores fijados para el contenido en tritio y una dosis indicativa total[†] (DIT).

En el ámbito nacional, se ha transpuesto la Directiva Europea 98/83/CE al Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad

[†] La dosis indicativa total (DIT) es la dosis efectiva comprometida anual por ingestión debida a todos los radionucleidos cuya presencia en el suministro de agua haya sido detectada, tanto de origen natural como artificial.

del agua de consumo humano en el ámbito nacional [6]. Este Real Decreto tiene por objeto establecer los criterios sanitarios que deben cumplir las aguas de consumo humano y las instalaciones que permiten su suministro desde la captación hasta el grifo del consumidor y el control de éstas, garantizando su salubridad, calidad y limpieza, con el fin de proteger la salud de las personas de los efectos adversos derivados de cualquier tipo de contaminación de las aguas. En este Real Decreto se establecen los criterios sobre la base de los cuales un agua puede ser considerada como de consumo humano, y en qué tipo de aguas se aplica este Real Decreto.

Los parámetros radiactivos que establece el Real Decreto se recogen en el apartado B del anejo 1 y corresponden a los indicados en la tabla 1.3. Estos niveles guía recogidos en este Real Decreto aseguran una dosis efectiva inferior a $0,1 \text{ mSv}\cdot\text{año}^{-1}$, suponiendo un consumo de 2 litros de agua al día, siguiendo las recomendaciones de la OMS tal como se ha comentado anteriormente.

Tabla 1.3

Parámetros radiactivos para el agua de consumo público.

Parámetro	Valor paramétrico
Dosis indicativa total	0,10 mSv/año
Tritio	100 Bq·l ⁻¹
Actividad α total	0,1 Bq·l ⁻¹
Actividad β resto	1 Bq·l ⁻¹

En la tabla 1.3 se observa que el valor paramétrico (nivel de referencia) de la concentración de actividad alfa total es de $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$, considerándose que dicha actividad alfa total es la contribución global de todos los emisores alfa expresados como ²⁴¹Am. El Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) estableció un diagrama de actuación que se recoge en la Guía 7.7. “Control Radiológico del agua de bebida” [7] siguiendo las recomendaciones de la OMS [8]. En dicho diagrama de actuación se establecen las pautas a seguir al superar el nivel de referencia establecido. En el caso de los emisores alfa, cuando se sobrepasa el nivel de $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ † en la actividad alfa total, es necesario determinar la concentración de actividad de: ²¹⁰Po, ²²⁶Ra, ²³⁰Th, ²³⁹Pu, ²²⁴Ra, ²³⁴U y ²³⁸U, mediante su determinación específica para cada uno de ellos (figura 1.1).

† Conviene señalar que, en la actualidad, el valor de referencia recomendado por la Organización Mundial de la Salud se ha establecido en $0,5 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ (WHO, 2004), aunque este valor no se ha incorporado todavía a la legislación europea ni española.

Una consideración importante es que los niveles de actividad propuestos para el agua de bebida se aplican a todo tipo de aguas continentales sean o no de bebida. El Real Decreto 783/2001 sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes [9], establece en su artículo 52, que los niveles de actividad de los efluentes radiactivos al medioambiente deberán ser tales que las concentraciones de actividad de los radionucleidos en ellos contenidos y las dosis susceptibles de ser recibidos por la población a los que potencialmente pueda afectar, sean siempre inferiores a los límites especificados para los miembros del público. En éste mismo Real Decreto 783/2001, en su artículo 13, también se establece que el límite de dosis efectiva para los miembros del público es de 1 mSv por año oficial. En consecuencia, el valor de referencia de la dosis indicativa total de $0,1 \text{ mSv}\cdot\text{año}^{-1}$ establecido para el agua de consumo, corresponde al 10% del límite de dosis para los miembros del público recomendado por la ICRP [10]† e incorporado a la legislación europea [5] y española [9].

1.2. Tipos de radiaciones ionizantes y su detección

Las radiaciones ionizantes son aquellas que tienen una energía suficiente para producir la ionización de la materia y consiste en extraer del átomo los electrones de sus estados ligados. Las radiaciones ionizantes pueden provenir de [11]:

- Sustancias radiactivas naturales y artificiales que emiten este tipo de radiaciones espontáneamente.
- Generadores artificiales como pueden ser los aparatos generadores de Rayos X y los aceleradores de partículas.

Las fuentes de radiaciones ionizantes de origen natural y artificial están compuestas por: partículas alfa, partículas beta, rayos gamma y rayos X.

Las partículas alfa son núcleos completamente ionizados de ${}^4\text{He}$. Estos núcleos están formados por dos protones y dos neutrones. Las partículas alfa se generan en reacciones nucleares o desintegración radiactiva de otros nucleidos que se transforman

† La Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP) ha aprobado las nuevas recomendaciones para la protección del hombre y el medio ambiente frente a las radiaciones ionizantes, en la reunión celebrada del 19 al 21 de marzo de 2007 en Essen, Alemania. Estas recomendaciones sustituirán a las dictadas por ICRP en 1990.

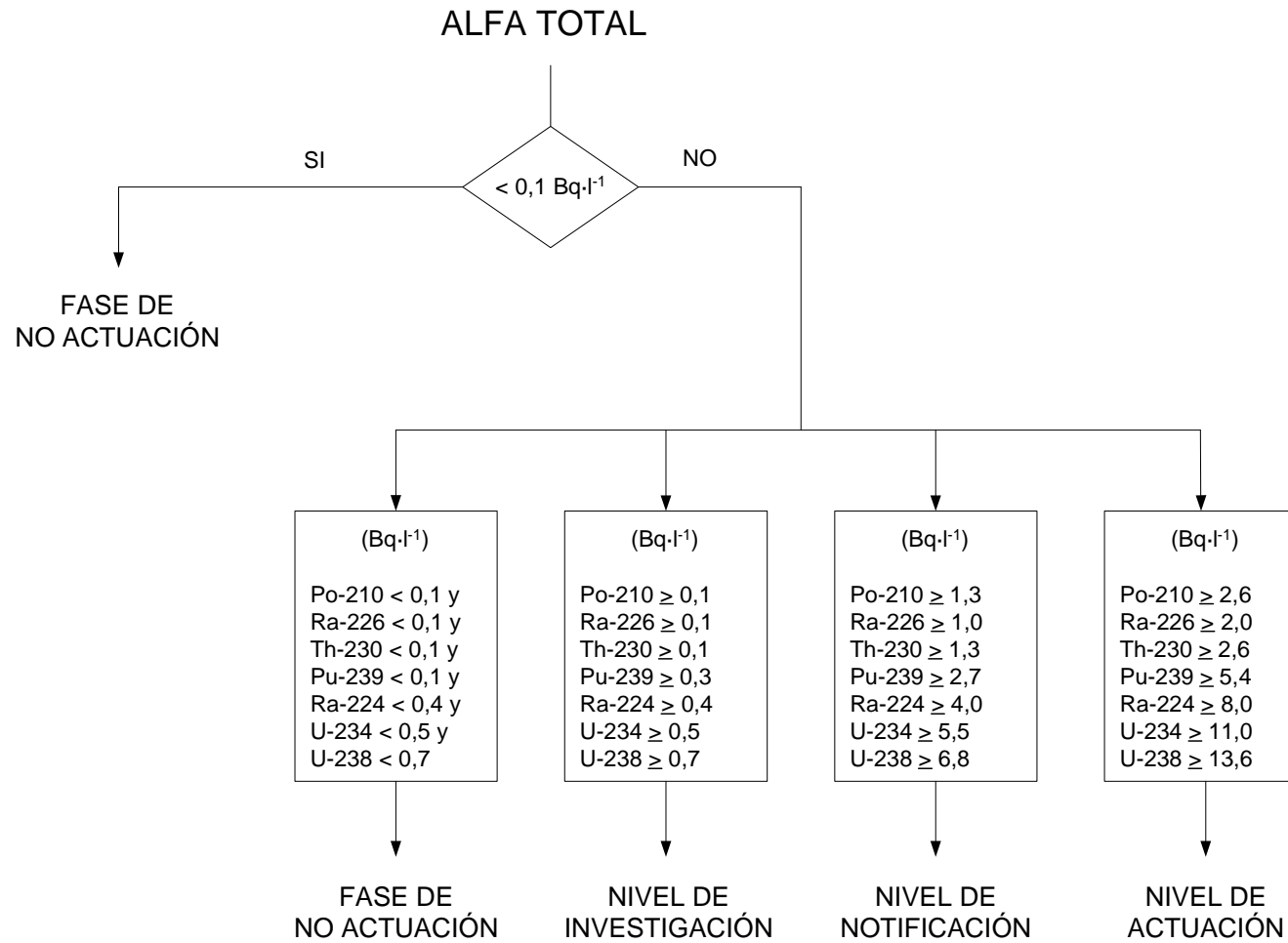


Figura 1.1. Diagrama de actuación para los emisores alfa [7].

en elementos más ligeros mediante la emisión de estas partículas. Tienen poco poder de penetración ya que pierden rápidamente su energía cinética al interactuar con otras moléculas, debido a su gran masa y carga eléctrica. Por esta razón, las partículas alfa generan una cantidad considerable de iones por centímetro recorrido, teniendo por tanto un recorrido libre medio corto. Por ello, en este proceso se deposita una gran cantidad de energía, del orden de MeV en una zona pequeña, por lo que el riesgo de daño celular es muy elevado en caso de contaminación interna. La radiación externa es prácticamente nula ya que las partículas alfa son paradas por una simple hoja de papel [12].

La partícula beta es emitida por un nucleido inestable para optimizar su relación entre neutrones y protones. Esta partícula puede ser un electrón (β^-) o un positrón (β^+). En la emisión beta varía el número de protones y neutrones del núcleo resultante, mientras que la suma de ambos, o número másico, permanece constante. A diferencia de las partículas alfa en las que el espectro de emisión es discreto, las partículas beta tienen un espectro de emisión continuo. Asimismo, las partículas beta al producir una ionización menor tienen mayor poder de penetración necesitándose un elemento con bajo número atómico como el plástico para pararlas [13].

Los rayos gamma son un tipo de radiación electromagnética con una energía elevada que les confiere un elevado poder de penetración. Los rayos gamma se producen en la desexcitación de un nucleón (neutrón o protón) de un nivel excitado a otro de menor energía y en la desintegración de isótopos radiactivos. Los rayos gamma se diferencian de los rayos X en su origen, ya que los rayos X se producen a nivel extranuclear, por procesos de frenado electrónico. Para frenar los rayos gamma es necesario disponer de un material con alto número atómico y alta densidad como, por ejemplo, el plomo. La interacción con la materia se basa en tres procesos [11]:

- Efecto fotoeléctrico que ocurre cuando un fotón gamma interactúa con un electrón atómico transfiriéndole su energía y expulsándolo del núcleo.
- Efecto Compton en el cual el fotón gamma expulsa un electrón atómico existiendo un exceso de energía que es emitida como un nuevo fotón. Este

nuevo fotón tiene una energía más baja y una dirección de emisión diferente a la del fotón gamma incidente.

- Creación de pares, proceso en el cual, debido a la interacción de la fuerza de Coulomb, en las proximidades del núcleo, la energía del fotón incidente se convierte espontáneamente en la masa de un par electrón-positrón.

Debido a su alto poder de penetración, los rayos gamma, producen daños graves al núcleo de las células, por lo que suelen ser usados para esterilizar equipos médicos y alimentos.

Para realizar la detección de la radiación se diseñan sistemas de medida (detectores) cuyo fundamento está basado en la interacción de la radiación con la materia. Los principales detectores utilizados son los siguientes [12]:

- Detectores de ionización gaseosa, en los cuales hay un gas encerrado dentro de una cámara en la que existe un electrodo aislado a un alto voltaje. Al interaccionar la partícula con el gas es posible detectar dicha partícula por las ionizaciones producidas en dicho gas. Con estos detectores es posible medir las partículas alfa y beta.
- Detectores de centelleo, que se basan en la capacidad de determinadas sustancias de emitir un destello luminoso al interaccionar la radiación ionizante con él. Sirven para medir partículas alfa y beta, así como para rayos gamma.
- Detectores de semiconductor, mediante los cuales es posible generar pares electrón-hueco que al ser cuantificados permiten detectar la radiación ionizante que ha interactuado con ellos. Permiten realizar espectrometría y se usan para la detección de partículas alfa y rayos gamma, ya que ambos poseen un espectro de energía discreto.

1.3. Radiactividad presente en el agua

La concentración en las aguas naturales de los posibles emisores alfa (por ejemplo, ^{238}U , ^{226}Ra y ^{210}Po) y emisores beta (por ejemplo, ^{40}K , ^{228}Ra y ^{210}Pb) puede variar considerablemente. Dentro de las aguas de bebida, la presencia de emisores alfa y beta puede deberse principalmente a las siguientes fuentes [4]:

- Radionucleidos pertenecientes a las series naturales del ^{238}U y ^{232}Th .
- Radionucleidos naturales generados en procesos tecnológicos tales como la minería y producción de fertilizantes fosfatados, entre otros.
- Radionucleidos artificiales incorporados a partir del ciclo del combustible nuclear.
- Radionucleidos naturales y artificiales utilizados en medicina, en la industria, etc.
- Radionucleidos artificiales incorporados al medio ambiente por accidentes, ensayos nucleares, etc.

Para poder caracterizar radiológicamente un agua de bebida, se debería conocer la concentración radiactiva de cada uno de los posibles emisores alfa, beta y gamma presentes. Esta caracterización requiere la realización de análisis costosos y sofisticados que, en la mayoría de los casos, no están justificados ya que la concentración de estos emisores es muy baja. Una aproximación más lógica consiste en el empleo de técnicas de vigilancia radiológica, en las cuales se puede determinar la presencia de radiación alfa y beta, sin considerar la identificación de un radionucleido determinado. Para poder realizar dicha monitorización, se han establecido unos índices que permiten conocer los contenidos totales de emisores alfa y beta presentes en el agua denominados índice de actividad alfa total e índice de actividad beta total, respectivamente.

El índice de actividad alfa total se define como la actividad contributiva de todos los emisores alfa una vez que se ha eliminado la debida al radón.

El índice de actividad beta total se define como la actividad contributiva de todos los emisores beta excluyendo el ^3H , ^{14}C y otros emisores beta de baja energía que no son determinados mediante los sistemas de medida habituales.

1.4. Determinación del índice de actividad alfa total

La determinación del índice de actividad alfa total se realiza mediante dos métodos radioquímicos: i) evaporación directa de la muestra [14] y ii) método de

coprecipitación [15]. El primero de los métodos consiste en la evaporación a sequedad de un determinado volumen de muestra, mientras que el método de coprecipitación se realiza mediante la coprecipitación de los emisores alfa en sulfato de bario e hidróxido de hierro. Por tanto, mediante la determinación de este índice se puede conocer si la concentración de actividad alfa supera el nivel de referencia establecido de $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ (tabla 1.3), en cuyo caso será necesario investigar cuál o cuáles son los emisores alfa que están produciendo esta incidencia (figura 1.1).

Actualmente, en los laboratorios de radioactividad ambiental, la determinación de la concentración de actividad para los isótopos alfa a investigar cuando se sobrepasa el nivel de referencia de $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ está basada en la espectrometría alfa con detectores de semiconductor. Estos métodos requieren unas separaciones radioquímicas previas muy complejas y tiempos de recuento muy elevados.

El método propuesto en la presente memoria pretende ser un paso intermedio y orientativo entre la determinación del índice de actividad alfa total y la espectrometría alfa individualizada, ya que aprovecha la precipitación cuantitativa que ofrece el método de coprecipitación de alfa total. La solubilización de este precipitado puede permitir la separación radioquímica, mediante técnicas rápidas, de los principales emisores alfa retenidos en dicho precipitado y determinar así las actividades debidas a ^{241}Am , uranio total, plutonio total, radio total, torio total y polonio total. Una vez conocido el contaminante principal, se puede aplicar, si es necesario, la técnica de espectrometría alfa ya dirigida a los emisores alfa afectados, lo que facilitaría el trabajo, bajaría costes, evitaría la dispersión de esfuerzos y se conocería de forma más exacta la composición isotópica de las actividades totales anteriormente citadas.

En la figura 1.2 se presenta el método para la determinación de la concentración de actividad de los principales emisores alfa. En un primer paso, se determina el índice de actividad alfa total a partir del método de coprecipitación. Si el valor de este índice es superior al nivel de referencia establecido de $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$, se realizará, a partir del precipitado obtenido, la determinación de ^{241}Am por espectrometría gamma, y la separación radioquímica de radio total, uranio total, plutonio total, torio total y polonio

total. De esta forma se puede conocer de una forma rápida cual es el elemento o elementos que provocan este nivel radiactivo.

1.5. Esquema del trabajo desarrollado

Con el fin de describir el trabajo desarrollado en la presente memoria, se han establecido los siguientes capítulos:

- *Equipos y detectores de radiación (capítulo 2)*. En este capítulo se describen los diferentes sistemas de medida utilizados en esta memoria para la medida de las muestras.
- *Determinación del índice de actividad alfa total mediante el método de coprecipitación (capítulo 3)*. En este capítulo se presentan los diferentes estudios realizados para la determinación del índice de actividad alfa total, tales como: recuperación de los emisores alfa, curva de autoabsorción, variación del peso del precipitado final, reparto de los emisores alfa en el precipitado y aplicación del método.
- *Determinación de la actividad del ^{241}Am (capítulo 4)*. En este capítulo se estudia un método no destructivo para determinar el ^{241}Am por espectrometría gamma de alta resolución.
- *Mineralización de los filtros del método de coprecipitación (capítulo 5)*. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al emplear dos métodos para recuperar los dos precipitados depositados en el filtro del método de coprecipitación: digestión con mezcla de ácidos y lixiviación con HCl. Asimismo, se establecen las proporciones de los diferentes emisores alfa en estudio en los precipitados de sulfato de bario e hidróxido de hierro.
- *Método de determinación del radio total y radio isotópico (capítulo 6)*. En este capítulo se detallan los diferentes procesos realizados para la puesta a punto del método para la determinación del radio total e isotópico. El método se basa en una reprecipitación del BaSO_4 mediante la redisolución de dicho precipitado con AEDTNa_2 en medio fuertemente amoniacal.

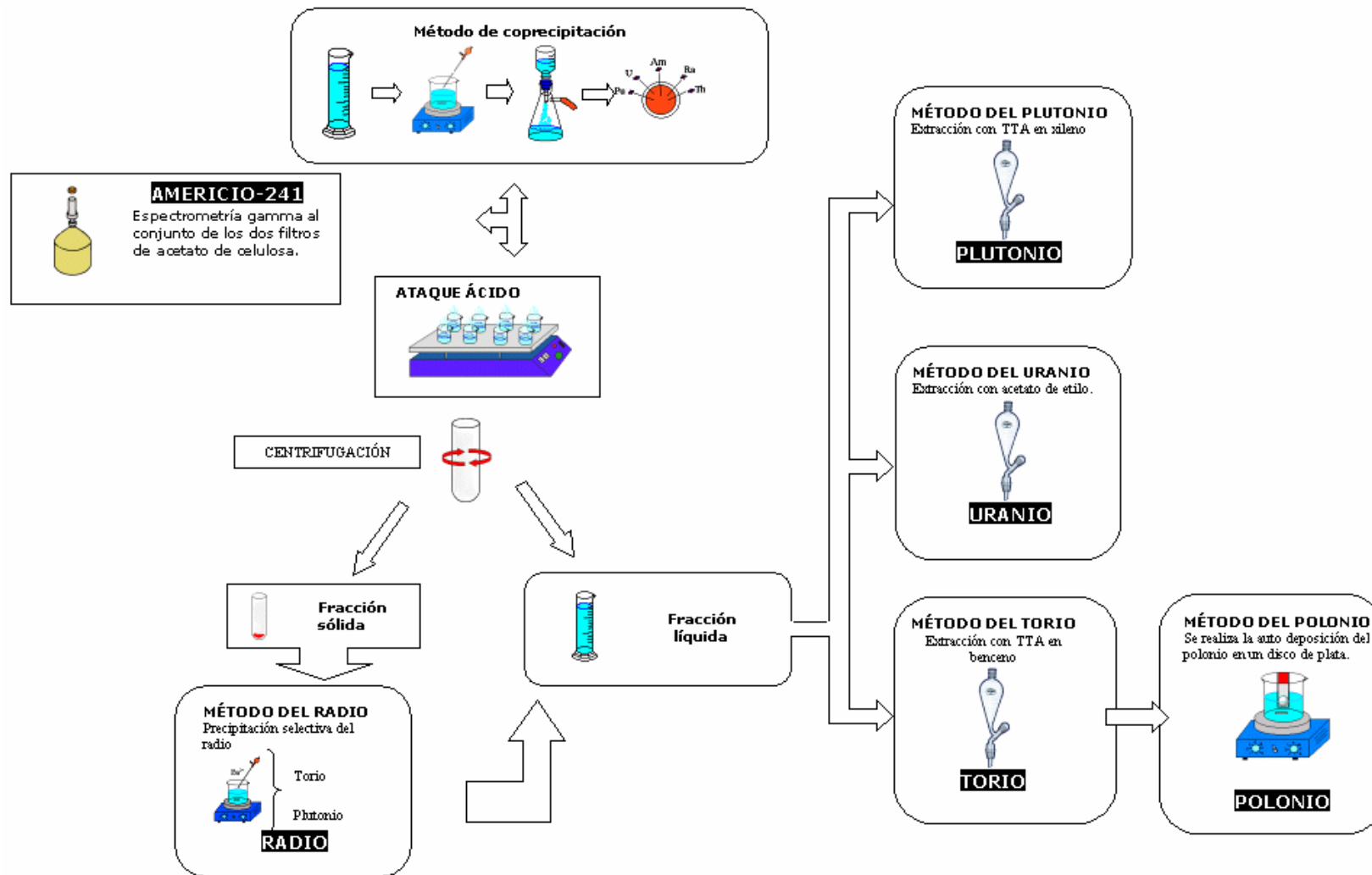


Figura 1.2. Método de separación de los principales emisores alfa a partir del método de coprecipitación de alfa total.

- *Procedimiento para la recuperación del torio y del plutonio en el método del radio total (capítulo 7).* En este capítulo se describe el método para recuperar el torio y el plutonio coprecipitados en el sulfato de bario. El método utiliza la disolución obtenida después de purificar el precipitado de BaSO_4 en el método del radio, empleándose el arrastre con $\text{Fe}(\text{OH})_3$ para recuperar ambos elementos.
- *Procedimiento radioquímico para la determinación del plutonio total (capítulo 8).* En este capítulo se presenta el método radioquímico para la separación del plutonio mediante extracción líquido-líquido con tenoiltrifluoroacetona (TTA) en xileno. Se han estudiado diferentes formas de acondicionar el plutonio a la geometría de medida mediante tratamiento ácido de la fase orgánica y reextracciones con diferentes disoluciones. De todos los métodos de acondicionamiento se ha estudiado el rendimiento y la selectividad.
- *Procedimiento radioquímico para la determinación del uranio total (capítulo 9).* En este capítulo se describe el método radioquímico para la separación del uranio mediante extracción líquido-líquido con acetato de etilo. Se han ensayado dos formas de acondicionamiento en la plancheta, mediante evaporación de la fase orgánica y reextracción con agua, comprobando en ambos el rendimiento y selectividad. Asimismo, se ha estudiado un método para la electrodeposición del uranio en un disco de acero inoxidable con vista a la realización de la espectrometría alfa con detector de semiconductor.
- *Procedimiento radioquímico para la determinación del torio total (capítulo 10).* En este capítulo se desarrolla un método radioquímico para la separación del torio mediante extracción líquido-líquido con TTA en benceno. Se han estudiado los factores influyentes en esta extracción líquido-líquido como son el pH y la concentración de un reductor determinando su rendimiento y selectividad.
- *Procedimiento radioquímico para la determinación del polonio total (capítulo 11).* En este capítulo se detallan los resultados obtenidos en tres métodos para aislar el polonio.

Los métodos ensayados son: la autodeposición en disco de plata, el arrastre con el complejo de pirrolidín ditiocarbamato con cobalto y la coprecipitación en el precipitado que forma el telurio con el cloruro estannoso. En estos métodos se ha estudiado el rendimiento y selectividad estableciendo a partir de ellos el método más idóneo y el punto en que realizar dicho método dentro del proceso global.

- *Determinación del rendimiento químico, interferencias y validación interna y externa del método para la determinación de los principales emisores alfa (capítulo 12).* En este capítulo se cuantifican las diferentes pérdidas del método en conjunto, con el fin de obtener un rendimiento final en los diferentes métodos. También se estudia la mutua influencia de los diferentes emisores alfa en los métodos en estudio y la forma de corregir esta interferencia. Asimismo, se han establecido las ecuaciones de cálculo de los diferentes emisores alfa. En este capítulo también se presentan los resultados obtenidos en la validación interna y externa del método.
- *Aplicación del método de los principales emisores alfa en muestras de agua (capítulo 13).* En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al aplicar el método descrito en esta memoria a 40 muestras de aguas subterráneas procedentes de pozos destinados al consumo.
- *Conclusiones y perspectivas (capítulo 14).* En este capítulo se presentan las conclusiones y se describen las posibles perspectivas de este trabajo (Capítulo 14).

2. EQUIPOS Y DETECTORES DE RADIACIÓN

2.1. Introducción

Las sustancias radiactivas emiten en su desintegración partículas cargadas y radiación electromagnética cuya detección y cuantificación es necesaria con el fin de determinar la actividad específica de las mismas.

Las partículas cargadas en su paso a través de la materia producen perturbaciones al interactuar con los componentes dotados de carga eléctrica (núcleos y electrones) mediante interacciones mayoritariamente electroestáticas. La radiación electromagnética, por carecer de carga, no produce directamente tales efectos, pero su interacción por efecto fotoeléctrico, efecto Compton o formación de pares, produce partículas cargadas que, indirectamente, ocasionan a su vez los mismos efectos cualitativos de perturbación.

El efecto neto de esta interacción, en muchos tipos de detectores, es la aparición directa de una carga eléctrica en el volumen activo del dispositivo, tal como ocurre en los detectores de ionización (cámaras de ionización, contadores proporcionales y contadores Geiger-Müller) o detectores de semiconductor. Sin embargo, existen otros tipos de detectores en los que la producción de dicha carga es indirecta, los denominados detectores de centelleo. Estos detectores se basan en que determinados compuestos (materiales luminiscentes) reemiten parte de la energía que absorben en forma de luz visible o ultravioleta. Por tanto, el detector de centelleo constará de una sustancia luminiscente y de un dispositivo fotoeléctrico de adecuada sensibilidad a la luz emitida y un compente que amplía el número de electrones generados mediante sucesivas etapas de dínodos a elevado potencial, denominándose al conjunto tubo fotomultiplicador.

En general, se suele distinguir entre detectores, como meros contadores de partículas o fotones que alcanzan el dispositivo, o espectrómetros donde, además de este recuento de partículas o fotones, se mide la energía de los eventos ionizables.

En este capítulo se van a describir los sistemas detectores utilizados para la determinación del índice de actividad alfa total y la concentración de actividad de los

diferentes radionucleidos emisores alfa estudiados. Los sistemas de medida utilizados han sido:

- detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc;
- contador proporcional de flujo continuo de gas;
- espectrómetro gamma de alta resolución;
- espectrómetro alfa de alta resolución;
- fosforimetría cinética inducida por láser, para la determinación de la concentración de uranio.

2.2. Detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc

El detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc, $ZnS(Ag)$, permite cuantificar las emisiones alfa de una muestra. Mediante este detector se ha determinado el índice de actividad alfa total de las muestras líquidas sometidas a estudio en esta memoria.

La geometría de recuento consiste en una plancheta de acero inoxidable con una estría concéntrica de 37 mm de diámetro (figura 2.1) que permite un centrado uniforme del residuo seco generado en la evaporación de la muestra. Sobre dicha plancheta se coloca un disco de Mylar transparente, en una de cuyas caras tiene depositado una película de finos cristales de $ZnS(Ag)$, que contacta con el residuo seco. Con este dispositivo, el recuento se optimiza notablemente, ya que se obtiene una eficiencia elevada ($\approx 40\%$) y un fondo sumamente bajo ($< 0,01 \text{ cpm}^\dagger$), que permite alcanzar un límite de detección muy sensible.

El sistema de medida utilizado en esta memoria está formado por ocho cadenas de detección las cuales disponen de un cambiador de muestras, un tubo fotomultiplicador bialcalino de 2 pulgadas de diámetro de tipo veneciano (Adit modelo V51B01) y un preamplificador (Canberra modelo 2007P) (figura 2.2). El máximo valor que se puede aplicar entre el ánodo y el cátodo para los tubos fotomultiplicadores es de 2000 V, siendo el rango habitual de trabajo inferior a 1000 V. La función del preamplificador

[†] cpm: cuentas por minuto.

consiste en multiplicar la señal producida por el detector de unos pocos milivoltios por un factor 100 o más.



Figura 2.1. Plancheta alfa de acero inoxidable utilizada en la preparación de muestras para la determinación del índice de actividad alfa total.

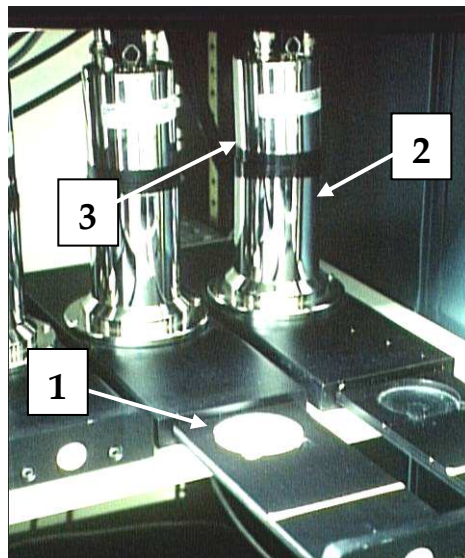


Figura 2.2. Sistema detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc: 1) portaplanchetas con muestra, 2) tubo fotomultiplicador y 3) preamplificador.

Los ocho tubos fotomultiplicadores están alimentados por dos fuentes de alta tensión (cada una de las cuales alimenta a un grupo de cuatro tubos fotomultiplicadores) y un divisor de tensión. A su vez, cada pareja de tubos fotomultiplicadores está asociada a una doble escala amplificadora provista de dos amplificadores, dos discriminadores y dos escalas de recuento. Las cuatro escalas amplificadoras, las dos fuentes de alta tensión y el divisor de tensión están alimentados por dos módulos NIM (*Nuclear Instrumentation Modules*) con su fuente de alimentación correspondiente. La escala

amplificadora produce una señal máxima de 10 V. Los discriminadores permiten reducir el ruido electrónico de la línea base de forma que únicamente sean registrados los impulsos producidos por las partículas alfa detectadas.

Las cuatro escalas amplificadoras se conectan en serie al ordenador por medio de un puerto de comunicaciones RS-232, mediante un cable común que las interconecta y se gobierna mediante un protocolo de comunicaciones desde el ordenador. El protocolo de comunicaciones permite seleccionar tiempos de medida distintos en cada módulo, leer valores almacenados o modificar los parámetros de medida. En las escalas dobles amplificadoras quedan fijados una determinada ganancia en el amplificador y un determinado nivel de discriminación de la línea base. Los dos parámetros a optimizar por el usuario son el voltaje de la fuente de alta tensión y el nivel inferior de discriminación (NID) de los impulsos. El NID es programable para cada uno de los ocho sistemas de detección y puede seleccionarse entre 1 y 255.

Para establecer las condiciones óptimas de medida se desarrolló un método consistente en la determinación del voltaje de trabajo en el *plateau* y el establecimiento del NID en función del voltaje [16]. El método desarrollado fue el siguiente:

1. Se coloca una fuente de calibración de ^{241}Am en el detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc, se deja inactivo el nivel de discriminación y se incrementa el voltaje aplicado a los tubos fotomultiplicadores con variaciones de 50 V a partir de 0 V hasta que se comiencen a registrar cuentas (potencial umbral).
2. Se incrementa el voltaje aplicado con variaciones de 25 V a partir del potencial umbral hasta el inicio de la zona de descarga continua, registrándose las cuentas obtenidas durante un tiempo suficiente para obtener una buena estadística de recuento.
3. Se determina la anchura y la pendiente del *plateau* obtenida de la gráfica de las cuentas en función del voltaje (figura 2.3) a partir de la siguiente expresión:

$$\% / 100 \text{ V} = \frac{100 \cdot (R_2 - R_1) / R_1}{V_2 - V_1} \cdot 100, \quad (2.1)$$

donde,

R_1, R_2 son las tasas de recuento del principio y final del *plateau*, respectivamente;

V_1, V_2 son los potenciales del principio y final del *plateau*, respectivamente.

4. Se selecciona el voltaje de trabajo entre el menor de los valores siguientes: i) el resultado de sumar un tercio de la longitud del *plateau* al voltaje de inicio del *plateau* o ii) el resultado de sumar 75 V al inicio del *plateau* [17].
5. Se lleva a cabo el incremento de voltaje indicado en el paso 2 para diferentes valores del NID, por ejemplo, desde 10 hasta 60 con variaciones de 10 unidades.
6. Se ajusta la eficiencia en función del voltaje a un polinomio de grado 3 y se determinan los parámetros del ajuste para cada uno de los valores del NID.
7. Se calcula el voltaje con el fin de alcanzar una eficiencia del 40% al 44% (rango habitual en los detectores de centelleo sólido de sulfuro de cinc) para cada uno de los niveles de discriminación.

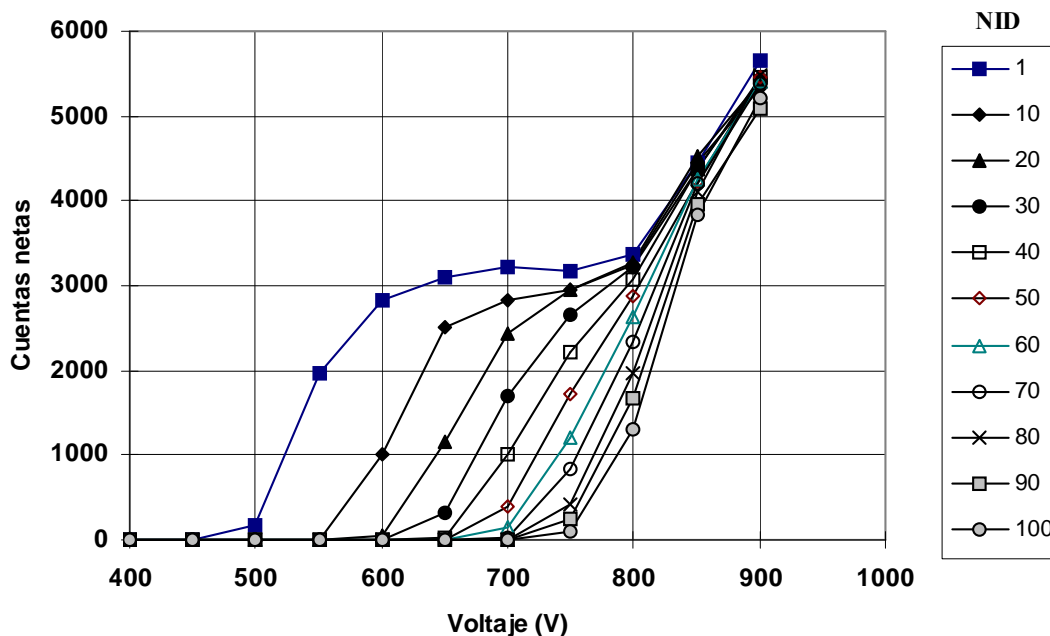


Figura 2.3. Cuentas netas en función del voltaje para diferentes niveles inferiores de discriminación en uno de los 8 detectores utilizados.

8. Se ajusta el voltaje en función del NID utilizando la ecuación 2.2, y se determinan los parámetros del ajuste para cada una de las eficiencias seleccionadas en el punto anterior.

$$V = A(1 - B \cdot e^{-C \cdot NID}), \quad (2.2)$$

donde,

V es el voltaje, en voltios;

A, B, C son los coeficientes de ajuste;

NID es el nivel inferior de discriminación.

9. Se determina el NID mediante la expresión 2.2 para el valor de eficiencia seleccionado.

Una vez aplicado este método, se obtuvo el voltaje y el NID para cada uno de los 8 detectores utilizados. Sin embargo, como se indicó anteriormente los 8 detectores están alimentados por dos fuentes de alta tensión y un divisor de tensión. Esto implica que el voltaje de trabajo determinado para cada uno de los detectores no puede ser aplicado individualmente a cada tubo fotomultiplicador, por lo que se ha tomado el valor medio de los voltajes de trabajo individuales como voltaje aplicado a los tubos fotomultiplicadores. En la tabla 2.1 se presenta el potencial y el NID aplicado a cada detector [18].

Tabla 2.1

Voltaje de trabajo y nivel inferior de discriminación (NID) de los 8 detectores de centelleo sólido de sulfuro de cinc.

Detector	Voltaje (V)	NID
1	710	11
2		13
3		12
4		13
5	635	9
6		6
7		6
8		6

2.3. Contador proporcional de flujo continuo de gas

El contador proporcional de flujo continuo de gas permite detectar las emisiones alfa y beta de una muestra. Mediante este detector se ha determinado la actividad alfa de los diferentes emisores alfa estudiados en esta memoria, y la actividad beta del trazador de ^{234}Th utilizado en el método del torio total.

La geometría de recuento consiste en una plancheta de acero inoxidable con 8 estrías, con una superficie de 19,65 cm² y con un reborde de 5 mm. Esta altura del reborde (figura 2.4), impide medir las emisiones alfa en los detectores de centelleo sólido de sulfuro de cinc disponibles en nuestro laboratorio, ya que la altura máxima que permite el portaplanchetas en nuestro sistema es de 3 mm. Por otra parte, existen otros condicionantes que aconsejan la elección de este detector frente al centelleo sólido de sulfuro de cinc para la medida de los emisores alfa:

- a) el volumen útil de la plancheta es el idóneo ya que permite evaporar en ella unos 5 mL de muestra frente a 1 mL que permite la plancheta utilizada para la medida mediante centelleo sólido de sulfuro de cinc. Además, alguna de las disoluciones finales, de alguno de los procesos radioquímicos, es orgánica y se saldría de la plancheta por la tensión superficial al realizar la evaporación hasta residuo seco;
- b) en la determinación del torio total es necesario medir el recuento beta ya que se adiciona trazador de ²³⁴Th (emisor beta) para determinar el rendimiento del proceso;
- c) las muestras medidas son aquellas en las que el índice de actividad alfa total es superior a 0,1 Bq·L⁻¹, por lo que no se requiere una actividad mínima detectable (AMD) tan sensible como para el índice de actividad alfa total.

El principio físico de los contadores proporcionales consiste en la producción de pares iónicos por la interacción de las partículas alfa y beta con las moléculas de un gas. El



Figura 2.4. *Plancheta beta de acero inoxidable utilizada en la preparación de muestras para la determinación la actividad de los diferentes emisores alfa.*

gas de recuento se denomina P-10 y su composición es 90% argón y 10% metano. La aplicación de un voltaje adecuado permite recoger las cargas eléctricas producidas y los impulsos generados son contados en una escala. La medida de las muestras se ha realizado en modo de medida simultáneo que permite obtener la tasa de recuento alfa y beta para un mismo voltaje de medida.

El contador proporcional utilizado (Berthold modelo LB-770-2) (figura 2.5) dispone de 10 tubos detectores ultraplano dispuestos en dos filas de 5 unidades. Los detectores están rodeados por un blindaje de 10 cm de espesor de ladrillos de plomo (aproximadamente de 650 kg) para atenuar la radiación gamma externa.



Figura 2.5. *Contador proporcional Berthold modelo LB-770-2.*

Un sistema de anticoincidencia permite reducir el fondo ocasionado por los rayos cósmicos de mayor energía. Asimismo, el contador está provisto del preamplificador LB 2025 que permite la separación simultánea de los impulsos alfa y beta en virtud de su diferente energía de ionización específica. El equipo de medida está conectado a un ordenador mediante una tarjeta PC Counter Board LB 3945 de forma que se controlan la medida de las muestras mediante un software específico [19].

En la figura 2.6 se muestra un esquema de la medida en modo simultáneo. Para entender el funcionamiento de este tipo de medida, es necesario saber que una partícula alfa que atraviesa un medio material, produce una mayor ionización

específica que una partícula beta de la misma energía, debido a su mayor masa en reposo (aproximadamente unas 8000 veces). Este efecto permite separar el recuento alfa del beta mediante un nivel de discriminación adecuado. El contador proporcional, para realizar la medida en modo simultáneo, dispone de dos ventanas, una alfa y otra beta. La ventana alfa dispone de dos discriminadores con diferentes umbrales para discriminar los impulsos, U_1 y U_2 siendo $U_1 > U_2$. La ventana beta dispone de otro discriminador U_3 . El proceso que seguiría un impulso generado en el contador proporcional de flujo de gas sería el siguiente: el impulso se dirige tanto al discriminador alfa como al beta, si su energía es superior al umbral U_1 se almacena en la ventana alfa. En el caso de que la energía del impulso sea mayor de U_2 (umbral bajo de la ventana alfa), se manda una señal de supresión de dicho impulso al discriminador beta; y si $E > U_3$, dicho impulso, si no ha sido suprimido por la señal enviada por el discriminador alfa, será almacenado en la ventana beta [20].

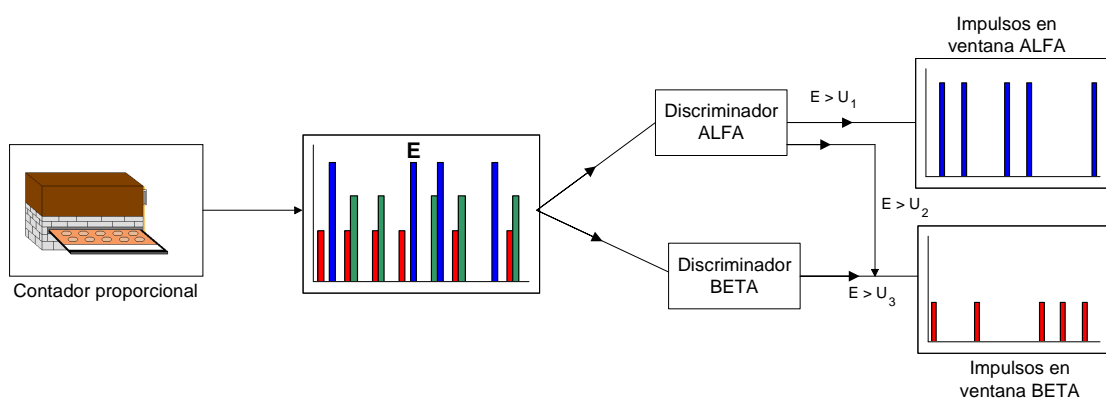


Figura 2.6. Diagrama del proceso de medida simultáneo en un contador proporcional LB-770-2.

Para establecer las condiciones idóneas del modo de medida simultáneo en el contador proporcional es necesario la determinación de su voltaje óptimo de trabajo [19]. El voltaje óptimo se define como el que proporciona la mejor figura de mérito y se expresa como:

$$FM = \frac{E^2}{F}, \quad (2.3)$$

donde,

E es la eficiencia de recuento, expresada en tanto por ciento;

F es la tasa de recuento del fondo, en cpm.

A partir de las eficiencias y fondos, se han determinado las figuras de mérito para la medida alfa y beta en modo simultáneo para cada uno de los detectores del contador proporcional, y se han representado en función del voltaje (figura 2.7). Los puntos obtenidos se han ajustado a una función gaussiana:

$$FM = y_0 + \frac{A}{w \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot (V - V_{max})^2}{w^2}} \quad (2.4)$$

donde,

y_0, w, A, V_{max} son parámetros a ajustar en la función;

V_{max} es el voltaje óptimo de trabajo;

V es el voltaje al que se realiza la medida;

FM es la figura de mérito;

V es el voltaje.

Los ajustes han servido para determinar el voltaje óptimo de trabajo que corresponde al máximo de cada una de las curvas obtenidas para cada detector del contador proporcional. Debido a que únicamente se puede ajustar un potencial para los 10 detectores, se ha seleccionado el valor de 1625 V como voltaje óptimo de medida. En nuestro laboratorio se utiliza el contador proporcional para la medida rutinaria del índice de actividad beta total, por lo que se mantuvo el voltaje óptimo de la medida beta. Como el voltaje óptimo para la medida alfa está ligeramente por debajo de dicho valor, no se producirían pérdidas significativas de sensibilidad en la medida.

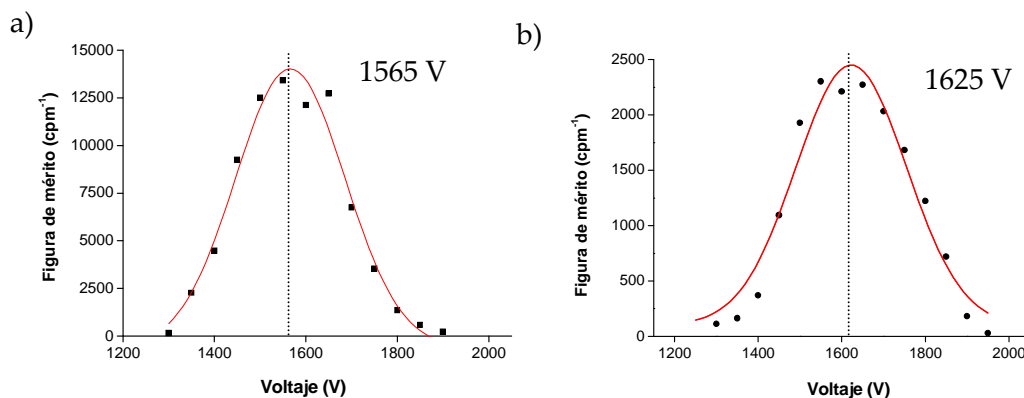


Figura 2.7. Figura de mérito para uno de los detectores del contador proporcional en el modo simultáneo para la medida: a) alfa y b) beta, respectivamente.

Con la técnica de separación de impulsos que emplea el contador proporcional Berthold LB-770-2, descrito anteriormente, puede suceder que algunos impulsos alfa puedan encontrarse en la ventana beta y viceversa. Este fenómeno se denomina *spillover* y puede alterar la fiabilidad de la medida, por lo cual es necesario corregirlo para poder determinar de forma correcta la actividad de una muestra que contenga emisores alfa y beta.

Se define el *spillover* en la ventana alfa como la fracción de partículas beta contadas en la ventana alfa cuando se mide un patrón beta, y se expresa como:

$$\gamma_{\alpha} = \frac{c_{\beta(v\alpha)}}{c_{\beta(v\beta)}}, \quad (2.5)$$

donde,

γ_{α} es el *spillover* en la ventana alfa;

$c_{\beta(v\alpha)}$ son las cuentas del patrón beta en la ventana alfa, en cuentas;

$c_{\beta(v\beta)}$ son las cuentas del patrón beta en la ventana beta, en cuentas.

Se define el *spillover* en la ventana beta como la fracción de partículas alfa contadas en la ventana beta cuando se mide un patrón alfa, y se expresa como:

$$\gamma_{\beta} = \frac{c_{\alpha(v\beta)}}{c_{\alpha(v\alpha)}}, \quad (2.6)$$

donde,

γ_{β} es el *spillover* en la ventana beta;

$c_{\alpha(v\beta)}$ son las cuentas del patrón alfa en la ventana beta, en cuentas;

$c_{\alpha(v\alpha)}$ son las cuentas del patrón alfa en la ventana alfa, en cuentas.

En la figura 2.8 se representa el *spillover* en la ventana alfa y en la ventana beta en modo simultáneo. Se observa como en el caso de la ventana alfa, no se produce *spillover* hasta 1700 V aumentando a partir de este voltaje. En el caso de la ventana beta siempre se observa *spillover* en el rango de voltaje estudiado. Para determinar el *spillover* en el voltaje óptimo de trabajo, se realiza una sola medida en dicho voltaje determinando mediante las expresiones 2.5 y 2.6 el *spillover* en la ventana alfa y beta, respectivamente. Debido a que el voltaje óptimo de trabajo utilizado es de 1625 V, no

habría *spillover* en la ventana alfa, y sí en la ventana beta. El valor medio del *spillover* para los 10 detectores del contador proporcional en la ventana beta es de $(46,24 \pm 0,84)\%$.

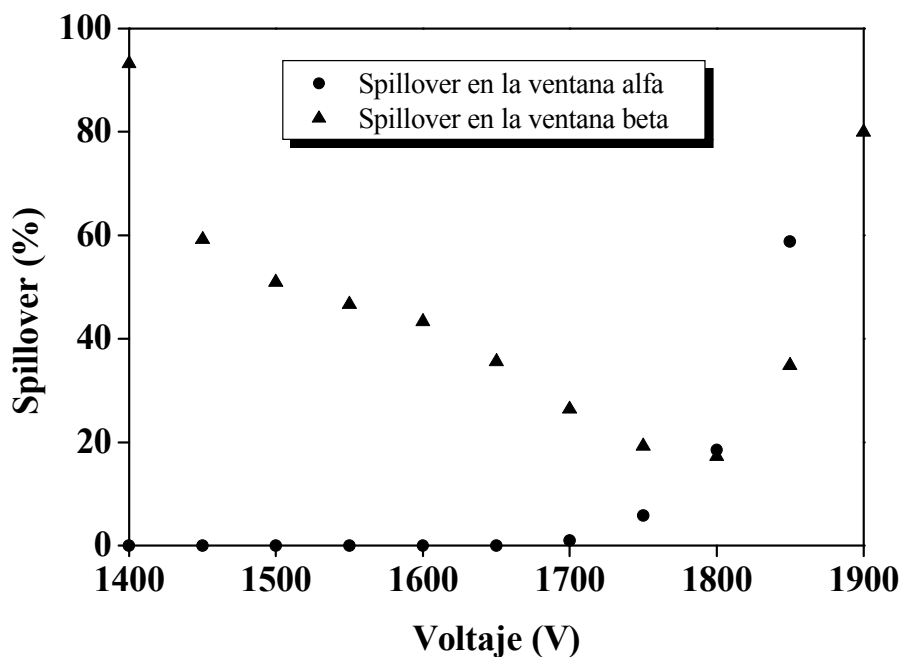


Figura 2.8. *Spillover* en la ventana alfa y beta en el modo simultáneo.

2.4. Espectrómetro gamma de alta resolución

La espectrometría gamma con detectores de semiconductor constituye una de las técnicas de medida más adecuadas para la determinación de las concentraciones de radionucleidos emisores gamma en muestras ambientales de baja actividad. Este sistema detector se ha utilizado para determinar la actividad del ^{241}Am ya que, además de ser un emisor alfa, tiene una emisión gamma a 59,4 keV. Esta técnica permite el análisis del filtro procedente del método del índice de actividad alfa total mediante coprecipitación de una forma no destructiva.

En la figura 2.9 se presenta un esquema de los componentes electrónicos necesarios para realizar la espectrometría gamma. El elemento básico es el detector que está constituido por un cristal de germanio de alta pureza (HP-Ge). El detector utilizado en este trabajo es un detector coaxial con una eficiencia intrínseca del 20%. Este detector cubre un rango de energías desde 50 keV hasta 2048 keV. El elemento semiconductor se encuentra alojado en el interior de un criostato a la temperatura del nitrógeno

líquido (77 K). El sistema muestra-detector está aislado del entorno mediante un blindaje pasivo de hierro.

De forma simplificada, el funcionamiento de la espectrometría gamma es el siguiente: al interactuar un fotón gamma con el detector de germanio, se genera una señal de unos pocos milivoltios, cuya impedancia es ajustada por el preamplificador para poder ser tratada posteriormente. El preamplificador está situado en la parte inferior del detector para evitar pérdidas en la señal eléctrica que sale del detector. La señal multiplicada pasa al amplificador, que realiza las siguientes funciones: i) amplificación de la señal recibida del preamplificador, ii) conformación del pulso de entrada, iii) eliminación de las variaciones del fondo (restauración de la línea base de salida) y iv) rechazo de los pulsos apilados[†]. La señal que sale del amplificador es analógica y debe ser convertida en una señal digital utilizándose para ello el ADC o conversor analógico digital. Una vez realizada la conversión de la señal esta pasa al multicanal que se encarga de clasificar los pulsos (señal digital) recibidos al canal correspondiente.

Para realizar la determinación de la concentración de actividad de los emisores gamma presentes en una muestra es necesario realizar la calibración en energías y eficiencias del sistema detector. Ambas calibraciones se realizan utilizando una fuente de

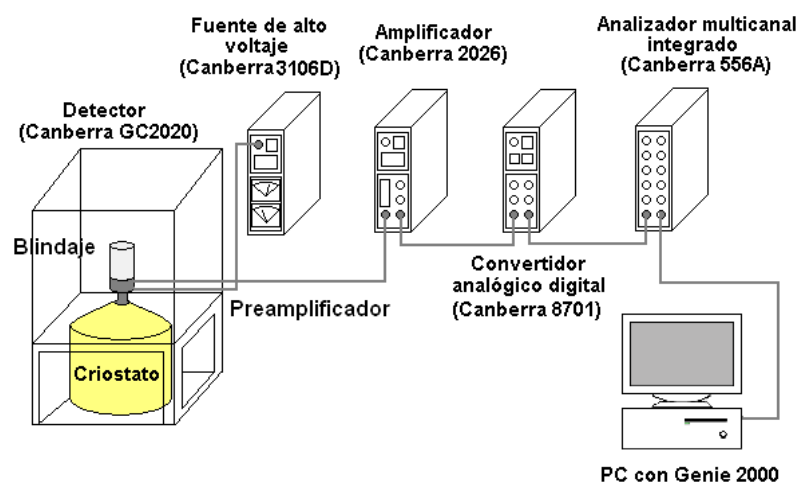


Figura 2.9. Esquema del sistema de espectrometría gamma utilizado.

[†] Los pulsos que llegan a la entrada del amplificador, tienen un tiempo de caída, pudiendo ocurrir que otro pulso llegue en ese momento y se sitúe en la cola del primero, definiéndose este proceso como apilamiento (pile-up).

calibración que contiene diferentes emisores gamma a distintas energías y que tiene la misma geometría que la muestra a medir. El patrón más utilizado es el QCY-48 (Amersham) constituido por los siguientes radionucleidos: ^{241}Am (59 keV), ^{109}Cd (88 keV), ^{58}Co (122 keV), ^{139}Ce (169 keV), ^{203}Hg (279 keV), ^{113}Sn (392 keV), ^{85}Sr (514 keV), ^{137}Cs (662 keV), ^{88}Y (898 keV), ^{60}Co (1173 keV), ^{60}Co (1333 keV), ^{88}Y (1836 keV). Mediante la calibración en energías se asigna la energía en keV en cada canal de forma que se puedan identificar los emisores gamma a partir de sus fotopicos correspondientes. La calibración en eficiencia permite cuantificar los emisores gamma presentes a partir de del área del pico del elemento. El análisis de la muestra se realiza habitualmente mediante software específico que permite localizar los picos, sustraer el fondo ambiental, identificar los radionucleidos y cuantificar su actividad. El software utilizado para la medida y cuantificación de las muestras ha sido el Genie 2000 Gamma Acquisition & Analysis (Canberra).

2.5. Equipos y técnicas utilizados para la medida del uranio

A parte de los detectores descritos anteriormente, se han utilizado otros equipos de medida para el análisis del uranio en muestras de agua. Estos equipos fueron el espectrómetro alfa de alta resolución utilizado para la composición isotópica y la fosforimetría cinética inducida por láser utilizada para la determinación de su concentración.

2.5.1. Espectrómetro alfa de alta resolución

La espectrometría alfa de alta resolución es una técnica bien establecida y ampliamente utilizada para la determinación de emisores alfa. Mediante la espectrometría alfa es posible determinar la concentración de actividad de los isótopos de un determinado emisor alfa, siempre que se puedan resolver adecuadamente los picos.

Esta técnica fue utilizada para determinar la composición isotópica del uranio. Se utilizó el sistema de espectrometría alfa de la División de la Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica del CIEMAT. La técnica posee una gran

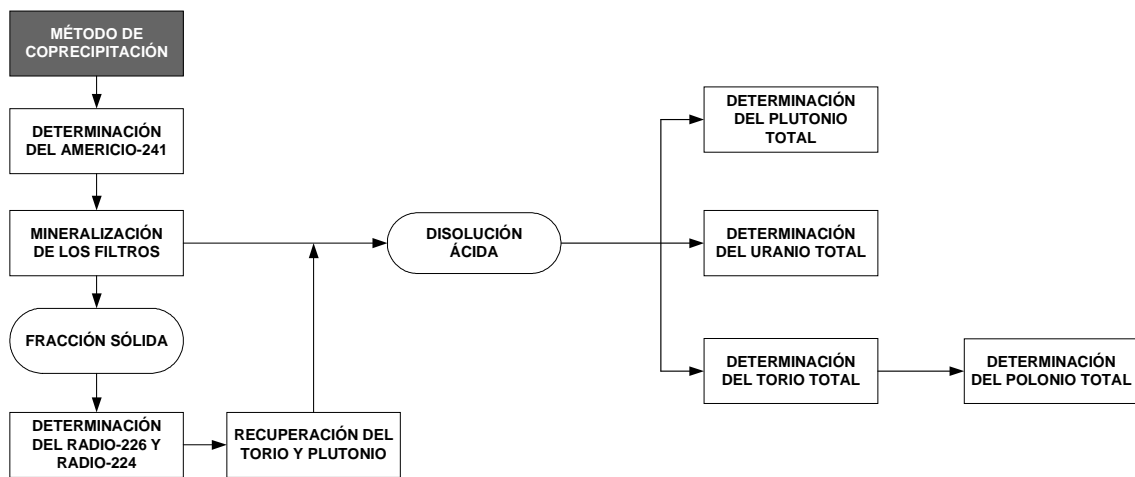
sensibilidad, apropiada para la medida de niveles de actividad extremadamente bajos. El sistema de detección de partículas alfa se compone de un detector de semiconductor de silicio, un analizador multicanal y un ordenador personal desde el que se controla el funcionamiento del sistema con un software específico (Genie 2000 Alpha Analysis, Canberra). El detector se encuentra alojado en una cámara de vacío del espectrómetro que contiene la electrónica asociada. La determinación del área de los picos registrados se realizó con el software WINAlpha específico para espectrometría alfa [21].

2.5.2. Fosforimetría cinética inducida por láser

La concentración de uranio fue determinada mediante la técnica de fosforimetría cinética inducida por láser. Se utilizó el analizador KPA-11 (Chemcheck Instruments Inc. Richland, W.A.), de la División de Química del CIEMAT.

En el análisis por fosforescencia cinética se utiliza una fuente pulsante láser para excitar los átomos de uranio de la muestra. Las medidas de la intensidad de luminiscencia se toman a intervalos fijos de tiempo después de cada pulso. Se utilizan 1000 pulsos de 3 ns con una frecuencia de 20 pulsos por segundo. La duración de la medida de la desexcitación de la intensidad de fosforescencia es de 1,65 ms y el intervalo de medida 13 μ s. El tiempo de vida media es del orden de 250 μ s.

**3. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ACTIVIDAD
ALFA TOTAL MEDIANTE EL MÉTODO DE
COPRECIPITACIÓN**



■ Etapa desarrollada en el presente capítulo.

3.1. Introducción

Para conocer la concentración de actividad alfa total de una muestra, se necesitaría realizar la suma de las concentraciones de actividad de cada uno de los emisores alfa presentes en dicha muestra. La determinación de la concentración de actividad de los posibles emisores alfa presentes en la muestra se debería realizar separando radioquímicamente cada uno de ellos con su posterior medida utilizando la técnica adecuada. La realización de todos estos requiere una gran especialidad del personal que los realice, mucho tiempo de trabajo y, por tanto, un coste económico elevado. Por ello, se estableció un parámetro que permitiera conocer la concentración total de los emisores alfa presentes en una muestra referido a un único emisor alfa. Dicho parámetro se denomina índice de actividad alfa total y permite conocer de forma rápida y económica la concentración de actividad alfa de una muestra. El radionucleido al que se refieren todas las emisiones alfa de la muestra es el ^{241}Am ya que posee tres características que le hacen ser el idóneo:

- a) tiene un largo período de semidesintegración de $432,7 \pm 0,5$ años [22];
- b) tiene dos emisiones alfa principales [23], a $5485,56 \pm 0,12$ keV con una intensidad de emisión de $84,45 \pm 0,10$ % y otra menor a $5442,86 \pm 0,12$ keV con una intensidad de $13,23 \pm 0,10$ %, por lo que su energía promedio está, aproximadamente, en la zona media del rango de los emisores alfa que se encuentran en el medio ambiente;
- c) no presenta emisores interferentes en su familia radiactiva ya que su descendiente, que es el ^{237}Np , tiene un período de semidesintegración de $(2,14 \pm 0,01) \cdot 10^6$ años [22].

Tal como fue comentado en el capítulo 1, el valor del índice de actividad alfa total sirve para conocer la idoneidad de un agua de consumo si este es inferior al nivel de referencia de $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ establecido en el Real Decreto 140/2003 [6]. Por otra parte, si se supera dicho nivel de referencia es necesario determinar cual es el emisor alfa causante de dicho nivel [7].

Existen dos métodos para determinar el índice de actividad alfa total:

- mediante el método de evaporación directa, consistente en la evaporación a sequedad de un volumen de muestra y su posterior medida, bien en contador proporcional o en un detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc [14];
- mediante el método de coprecipitación y posterior medida en un detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc [15].

De los dos métodos, el más ampliamente utilizado ha sido el de evaporación a sequedad de la muestra debido, principalmente, a su sencillez. Sin embargo, dicho método tiene los siguientes inconvenientes: i) el volumen de muestra es excesivamente pequeño, ii) el residuo final es heterogéneo, iii) hay una gran variación del peso final del depósito, iv) la actividad mínima detectable (AMD) es poco sensible y v) el tiempo de recuento de las muestras es elevado. Estos problemas quedan resueltos si se realiza el método de coprecipitación ya que permite utilizar volúmenes de muestra superiores (esto es, 500 mL), con lo que se disminuye la AMD en dos órdenes de magnitud y, en consecuencia, el tiempo de recuento. Por otra parte, el método de coprecipitación permite conseguir un residuo homogéneo con un peso final reproducible en distintas preparaciones de una misma muestra.

Además de todas las ventajas indicadas anteriormente, el método de coprecipitación puede ser aplicado a muestras con alto contenido salino (tanto continentales como marinas). La aplicación del método de evaporación directa, a muestras de este tipo, produciría depósitos excesivamente altos en la plancheta, con el volumen utilizado habitualmente en el método, lo que implicaría una reducción considerable del volumen tomado para realizar los análisis. Dicha disminución haría que el límite de detección fuera poco sensible y el resultado poco preciso al quedar un depósito importante en la plancheta.

Por tanto, el método de coprecipitación es el idóneo para realizar la determinación del índice de actividad alfa total en los laboratorios de radiactividad ambiental, debido a las numerosas ventajas que presenta.

3.2. Reactivos, materiales y equipos

3.2.1. Reactivos

- a) Hidróxido de amonio 6 M;
- b) ácido nítrico concentrado, 65-69%;
- c) ácido sulfúrico 1 M;
- d) portador de hierro (5 mg·mL⁻¹);
- e) portador de bario (5 mg·mL⁻¹);
- f) púrpura de bromocresol 0,1%;
- g) agua desionizada o destilada.

3.2.2. Materiales

- a) placa calefactora con agitación;
- b) lámpara para el secado del precipitado;
- c) planchetas de acero inoxidable;
- d) desecador;
- e) sistema de filtración a vacío;
- f) filtros de membrana de nitrato de celulosa de 0,45 μm de tamaño de poro;
- g) soporte/s anular/es;
- h) material de uso corriente en el laboratorio.

3.2.3. Equipos

- a) Balanza analítica;
- b) contador proporcional de flujo continuo de gas de bajo fondo;
- c) detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc;
- d) pHmetro.

3.3. Método radioquímico

El método de coprecipitación comienza con la filtración de la muestra a través de un filtro de membrana. Este proceso se realiza para separar la fracción sólida de la disuelta ya que es en esta última donde debe realizarse la medida de dicho índice. Por otra

parte, la filtración es necesaria en muestras con materia en suspensión, ya que si no se realizara aumentaría la masa del precipitado final y, por tanto, se estaría corrigiendo la eficiencia con un factor de autoabsorción superior al real, obteniéndose una actividad mayor de la esperada. En el caso de querer calcular la actividad en la fracción particulada, se mide el filtro obtenido bien en un contador proporcional de flujo continuo de gas o bien en un detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc.

Una vez filtrada la muestra, se ajusta a $\text{pH } 7 \pm 1$. Generalmente, las muestras llegan al laboratorio a pH ácido ya que se emplea ácido nítrico para estabilizar la muestra. En estos casos, se puede adicionar 1 mL de indicador de púrpura de bromocresol cuyo rango de pH es de 5,2 a 6,8, con un cambio de color de amarillo a violeta. En el caso de adicionar el indicador en este momento no será necesario adicionarlo antes de la etapa de la precipitación del hidróxido de hierro.

Una vez que se ha ajustado el pH de la disolución, se adicionan 20 mL de H_2SO_4 1 M. La adición del H_2SO_4 sirve para aportar al medio aniones SO_4^{2-} que permiten la precipitación del sulfato de bario.

Posteriormente a la adición del H_2SO_4 1 M se calienta la muestra hasta ebullición manteniéndose ésta durante un mínimo de 5 minutos. La ebullición sirve para eliminar el gas radón disuelto en la muestra, así como los carbonatos presentes en forma de CO_2 . La eliminación del radón es necesaria ya que interferiría en la medida final de la muestra debido a que es un emisor alfa y no debe tenerse en cuenta al determinar el índice de actividad alfa total de la muestra [6]. La eliminación de los carbonatos de la disolución es necesaria ya que el uranio, uno de los emisores alfa que puede estar presente en el agua en estado de oxidación U (VI), forma complejos más estables con él ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ o $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) que con los precipitados que se forman en el proceso [24; 25]. Una vez realizada la eliminación del radón, y de los posibles carbonatos, la muestra se deja en reposo durante 1 hora para que la disolución alcance la temperatura ambiente.

Después de que la muestra haya alcanzado la temperatura ambiente, se calienta la disolución hasta 50°C y se adiciona el portador de Ba (II) precipitando el BaSO_4 . La

cantidad de Ba (II) es 5 mg ya que con esta cantidad se asegura la recuperación cuantitativa del radio presente en la muestra [26]. La formación del precipitado de sulfato de bario permite coprecipitar el Ra (II) cuyo comportamiento químico es muy semejante al del Ba (II). El proceso que se produce es una adsorción del Ra (II) en el precipitado de BaSO₄, recogándose de esta forma todos los posibles isótopos del radio presentes en la muestra (²²³Ra, ²²⁴Ra, ²²⁶Ra y ²²⁸Ra).

Posteriormente a la precipitación del BaSO₄, se realiza la precipitación del Fe(OH)₃ mediante la adición de 5 mg de portador de hierro. Esta cantidad de hierro asegura la coprecipitación de los actínidos y del polonio presentes en la muestra [27]. El proceso que se produce es un arrastre de los actínidos y del polonio debido a que estos elementos poseen valencias 3, 4, 5 y 6 quedando absorbidos en la superficie del precipitado. Por otra parte, el precipitado de Fe(OH)₃ permite arrastrar al precipitado de BaSO₄ formado en la etapa anterior, de manera que ambos precipitados son filtrados y secados. La coprecipitación de los actínidos y del polonio mediante el Fe(OH)₃ se realiza a la temperatura ambiente del laboratorio, ya que así las partículas del precipitado son más finas y, por tanto, más fácilmente filtrables [28].

Finalmente, se seca el filtro con los precipitados de BaSO₄ y Fe(OH)₃ con lámpara de infrarrojo hasta peso constante, y se conserva durante un mínimo de 2 días hasta su medida en el detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc.

En la figura 3.1, se presenta un esquema del método de coprecipitación de alfa total, y en la figura 3.2 los diferentes pasos del método radioquímico.

3.4. Estudio de la recuperación del proceso de coprecipitación

En el método de coprecipitación se adicionan a la muestra unas cantidades de Fe (III) y Ba (II) suficientes para recuperar los emisores alfa presentes en ella a partir de la formación de los precipitados de BaSO₄ y de Fe(OH)₃. Como se indicó en el apartado anterior las cantidades utilizadas son de 5 mg de ambos portadores. Para comprobar que se recuperaban los emisores alfa presentes, se realizó un ensayo por duplicado del

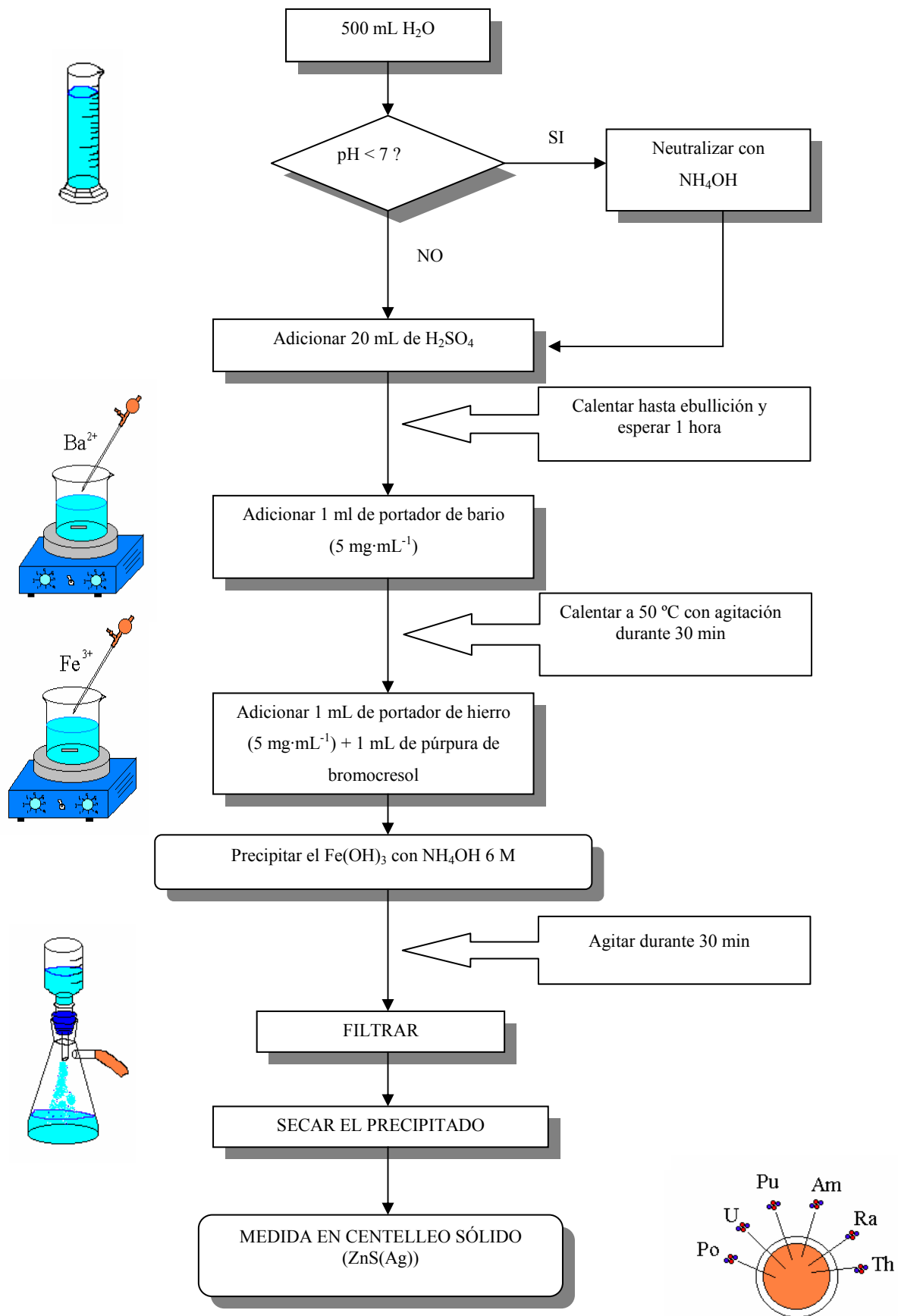


Figura 3.1. Diagrama del método de coprecipitación.

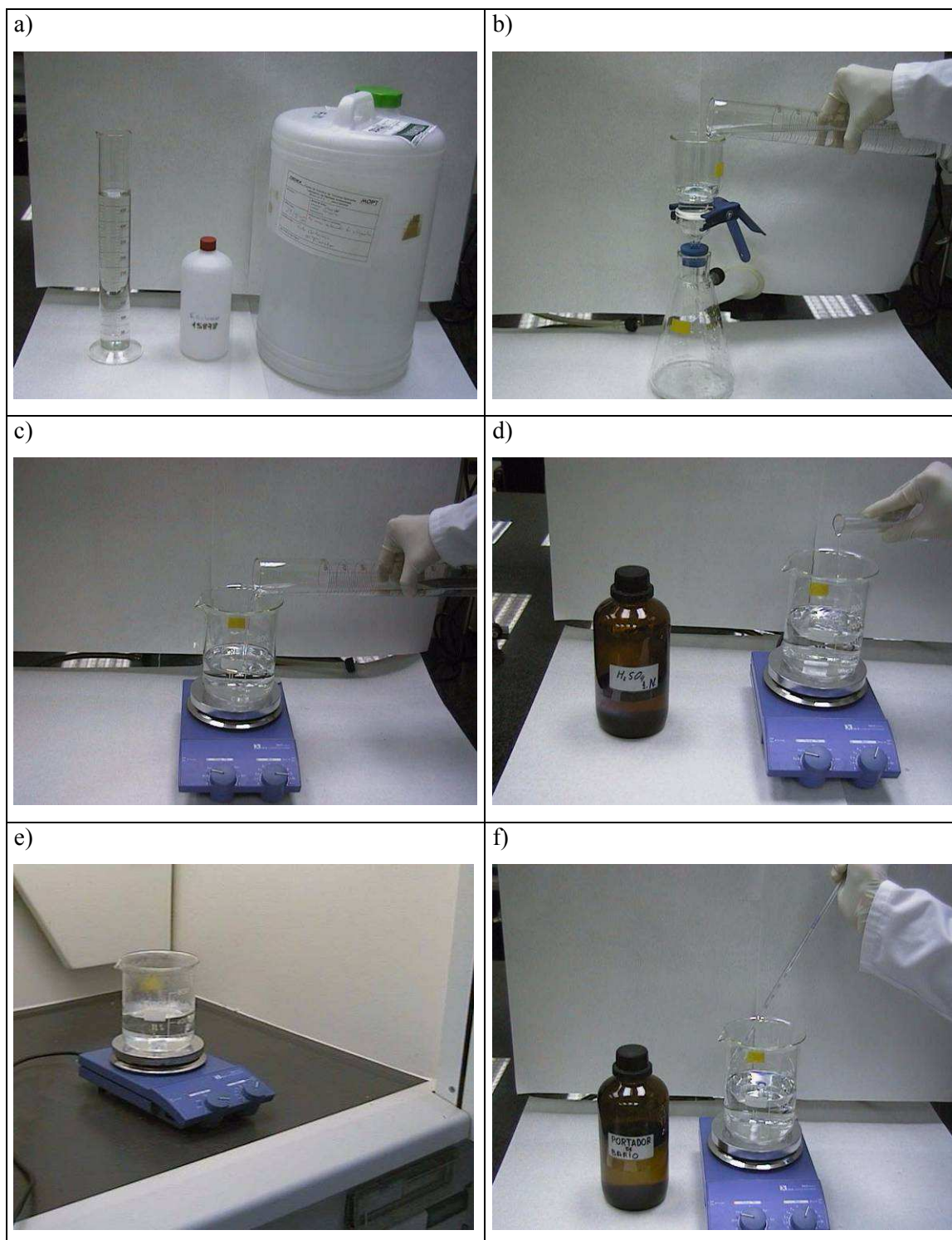


Figura 3.2. Distintos pasos del método radioquímico: a) llegada de la muestra de agua y fraccionamiento inicial, b) filtración previa al proceso radioquímico, c) paso de los 500 mL de muestra al vaso de precipitados, d) adición de 20 mL de ácido sulfúrico 1 M, e) calentamiento de la muestra hasta ebullición, f) adición de 1 mL de portador de bario ($5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)

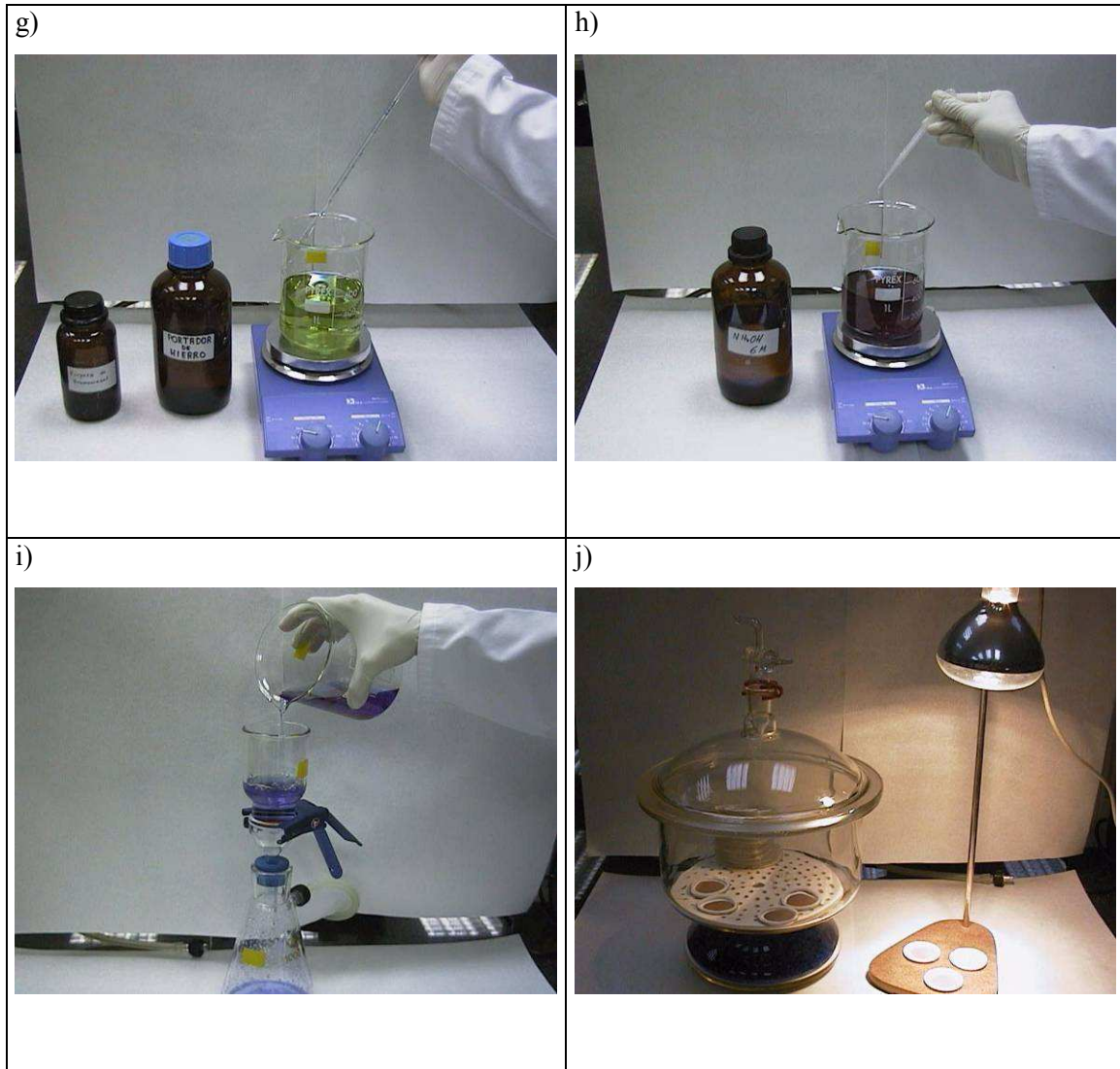


Figura 3.2 (Continuación). Distintos pasos del método radioquímico: g) adición de 1 mL de portador de hierro ($5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) y 1 mL de indicador púrpura de bromocresol, h) viraje de amarillo a violeta que indica la precipitación del hidróxido de hierro con hidróxido amónico 6 M, i) filtración del precipitado resultante y j) secado del precipitado final y alojamiento de éste en desecador para su conservación.

método de coprecipitación, determinando la actividad alfa total en cada uno de los filtros obtenidos (1^{er} proceso) y repetir nuevamente el método con el líquido filtrado (2^o proceso). Este ensayo se realizó con cada uno de los trazadores: polonio, uranio, plutonio, americio, radio y torio. Los precipitados obtenidos fueron medidos en un contador proporcional de flujo de gas calibrado con un patrón de ^{241}Am . La determinación de la actividad de las muestras se realizó sin tener en cuenta el factor de

autoabsorción, ya que al realizar el proceso con agua desionizada se obtiene un espesor másico equivalente al patrón utilizado en dicha calibración. En la figura 3.3 se presenta un esquema del proceso realizado.

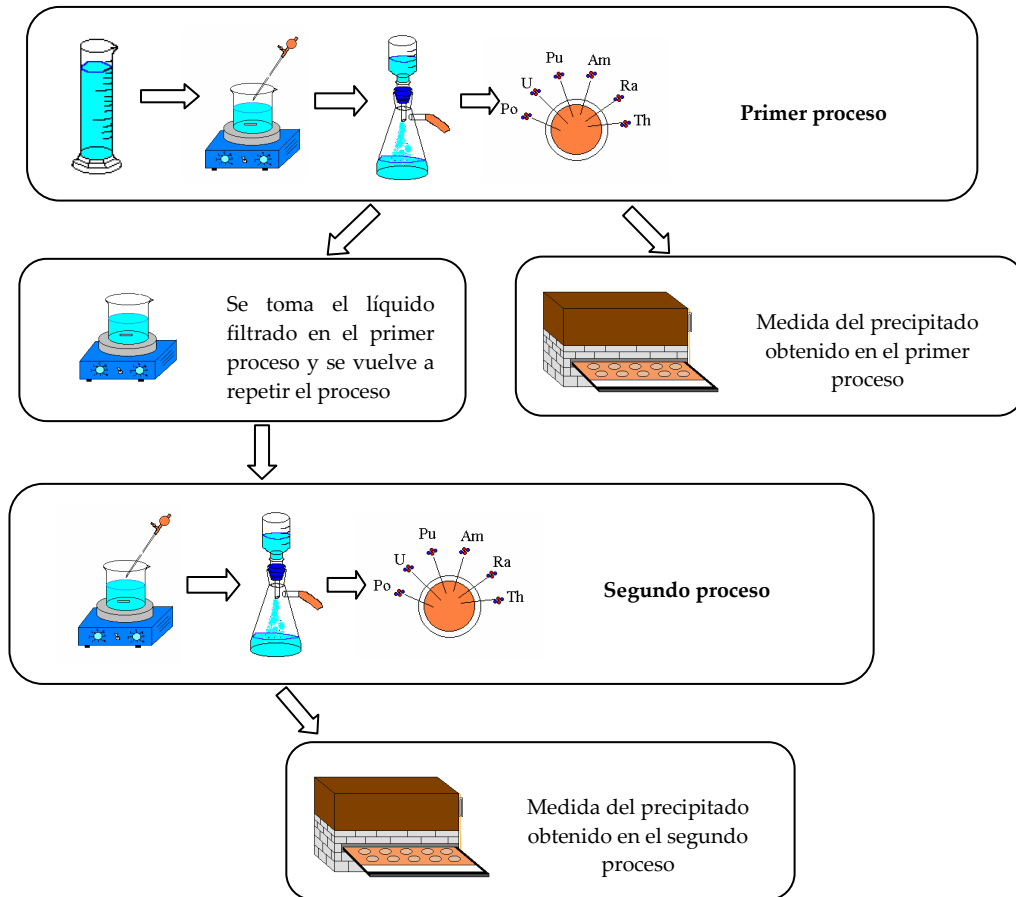


Figura 3.3. Esquema del método utilizado en la comprobación de la recuperación cuantitativa del método de coprecipitación (el proceso se realizó por separado y duplicado con polonio, uranio, plutonio, americio, radio y torio).

En la tabla 3.1 se presentan los resultados obtenidos en este ensayo. Para evaluar los resultados obtenidos se determinó la recuperación del proceso utilizando para ello la expresión :

$$R = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \cdot 100 \tag{3.1}$$

donde,

R es la recuperación del proceso en tanto por ciento;

A_1 es la actividad obtenida para el trazador en el 1^{er} proceso, en Bequerelios;

A_2 es la actividad obtenida para el trazador en el 2^o proceso, en Bequerelios.

Tabla 3.1

Actividades obtenidas en la recuperación del método de coprecipitación para los diferentes trazadores.

Trazador	cpm		Actividad (Bq)	Actividad media (Bq)	Recuperación (%)
Uranio	1 ^{er} proceso	136,5	15,83	16,29 ± 0,65	98,6
		154,3	16,75		
	2 ^o proceso	2,15	0,23	0,2328 ± 0,0029	
		2,01	0,23		
Plutonio	1 ^{er} proceso	284,2	32,92	31,2 ± 2,4	99,0
		275,2	29,54		
	2 ^o proceso	3,247	0,33	0,3272 ± 0,0039	
		2,917	0,32		
Radio	1 ^{er} proceso	717,9	83,28	80,2 ± 4,3	99,7
		711	77,18		
	2 ^o proceso	2,133	0,25	0,258 ± 0,014	
		2,467	0,27		
Torio	1 ^{er} proceso	225,5	26,12	25,56 ± 0,80	99,6
		232,9	25,00		
	2 ^o proceso	0,733	0,08	0,094 ± 0,020	
		0,973	0,11		
Polonio	1 ^{er} proceso	56,66	4,02	3,99 ± 0,20	98,9
		55,98	3,97		
	2 ^o proceso	0,937	0,064	0,049 ± 0,012	
		0,554	0,035		
Americio	1 ^{er} proceso	240,2	26,01	28,4 ± 3,3	99,7
		267,6	30,72		
	2 ^o proceso	0,727	0,07	0,098 ± 0,034	
		1,113	0,12		

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

Los resultados obtenidos permiten concluir que se recupera prácticamente el 100% de los trazadores estudiados en el primer proceso, oscilando dichas recuperaciones entre 98,6% y 99,7%.

3.5. Determinación de la actividad de las muestras

Las expresiones para determinar la actividad de las muestras realizadas con el método de coprecipitación son las siguientes:

3.5.1. Cálculo de la actividad

La actividad de una muestra se determina mediante la siguiente expresión:

$$A = \frac{cpm_m - cpm_f}{60 \cdot E \cdot fa \cdot V} \quad (3.2)$$

donde,

A es la actividad de la muestra, en $\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$;

cpm_m es la tasa de recuento de la muestra, en cuentas por minuto;

cpm_f es la tasa de recuento del fondo, en cuentas por minuto;

E es la eficiencia de recuento, en tanto por uno;

fa es el factor de autoabsorción[†];

V es el volumen de muestra, en litros.

3.5.2. Eficiencia de recuento

La eficiencia de recuento (E) se define como la razón entre el número de partículas detectados en un intervalo de tiempo y el de las que incidieron sobre el detector durante el mismo período [29]. La expresión para determinar la eficiencia de recuento es la siguiente:

$$E = \frac{cpm_p}{dpm_p} \quad (3.3)$$

donde,

E es la eficiencia de recuento para la geometría de medida, consistente en una plancheta de acero inoxidable con el filtro del método de coprecipitación, en tanto por uno;

cpm_p es la tasa de recuento de la fuente de calibración de ^{241}Am , en cuentas por minuto;

dpm_p son las desintegraciones alfa que tiene la fuente de calibración por unidad de tiempo, en desintegraciones por minuto.

3.5.3. Cálculo de la incertidumbre

La incertidumbre combinada de la actividad de la muestra para un factor de cobertura $k=1$ es la siguiente:

$$u(A) = \frac{1}{60 \cdot E \cdot fa \cdot V} \cdot \sqrt{\frac{cpm_m}{T_m} + \frac{cpm_f}{T_f}} \quad (3.4)$$

[†] Dada la importancia del factor de autoabsorción, éste se estudiará en la siguiente sección.

donde,

$u(A)$ es la incertidumbre asociada a la actividad de la muestra, en $\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$;

T_m es el tiempo de recuento de la muestra, en minutos;

T_f es el tiempo de recuento del fondo, en minutos;

y el resto de términos han sido definidos anteriormente.

3.5.4. Actividad mínima detectable

La actividad mínima detectable de la muestra (AMD) se determina con la siguiente expresión [30]:

$$AMD = \frac{3,29 \cdot \sqrt{\frac{cpm_f}{T_m} + \frac{cpm_f}{T_f}} + 2,7 \cdot \left(\frac{1}{T_m} + \frac{1}{T_f} \right)}{60 \cdot E \cdot fa \cdot V} \quad (3.5)$$

donde,

AMD es la actividad mínima detectable de la muestra, en $\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$;

y el resto de los términos han sido definidos anteriormente.

3.6. Curvas de autoabsorción

3.6.1. Introducción

Las partículas alfa a su paso a través de un medio material experimentan una serie de interacciones con los átomos constituyentes del mismo. En el transcurso de estas interacciones las partículas van perdiendo su energía hasta que, si el material posee un espesor suficiente, llegan a detenerse y a neutralizarse eléctricamente captando dos electrones y convirtiéndose en un átomo de helio. El proceso mayoritariamente responsable de esta pérdida de energía es la interacción electromagnética entre la partícula alfa y los electrones atómicos del medio. Estas interacciones pueden ser interpretadas como colisiones de la partícula incidente con los electrones atómicos; las colisiones pueden ser de tipo elástico o inelástico. En el primer caso la energía cinética

total se conserva y una parte de la energía cinética de la partícula incidente se transfiere como energía cinética del átomo. En el segundo caso, parte de la energía transferida es absorbida por el átomo, que pasa a un estado excitado o bien se ioniza [11]. El factor de autoabsorción permite cuantificar la pérdida de eficiencia debida a la interacción de las partículas alfa con el precipitado final del método de coprecipitación.

3.6.2. Cálculo del factor de autoabsorción

Para realizar las curvas de autoabsorción se han preparado diferentes patrones con distintos espesores máscicos. El procedimiento para preparar los patrones de autoabsorción ha sido el de realizar el método de coprecipitación con una cantidad constante y conocida de ^{241}Am a los que se le ha variado las cantidades de portador utilizado con un incremento constante del volumen de ambos portadores en un rango de 1 a 2 mL. De esta forma se establece como punto inicial el realizado con 1 mL de portador de bario y 1 mL de portador de hierro ya que estas van a ser las cantidades utilizadas en el método de coprecipitación y que van a servir para obtener la eficiencia de detección para dicho método.

La curva de autoabsorción se ha realizado con 6 puntos, los cuales fueron preparados por triplicado con el fin de tener una estadística adecuada. El rango de pesos obtenidos varió entre 17 y 35 mg, que cubre el rango habitual de los pesos de los precipitados obtenidos en el análisis rutinario de las muestras de agua. La expresión para determinar el factor de autoabsorción es la siguiente:

$$fa = \frac{E_x}{E} \quad (3.6)$$

donde,

fa es el factor de autoabsorción;

E_x es la eficiencia media de los tres patrones preparados en cada uno de los seis puntos de la curva de autoabsorción, expresada en tanto por uno;

E es la eficiencia media del primer punto de la curva de autoabsorción que corresponde al patrón utilizado para determinar la eficiencia de recuento del sistema de medida, tal y como se describió en el apartado 3.5.2.

La incertidumbre de cada uno de los puntos de la curva fue determinada mediante la incertidumbre de la media que viene dada por la siguiente expresión:

$$u(\bar{x}) = t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (3.7)$$

donde,

$u(\bar{x})$ es la incertidumbre de la media;

t es el parámetro estadístico de Student;

s es la desviación estándar de la muestra;

n es el número de patrones de cada punto.

3.6.3. Curvas de autoabsorción

Las curvas de autoabsorción se realizaron para los dos sistemas de medida habituales, detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc (figura 3.4) y contador proporcional de flujo continuo de gas (figura 3.5). No se encontró ningún criterio a la hora de seleccionar el algoritmo de ajuste de los puntos de la curva de autoabsorción, ya que no existe consenso en la bibliografía consultada, por un lado algunos autores emplean ajustes lineales [25] y por otro lado ajustes basados en modelos matemáticos del tipo polinómico y exponencial [31]. Debido a la variedad de ajustes empleados se seleccionó el ajuste cuadrático ya que la tendencia de la curva no es lineal y los ajustes exponenciales son excesivamente complejos.

En el caso del detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc, se realizaron 8 curvas, una para cada uno de los detectores disponibles en el laboratorio. En la tabla 3.2 se presentan los coeficientes del ajuste y los de determinación para las curvas de autoabsorción para los detectores de centelleo sólido de sulfuro de cinc. Los coeficientes de determinación oscilaron entre 0,989 y 0,996. Debido a que los coeficientes son estadísticamente comparables, se decidió realizar una curva promedio con las ocho obtenidas para cada detector. Para estudiar la diferencia de los factores de autoabsorción realizados con la curva promedio o con las obtenidas para cada detector se determinó la diferencia entre ellos para un peso de precipitado final determinado.

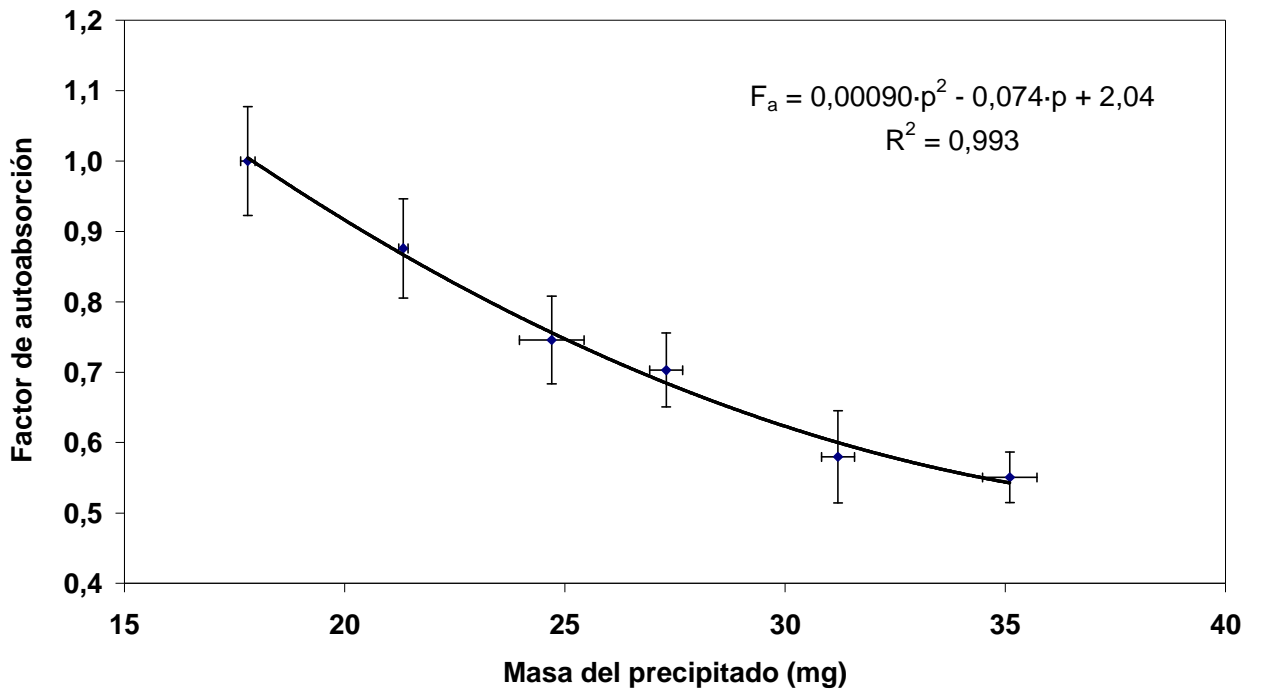


Figura 3.4. Curva de autoabsorción para un sistema detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc.

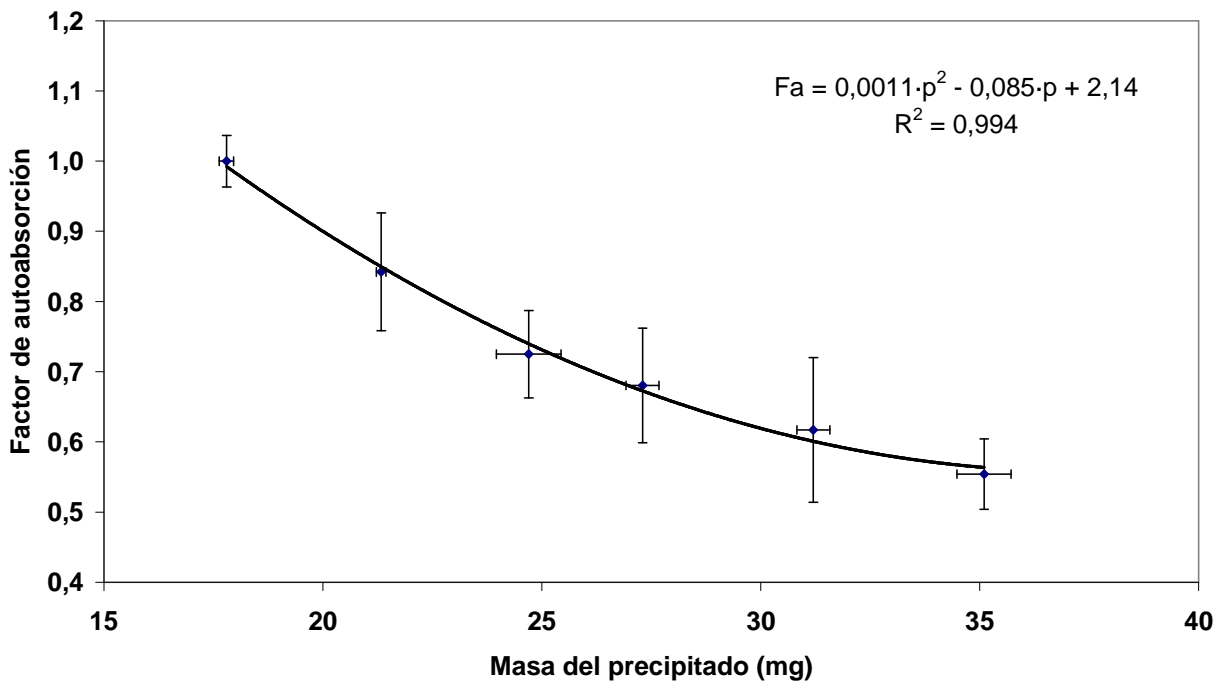


Figura 3.5. Curva de autoabsorción media para los 10 detectores del contador proporcional de flujo continuo de gas.

La máxima diferencia encontrada en este estudio fue de un 1,8%, lo que indica que el factor de autoabsorción no depende del detector y por tanto se puede utilizar una ecuación media:

$$fa = (0,00087 \pm 0,00046) \cdot p^2 - (0,072 \pm 0,024) \cdot p + (2,02 \pm 0,30) \quad (3.8)$$

donde,

fa es el factor de autoabsorción;

p es el peso del precipitado final, en mg.

Tabla 3.2

Coefficientes de ajuste y de determinación de las curvas de autoabsorción para los detectores de centelleo sólido de sulfuro de cinc ($fa=a \cdot x^2 + b \cdot x + c$).

Detector	Coefficiente a ($\cdot 10^{-4}$)	Coefficiente b ($\cdot 10^{-2}$)	Coefficiente c	Coefficiente de determinación
1	9,0 \pm 5,0	-7,4 \pm 2,6	2,04 \pm 0,34	0,993
2	8,1 \pm 4,4	-6,9 \pm 2,4	1,98 \pm 0,30	0,994
3	7,8 \pm 6,2	-6,8 \pm 3,2	1,97 \pm 0,42	0,989
4	9,2 \pm 5,6	-7,5 \pm 3,0	2,06 \pm 0,38	0,996
5	7,5 \pm 6,2	-6,7 \pm 3,2	1,96 \pm 0,42	0,990
6	7,1 \pm 4,6	-6,4 \pm 2,4	1,92 \pm 0,32	0,994
7	11,1 \pm 6,6	-8,3 \pm 3,6	2,14 \pm 0,46	0,992
8	9,5 \pm 4,6	-7,6 \pm 2,4	2,06 \pm 0,32	0,994

Las incertidumbres están expresadas para $k=2$.

En el caso del contador proporcional se realizó otra curva promedio de los 10 detectores ya que también se comprobó que los coeficientes de ajuste de las diferentes curvas para cada uno de los detectores del contador proporcional eran estadísticamente comparables (tabla 3.3). Al igual que en el caso del detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc, se determinó la diferencia entre los factores de autoabsorción para cada uno de los detectores y la ecuación media para diferentes pesos. La máxima diferencia encontrada fue de 2,5%, por lo que el factor de autoabsorción no depende del detector y se puede utilizar la ecuación promedio determinada:

$$fa = (0,00114 \pm 0,00054) \cdot p^2 - (0,085 \pm 0,030) \cdot p + (2,14 \pm 0,36) \quad (3.9)$$

Tabla 3.3

Coefficientes de ajuste y de determinación de las curvas de autoabsorción para los detectores del contador proporcional ($fa=a \cdot x^2 + b \cdot x + c$).

Detector	Coefficiente a ($\cdot 10^{-4}$)	Coefficiente b ($\cdot 10^{-2}$)	Coefficiente c	Coefficiente de determinación
1	11,3 ± 4,1	-8,4 ± 1,1	2,15 ± 0,14	0,994
2	11,7 ± 4,4	-8,6 ± 1,2	2,16 ± 0,15	0,994
3	12,9 ± 5,3	-9,3 ± 1,4	2,24 ± 0,18	0,982
4	12,5 ± 5,0	-9,1 ± 1,3	2,22 ± 0,17	0,992
5	11,2 ± 4,1	-8,4 ± 1,1	2,13 ± 0,14	0,994
6	13,4 ± 5,7	-9,6 ± 1,5	2,28 ± 0,20	0,990
7	11,7 ± 4,4	-8,6 ± 1,2	2,16 ± 0,15	0,993
8	15,8 ± 7,7	-11,0 ± 2,0	2,43 ± 0,26	0,993
9	12,6 ± 5,1	-9,2 ± 1,4	2,22 ± 0,17	0,992
10	13,3 ± 5,6	-9,6 ± 1,5	2,27 ± 0,19	0,991

Las incertidumbres están expresadas para $k=2$.

En las ecuaciones 3.8 y 3.9 se observa como los coeficientes de ajuste son estadísticamente comparables luego se puede concluir que la curva de autoabsorción tampoco depende del sistema de medida utilizado.

3.7. Estudio de la variación del peso del precipitado

El peso del precipitado final resultante del proceso radioquímico puede variar debido a su higroscopicidad (ganancia de peso por la incorporación de agua en su estructura). Este es un punto crítico en el método de coprecipitación ya que el factor de autoabsorción, que tal como se comentó anteriormente relaciona la pérdida de eficiencia al aumentar el peso del precipitado final, depende del peso del precipitado. Por este motivo, se decidió realizar dos estudios para estudiar la variación del peso:

- a) Variación del peso del precipitado en la muestra preparada en función del tiempo.
- b) Variación del peso del precipitado durante la medida de la muestra.

3.7.1. Variación del peso del precipitado en la muestra preparada en función del tiempo

El estudio de la variación del peso del precipitado en función del tiempo transcurrido desde su preparación se realizó mediante una serie de blancos (muestras sin contenido

radiactivo) a los cuales se les realizó un seguimiento del peso. El proceso realizado consistió en la preparación del blanco, alojarlo en un desecador y pesada del precipitado durante 21 días. Los resultados obtenidos se han representado en la figura 3.6.

Los resultados muestran como a partir de 24 horas en el desecador el peso permanece constante a lo largo del tiempo. De este estudio se puede concluir que: i) el precipitado debe permanecer 24 horas en el desecador hasta la medida, que es coherente con las recomendaciones existentes [32] y ii) el peso del precipitado debe determinarse únicamente antes de proceder a su medida.

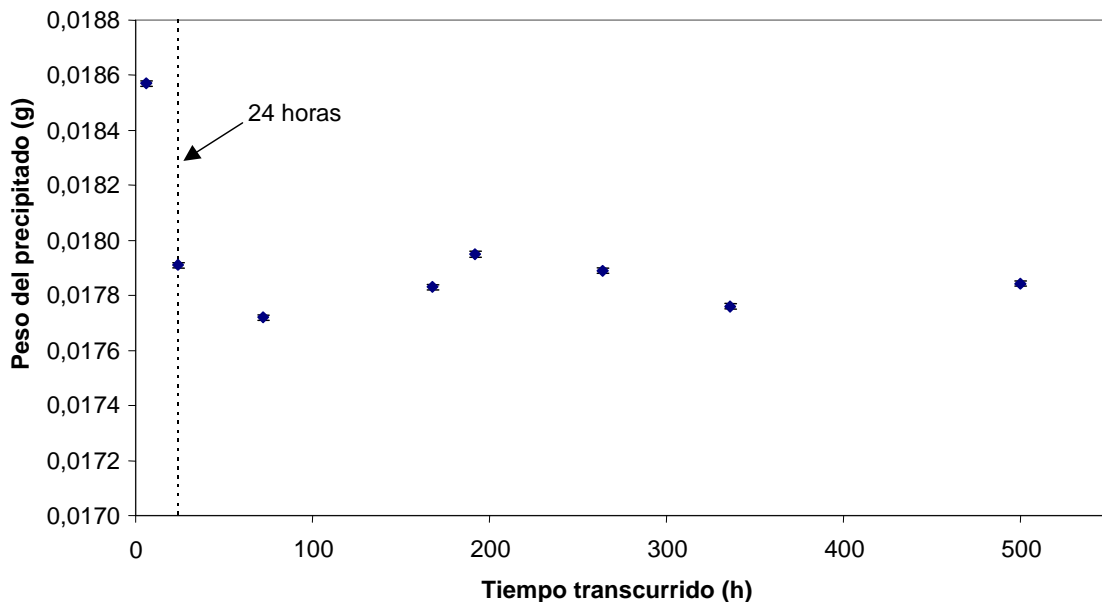


Figura 3.6. Variación del peso del precipitado final en función del tiempo.

3.7.2. Variación del peso del precipitado durante la medida de la muestra

El estudio de la variación del peso del precipitado durante la medida de la muestra se realizó midiendo los patrones utilizados para la determinación del factor de autoabsorción. El estudio se efectuó determinando la diferencia relativa entre el peso del precipitado antes y después de la medida. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.4.

Los resultados obtenidos indican que no existe un incremento significativo del peso en los precipitados una vez medidos. Esto se debe a que los portamuestras, donde se sitúan las muestras para su medida, son una cámara cerrada que aísla a la plancheta del exterior. Se observa que la máxima diferencia es de un 2,3 % que supondría un 1,6% de diferencia en el correspondiente factor de autoabsorción. Sin embargo, es importante que la muestra esté el mínimo tiempo posible en contacto con la atmósfera para evitar un aumento de peso al captar agua del ambiente.

Tabla 3.4
Estabilidad del peso del precipitado durante el proceso de medida.

Referencia	p _{inicial} (mg)	p _{final} (mg)	p _{final} -p _{inicial} (mg)	Diferencia relativa (%)
1P	17,6	17,9	0,3	1,7
2P	17,5	17,6	0,1	0,6
3P	17,1	17,3	0,2	1,2
4P	17,6	17,8	0,2	1,1
5P	18,1	18,0	-0,1	0,6
6P	17,4	17,8	0,4	2,3
7P	17,3	17,4	0,1	0,6
8P	17,5	17,8	0,3	1,7
9P	21,6	21,6	0,0	0,0
10P	21,2	21,2	0,0	0,0
11P	21,5	21,4	-0,1	0,5
12P	21,2	21,4	0,2	0,9
13P	24,3	24,8	0,5	2,1
14P	24,2	24,5	0,3	1,2
15P	25,6	26,1	0,5	2,0
16P	25,5	26,0	0,5	2,0

3.8. Estudio de la distribución de los emisores alfa en el precipitado final

Una de las ventajas del método de coprecipitación frente al de evaporación directa es la homogeneidad o reparto uniforme de los emisores alfa en el precipitado final. Para estudiar la homogeneidad se realizó un ensayo consistente en medir los cuatro posibles cuartos en que se puede dividir la geometría de recuento. Este estudio se realizó utilizando un patrón de ²⁴¹Am. En la figura 3.7 se presenta un esquema del método realizado en este estudio. En primer lugar, se preparó un filtro opaco circular al que se quitó un cuarto, con el fin de que se registrasen los destellos que se producen en el

disco de sulfuro de cinc al chocar una partícula alfa únicamente en dicho cuarto. El film opaco se fue rotando para contar los cuatro cuartos posibles del patrón. Cada uno de los cuatro cuartos se contó durante 30 minutos.

En la tabla 3.5 se observa como las tasas de recuento obtenidas para cada uno de los cuatro cuartos son estadísticamente comparables. Este ensayo permite concluir que el ^{241}Am y, por analogía, los emisores alfa presentes en la muestra, quedan homogéneamente repartido en el precipitado final del método de coprecipitación.

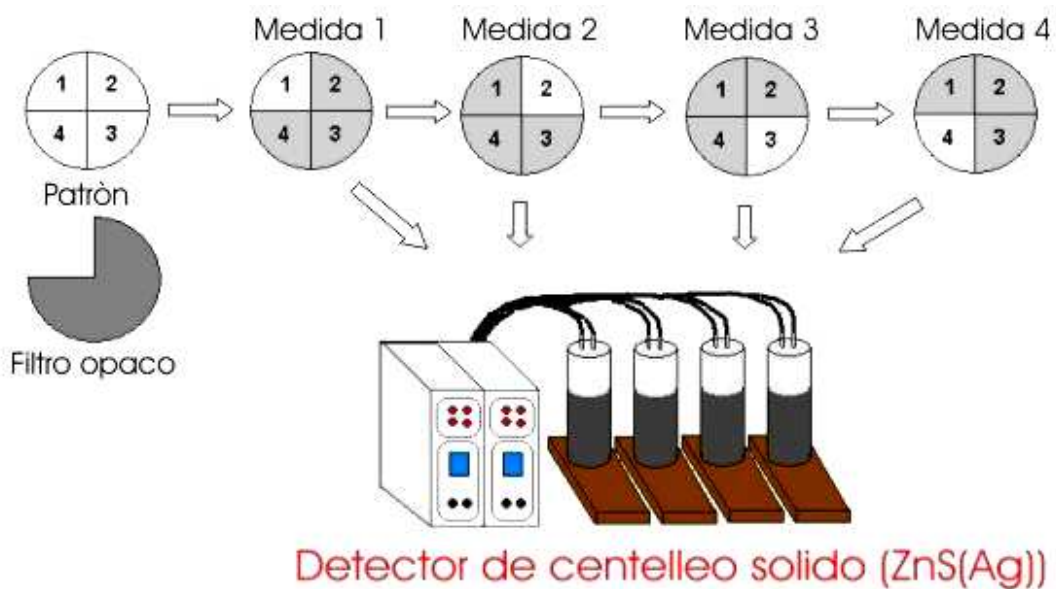


Figura 3.7. Esquema del estudio de la homogeneidad del precipitado del método de coprecipitación.

Tabla 3.5

Tasa de recuento obtenida en el estudio de la distribución de los emisores alfa en el precipitado final.

Cuarto	Cuentas netas
1	2869 ± 107
2	2823 ± 106
3	2794 ± 106
4	2857 ± 106

La incertidumbre está expresada para $k=2$.

3.9. Comparación entre el método de coprecipitación y el método de evaporación directa

En la tabla 3.6 se presentan los rangos de las actividades mínimas detectables (*AMD*), eficiencias, blancos y volumen de muestra para el método de coprecipitación y de evaporación directa para los diferentes detectores de centelleo sólido del laboratorio. En los dos métodos los tiempos de recuento fueron de una hora para los patrones y de 5000 minutos para los blancos. Se observa como la *AMD* obtenido para el método de coprecipitación es un orden de magnitud más bajo que el de evaporación directa.

Tabla 3.6

Rango de AMD, eficiencias y blancos para los métodos de coprecipitación y de evaporación directa.

Método	AMD [†] (Bq·l ⁻¹)	Eficiencia (%)	Blancos (cpm)	Volumen (L)
Método de evaporación directa	0,023 – 0,031	42,8 ± 0,1	0,0039 ± 0,0004	0,010
Método de coprecipitación	0,0019 – 0,0023	25,0 ± 0,1	0,020 ± 0,001	0,500

La incertidumbre está expresada para $k=2$.

[†] Para un factor de autoabsorción (f_a) de 0,9 y un tiempo de recuento de 24 horas.

La eficiencia de detección del método de coprecipitación estaba comprendida entre $(23,11 \pm 0,53)\%$ y $(26,81 \pm 0,53)\%$ y entre $(41,82 \pm 0,37)\%$ y $(43,65 \pm 0,40)\%$ para el de evaporación directa. Por otra parte, las tasas de recuento para los blancos oscilaron entre $0,0162 \pm 0,0030$ cpm y $0,0255 \pm 0,0038$ cpm para el método de coprecipitación y entre $0,0028 \pm 0,0011$ cpm a $0,0054 \pm 0,0015$ cpm para el método de evaporación directa. La eficiencia para el método de coprecipitación es inferior a la del método de evaporación directa debido a la autoabsorción ya que las fuentes de calibración del método de coprecipitación tienen 17 mg de masa, que corresponde al mínimo peso obtenido en el método de preparación de las muestras. Sin embargo, en el caso de las fuentes de calibración del método de evaporación directa esta masa es despreciable y, por tanto, no hay pérdida de eficiencia. No obstante hay que tener presente que si se considera la autoabsorción del residuo seco que producirán las muestras, esta *AMD* sería aún más desfavorable.

La tasa de recuento media de los blancos del método de coprecipitación es superior a la obtenida para el método de evaporación directa. La razón de este incremento se debe a

que los blancos preparados en el método de coprecipitación se realizaron con 500 mL de agua desionizada por lo que se pueden recoger trazas de emisores alfas presentes en el agua desionizada, mientras que esto no ocurre en el caso del método de evaporación directa al realizarse con 10 mL.

Es importante tener en cuenta que, aunque la eficiencia en el método de coprecipitación sea inferior a la del método de evaporación directa y que la tasa de recuento de los blancos sea superior, la actividad mínima detectable para el método de coprecipitación es sensiblemente más baja ya que el volumen de muestra utilizado es de 500 mL.

3.10. Aplicación del método

El método de coprecipitación se ha aplicado tanto a muestras continentales como marinas. Para realizar la validación del método de coprecipitación se realizaron los siguientes ejercicios:

- a) comparación del método de coprecipitación y evaporación directa a muestras de agua de río;
- b) un ejercicio de intercomparación entre el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) y el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX);
- c) un ejercicio de intercomparación entre diferentes laboratorios españoles organizado por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) y el CIEMAT.

3.10.1. Método estadístico de comparación de resultados

El proceso llevado a cabo para comparar los resultados del método de coprecipitación y evaporación directa y, el ejercicio de intercomparación entre el CIEMAT y el CEDEX se esquematiza en la figura 3.8.

El procedimiento consiste en primer lugar en ver si las varianzas entre los dos conjuntos de resultados son homogéneas, es decir, si los resultados son comparables,

utilizando la prueba F de Fisher. La prueba de Fisher se realiza estableciendo una hipótesis nula de que las varianzas de ambos conjuntos son comparables ($H_0 : s_1^2 = s_2^2$) y como hipótesis alternativa que las varianzas son distintas ($H_1 : s_1^2 \neq s_2^2$), siendo por tanto el ensayo de dos lados. En primer lugar se determinan las varianzas muestrales de ambos conjuntos de datos s_1^2 y s_2^2 y se determina el estadístico F_0 como:

$$F_0 = \frac{s_1^2}{s_2^2}, \quad (3.10)$$

siendo $s_1^2 > s_2^2$. El nivel de significación crítico para aceptar o rechazar H_0 es $\alpha_c = 0,05$. Si el estadístico F_0 calculado es menor que el F_c (valor crítico de las tablas), se acepta la hipótesis nula, esto es, las series son homogéneas u homocedásticas [33].

Si las varianzas de ambos conjuntos de datos son homogéneas, se aplica el ensayo de comparación de resultados apareados que se utiliza para comparar dos conjuntos de n resultados cada uno, cuyos datos se pueden reunir de dos en dos en función de algún criterio objetivo [34]. En este ensayo se establece una hipótesis nula de que todos los valores son iguales ($H_0 : x_i = y_i$ para todos los valores de i). La hipótesis alternativa es que los valores son diferentes ($H_1 : x_i \neq y_i$ para todos los valores de i), siendo por tanto el ensayo nuevamente para dos lados. Para realizar el ensayo se determinan las diferencias entre los valores, $d_i = x_i - y_i$ para cada pareja (con su signo), calculándose la media aritmética de estas diferencias, \bar{x}_d , y su desviación estándar, s_d . El estadístico utilizado para comparar los dos conjuntos de datos es:

$$t_0 = \frac{\bar{x}_d \cdot \sqrt{n}}{s_d}, \quad (3.11)$$

donde n es el número de parejas. Si el valor calculado, t_0 es menor que el t_c o valor crítico de las tablas, se acepta la hipótesis nula, esto es, no hay diferencias significativas entre los dos conjuntos de resultados.

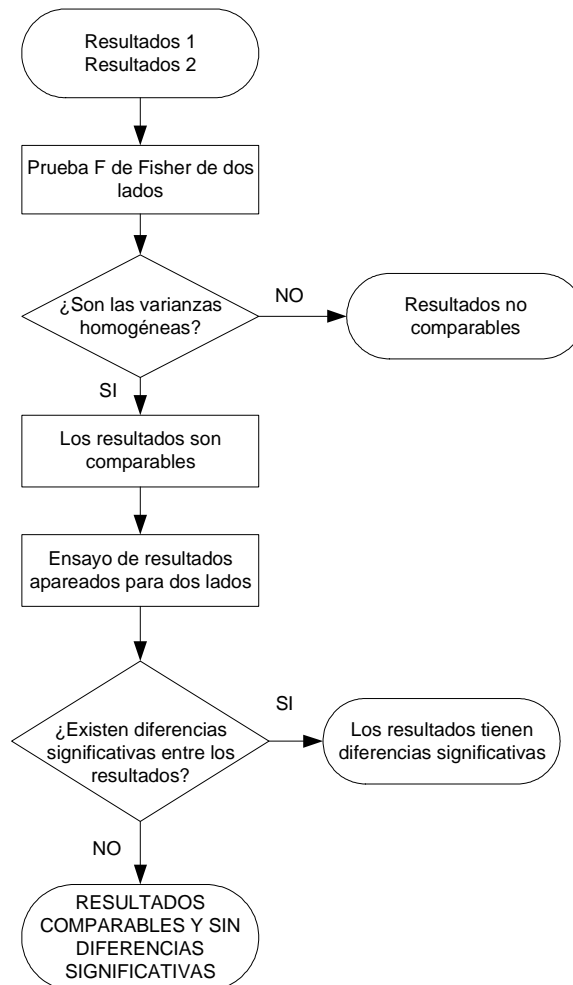


Figura 3.8. Procedimiento estadístico utilizado para comparar los resultados obtenidos en los distintos ejercicios de validación del método.

3.10.2. Comparación del método de coprecipitación y evaporación directa con muestras de agua de río

Se ha realizado el análisis de diferentes muestras de río para comparar los resultados obtenidos con el método de coprecipitación y el de evaporación directa. La selección de las muestras se realizó siguiendo el criterio de que las muestras tuvieran una actividad alfa total superior a $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$. Las muestras fueron preparadas por duplicado y se midieron en los detectores de centello sólido de sulfuro de cinc. Con el fin de analizar los datos se realizaron dos conjuntos:

- a) aguas del río Tajo (tabla 3.7);
- b) aguas del río Águeda (afluente del Duero) correspondientes a la descarga de Juzbado (ENUSA) (tabla 3.8).

Tabla 3.7

Resultados del índice de actividad alfa total en muestras de aguas del río Tajo empleando el método de coprecipitación y evaporación directa.

Código del punto de muestreo	Referencia	Método de coprecipitación	Método de evaporación directa
		Actividad (Bq·L ⁻¹)	Actividad (Bq·L ⁻¹)
ATA41	20761	0,381 ± 0,012	0,40 ± 0,13 ⁽¹⁾
	20606	0,193 ± 0,049	0,364 ± 0,094
	20446	0,152 ± 0,038	0,209 ± 0,074
	19983	0,415 ± 0,061	0,34 ± 0,11 ⁽¹⁾
	19860	0,429 ± 0,063	0,41 ± 0,11 ⁽¹⁾
	20919	0,244 ± 0,048	0,276 ± 0,084
ATA05	19759	0,250 ± 0,028	0,197 ± 0,059
	19984	0,375 ± 0,060	0,374 ± 0,075 ⁽¹⁾
ATA44	20760	0,446 ± 0,050	0,31 ± 0,11 ⁽¹⁾
	20605	0,223 ± 0,030	0,282 ± 0,083
	20678	0,307 ± 0,028	0,35 ± 0,11 ⁽¹⁾
	19758	0,272 ± 0,027	0,201 ± 0,084 ⁽¹⁾
	19982	0,336 ± 0,031	0,33 ± 0,11 ⁽¹⁾
	19859	0,217 ± 0,022	0,297 ± 0,039
	20918	0,262 ± 0,062	0,263 ± 0,084
	20825	0,405 ± 0,075	0,51 ± 0,14 ⁽¹⁾
	19392	0,248 ± 0,014	0,235 ± 0,068
19454	0,219 ± 0,075	0,290 ± 0,073	
CTA18	19376	0,196 ± 0,011	0,183 ± 0,042
	19441	0,179 ± 0,014	0,139 ± 0,037
ATA24	19394	0,144 ± 0,012	0,170 ± 0,059

Las incertidumbres están expresadas para k=2.

⁽¹⁾ El método de evaporación directa se realizó con 6 mL.

En la tabla 3.9 se presentan los resultados obtenidos en el estudio estadístico de cada uno de los grupos estudiados. Se observa como en todos los casos, la prueba F de Fisher fue satisfactoria, esto es, los resultados son comparables. En el ensayo de comparación de resultados apareados, también se obtuvieron resultados satisfactorios para ambos conjuntos, aunque se observa como en el caso de los resultados del río Águeda, los valores del estadístico t_0 y $t_{critico}$ están muy próximos, lo que indica que existe una diferencia entre los valores, aunque se pueden considerar estadísticamente comparables. Estas diferencias se debieron a que las muestras realizadas por el método de evaporación directa, fueron preparadas utilizando un volumen pequeño (6 mL) y, los pesos del residuo obtenido, fueron elevados. Por estas razones, los resultados obtenidos en el método de evaporación, tienen una mayor incertidumbre y una menor reproducibilidad que los obtenidos con el método de coprecipitación.

Tabla 3.8

Resultados del índice de actividad alfa total en muestras de aguas del río Águeda (afluente del Duero) empleando el método de coprecipitación y evaporación directa.

Código del punto de muestreo	Referencia	Método de coprecipitación	Método de evaporación directa
		Actividad (Bq·L ⁻¹)	Actividad (Bq·L ⁻¹)
CDU09	20940	0,490 ± 0,040	0,444 ± 0,061
	20865	0,322 ± 0,013	0,398 ± 0,035
	20817	0,404 ± 0,028	0,382 ± 0,066
	20659	0,189 ± 0,010	0,231 ± 0,046
	20742	0,336 ± 0,011	0,300 ± 0,050
	19401	0,194 ± 0,014	0,211 ± 0,041
	19467	0,189 ± 0,011	0,166 ± 0,038
CDU10	20938	0,741 ± 0,060	0,70 ± 0,11 ⁽¹⁾
	20786	0,753 ± 0,050	0,57 ± 0,12 ⁽¹⁾
	20863	0,807 ± 0,028	0,526 ± 0,062 ⁽¹⁾
	20539	0,440 ± 0,010	0,254 ± 0,043 ⁽¹⁾
	20638	0,433 ± 0,044	0,381 ± 0,087 ⁽¹⁾
	20724	0,530 ± 0,073	0,448 ± 0,089 ⁽¹⁾
	20420	0,368 ± 0,080	0,175 ± 0,062 ⁽¹⁾
	19379	0,292 ± 0,035	0,145 ± 0,032 ⁽¹⁾
CDU11	20941	0,375 ± 0,022	0,418 ± 0,059
	20818	0,373 ± 0,075	0,336 ± 0,055
	20743	0,288 ± 0,056	0,403 ± 0,060
	20866	0,362 ± 0,058	0,420 ± 0,029

Las incertidumbres están expresadas para k=2.

¹ El método de evaporación directa se realizó con 6 mL.

Tabla 3.9

Resultados del estudio estadístico de los resultados obtenidos por el método de evaporación directa y por el método de coprecipitación.

Conjunto de resultados	Prueba F de Fisher		Ensayo de resultados apareados	
	F ₀	F _{crítico}	t ₀	t _{crítico}
Río Tajo	1,056	2,464	1,568	2,423
Río Águeda	1,556	2,596	2,031	2,110

3.10.3. Intercomparación entre el CIEMAT y el CEDEX

Con el fin de validar externamente el método de coprecipitación se realizó una intercomparación entre el CIEMAT y el CEDEX de 20 muestras de agua de mar de diversa procedencia (tabla 3.10).

Tabla 3.10

Resultados obtenidos entre el CEDEX y el CIEMAT en 20 muestras de agua de mar de la Red de Vigilancia Radiológica Ambiental de las aguas costeras del CEDEX.

Punto de muestreo	Referencia	Actividad (Bq·l ⁻¹)	
		CEDEX	CIEMAT
Puerto de Cádiz	14313	0,076 ± 0,012	0,075 ± 0,010
	14525	0,070 ± 0,015	0,070 ± 0,010
	15005	0,062 ± 0,011	0,074 ± 0,010
	15167	0,082 ± 0,016	0,073 ± 0,011
Cabo de Ajo	14309	0,069 ± 0,014	0,058 ± 0,010
	14522	0,060 ± 0,014	0,075 ± 0,009
	15003	0,058 ± 0,016	0,064 ± 0,010
	15244	0,063 ± 0,014	0,077 ± 0,011
Puerto de Cartagena	14315	0,065 ± 0,014	0,065 ± 0,010
	14570	0,072 ± 0,014	0,082 ± 0,011
	15007	0,078 ± 0,012	0,064 ± 0,010
	15243	0,081 ± 0,012	0,068 ± 0,009
Cabo de Creus	14318	0,066 ± 0,011	0,072 ± 0,010
	14572	0,073 ± 0,011	0,063 ± 0,010
	15050	0,073 ± 0,012	0,078 ± 0,010
	15180	0,077 ± 0,011	0,062 ± 0,010
Cabo Silleiro	14311	0,063 ± 0,018	0,056 ± 0,008
	14523	0,058 ± 0,010	0,062 ± 0,011
	15049	0,063 ± 0,010	0,075 ± 0,009
	15166	0,070 ± 0,019	0,064 ± 0,010

Las incertidumbres están expresadas para k=2.

Al realizar el estudio estadístico de los datos se obtuvo que las varianzas eran homogéneas ($F_0 = 1,070$ y $F_{crítico} = 2,526$) y el ensayo de los valores emparejados mostraron que no existían diferencias significativas entre los resultados obtenidos entre ambos organismos ($t_0 = 0,022$ y $t_{crítico} = 2,024$).

3.10.4. Intercomparación organizada por el CSN y el CIEMAT

En el año 2004 se participó en una "Intercomparación analítica entre laboratorios de radiactividad ambiental". Este ejercicio se enmarca dentro del programa periódico de campañas de intercomparación establecido por el CSN con la finalidad de garantizar la calidad radiológica de los diferentes Programas de Vigilancia Radiológica Ambiental y a su vez de mejorar las capacidades nacionales en este campo.

La publicación de la Directiva Comunitaria sobre la calidad del agua para consumo humano en 1998 (98/83/EC) y su posterior transposición por el Gobierno Español (Real Decreto 140/2003), ha motivado que la campaña del año 2004 se haya diseñado para evaluar la capacidad de los laboratorios nacionales en la determinación de los parámetros radiactivos en agua potable que requiere dicha normativa: tritio, índice beta total, beta resto y, en particular, el que es objeto de esta memoria, el índice de actividad alfa total.

Los resultados del índice de actividad alfa total se presentan en la figura 3.9. El número de laboratorios participantes fue de 33, y el código del CEDEX fue el 18. El resultado obtenido fue de $0,103 \pm 0,003 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ y el valor de referencia fue de $0,091 \pm 0,020 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, que son estadísticamente comparables.

Por otra parte, en este ejercicio 8 laboratorios utilizaron el método de coprecipitación y 23 el de evaporación directa, un laboratorio utilizó una combinación de los dos métodos y otro laboratorio no indicó el método utilizado. Los sistemas detectores utilizados fueron el contador proporcional de flujo continuo de gas, el detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc y el detector de centelleo líquido. La forma de evaluar los resultados fue mediante el criterio *z-score* individual. Los resultados de la intercomparación mostraron que los 8 laboratorios que utilizaron el método de coprecipitación obtuvieron el 100% todos resultados satisfactorios, mientras que sólo un 78% de los laboratorios que emplearon el método de evaporación directa obtuvieron resultados satisfactorios [35].

El valor obtenido por nuestro laboratorio está situado prácticamente en la media aritmética de los resultados de todos los laboratorios participantes, lo cual valida la calidad del método sometido a estudio.

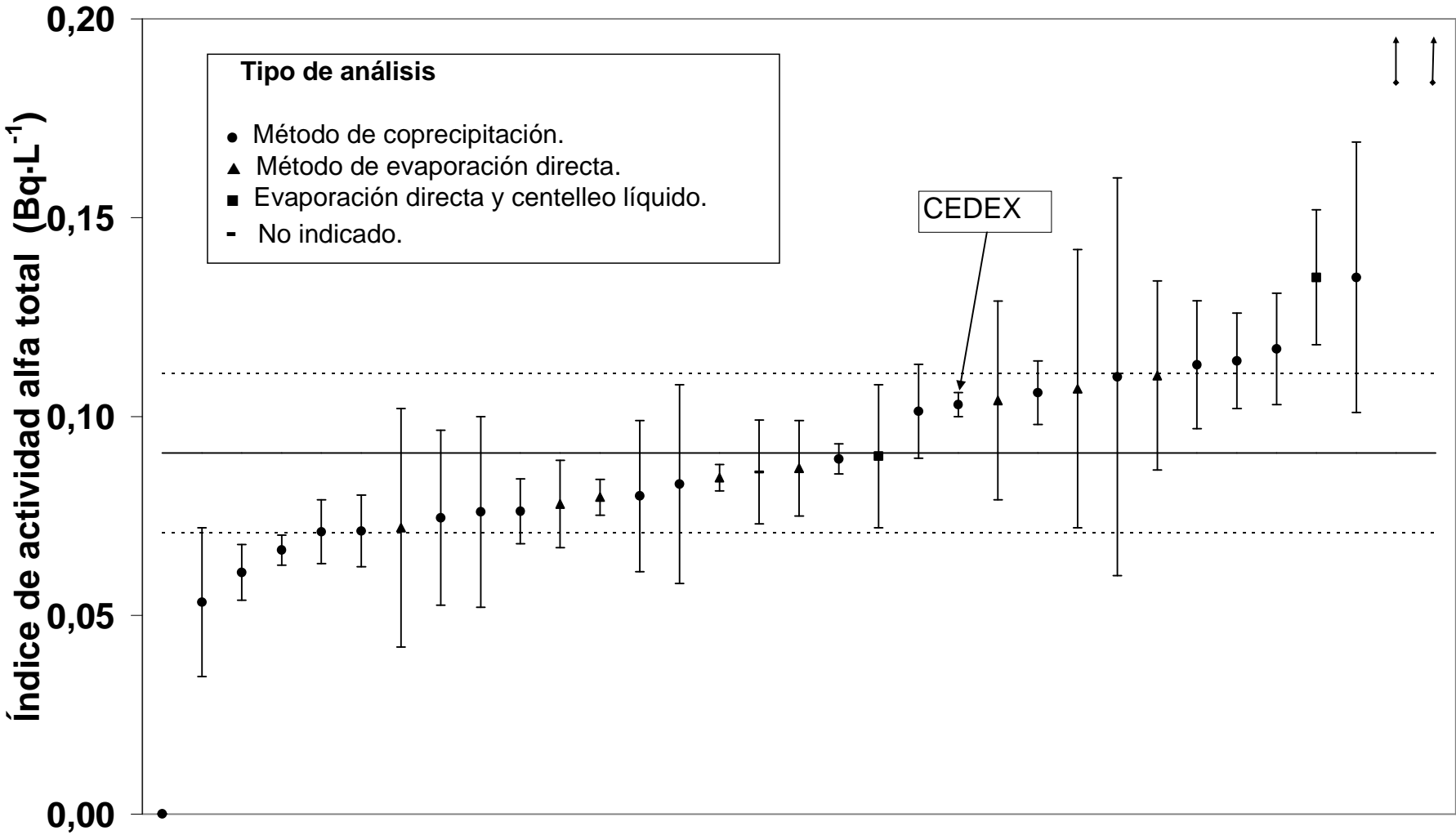
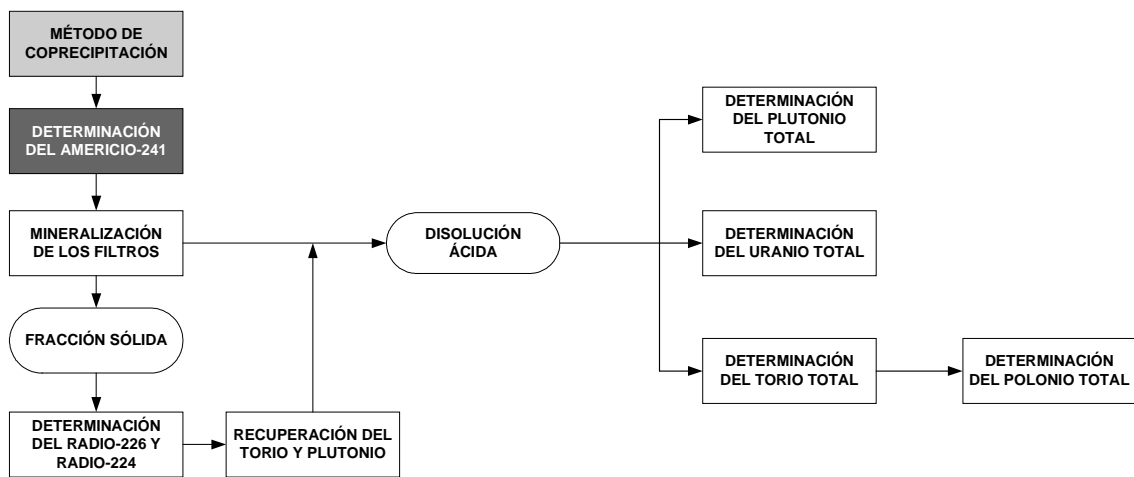


Figura 3.9. Resultados del índice de actividad alfa total obtenidos en la "Intercomparación analítica entre laboratorios de radiactividad ambiental 2004".

4. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DEL ^{241}Am



A Etapa desarrollada en el presente capítulo.

B Etapa desarrollada en capítulos anteriores.

4.1. Introducción

Existen diferentes métodos radioquímicos para la separación y medida del ^{241}Am mediante espectrometría alfa:

- mediante extracción líquido-líquido y separación por columnas aniónicas [36; 27];
- mediante coprecipitación [37; 38];
- mediante extracción líquido-líquido [39];
- mediante extracción cromatográfica con resinas catiónicas [40-44];
- coprecipitación y separación con columnas aniónicas [45; 46].

Estos métodos permiten determinar el ^{241}Am con límites de detección muy sensibles, pero tienen el inconveniente de requerir unas separaciones y medidas, muy largas y complejas. Sin embargo, mediante la espectrometría gamma se puede determinar el ^{241}Am sin necesidad de realizar una separación radioquímica, debido a que éste tiene una emisión gamma a $59,5409 \pm 0,0001$ keV con una intensidad de emisión de $37,78 \pm 0,09\%$ [23]. En consecuencia, en este capítulo se detalla la puesta a punto del método para la determinación del ^{241}Am mediante la técnica de espectrometría gamma.

Es importante tener presente que el ^{241}Am no es uno de los elementos a investigar en la guía de seguridad 7.7 del CSN (véase figura 1.1); sin embargo, debido a la facilidad de su análisis por espectrometría gamma, y su importancia desde el punto de vista de protección radiológica, ya que su detección puede implicar la presencia de plutonio, se ha considerado necesaria su determinación.

4.2. Geometría de recuento

En la técnica de espectrometría gamma es necesario utilizar la misma geometría para medir las fuentes de calibración y las muestras. La geometría que se va utilizar para

medir las muestras, consiste en dos filtros obtenidos mediante el método de coprecipitación, alojados en una bolsa de plástico. De esta forma, los filtros se podrán recuperar sin pérdidas del precipitado, ya que a partir de ellos se realizarán los análisis posteriores. Las fuentes de calibración se prepararon de la siguiente forma:

1. Se tomaron dos filtros de celulosa del mismo diámetro del de los filtros de nitrato de celulosa utilizados en el método de coprecipitación.
2. Se pegó una de las caras de cada uno de los filtros a un plástico.
3. Se añadió a cada uno de los filtros de celulosa 0,5 mL de una disolución de ^{241}Am de concentración conocida.
4. Se pegaron los dos plásticos en los que estaban adheridos los filtros de celulosa.
5. Se introdujo la geometría de recuento en una bolsa de plástico transparente.
6. Se cerró la bolsa de plástico con una cinta adhesiva.

En la figura 4.1 se muestran las geometrías de recuento correspondientes a la muestra de calibración y a una muestra problema.

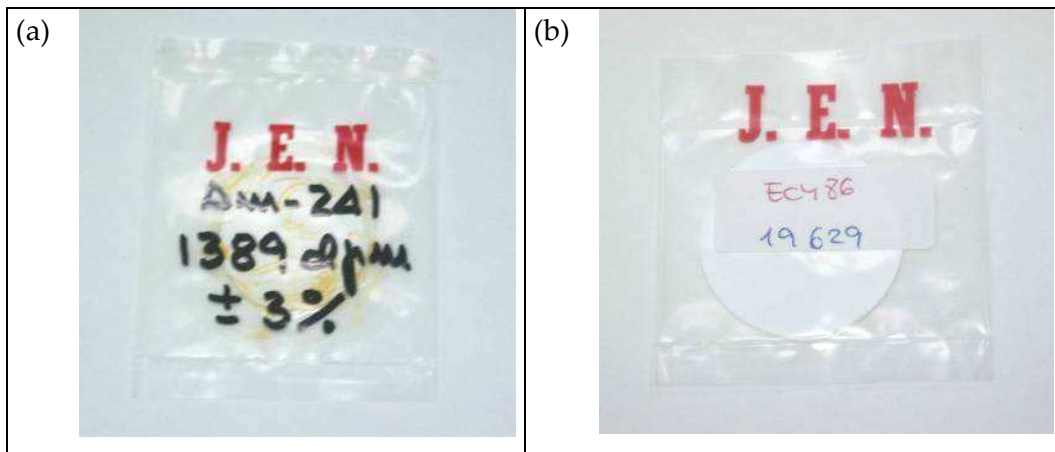


Figura 4.1. Geometría de recuento: a) muestra de calibración de ^{241}Am y b) muestra problema.

La muestra problema se prepara igual que los patrones de calibración, tomando dos filtros de nitrato de celulosa provenientes del método de coprecipitación, e introduciéndolos dentro de una bolsa de plástico de las mismas dimensiones que los filtros. La bolsa de plástico, en la que están los filtros, se cierra para evitar que se deteriore la muestra durante la medida y que se contamine el detector.

4.3. Cálculo de la eficiencia de recuento, actividad, incertidumbre y actividad mínima detectable

4.3.1. Eficiencia de recuento

La eficiencia de recuento se determina mediante la siguiente expresión:

$$E = \frac{C_p}{A_p \cdot t_p \cdot V_p \cdot q \cdot f_d}, \quad (4.1)$$

donde,

C_p son las cuentas netas de la fuente de calibración, en cuentas;

A_p es la actividad certificada de la fuente de calibración, en bequerelios;

t_p es el tiempo de medida del patrón, en segundos;

V_p es el volumen de la fuente de calibración, en litros;

q es la probabilidad de emisión gamma, en tanto por uno;

f_d es la corrección del factor de desintegración.

Para estimar la incertidumbre de la eficiencia, se han tenido en cuenta las incertidumbres de la fuente de calibración y la de la estadística de recuento, siendo la incertidumbre relativa igual a:

$$u(E) = \sqrt{\left(1/C_p\right) + u(p)^2} \quad (4.2)$$

donde,

$u(E)$ es la incertidumbre en la eficiencia;

$u(p)$ es la incertidumbre de la fuente de calibración.

4.3.2. Actividad de la muestra

La actividad del ^{241}Am se determina con la siguiente expresión:

$$A = \frac{C}{t \cdot V \cdot E \cdot q \cdot f_d} \quad (4.3)$$

donde,

A es la actividad de la muestra, en $\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$;

C son las cuentas netas de la muestra, en cuentas;

E es la eficiencia, en tanto por uno;

t es el tiempo de medida, en segundos;

V es el volumen de la muestra, en litros;

q es la probabilidad de emisión gamma del ^{241}Am , en tanto por uno;

f_d es la corrección del factor de desintegración de la muestra.

4.3.3. Incertidumbre asociada a la actividad de la muestra

La incertidumbre de la actividad se ha evaluado identificando todas las fuentes de incertidumbre significativas. En el cálculo de la incertidumbre combinada se han tenido en cuenta las siguientes incertidumbres: la debida al recuento de la muestra, la de la eficiencia de recuento y la del volumen de la muestra analizada. De esta forma, la expresión para el cálculo de la incertidumbre expandida para $k=2$ es:

$$U(A) = 2 \cdot A \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(E)}{E}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \quad (4.4)$$

donde,

$U(A)$ es la incertidumbre expandida de la actividad, en $\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$;

$u(E)$ es la incertidumbre de la eficiencia, en tanto por uno;

$u(V)$ es la incertidumbre del volumen, en litros.

4.3.4. Actividad mínima detectable

El límite inferior de detección de la actividad de ^{241}Am , para un nivel de confianza del 95%, se calcula según la siguiente expresión:

$$AMD = \frac{4,66}{E \cdot t \cdot V \cdot q} \cdot \sqrt{F} \quad (4.5)$$

donde,

AMD es la actividad mínima detectable del ^{241}Am , en $\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$;

F son las cuentas Comptom para el ^{241}Am , en cuentas.

4.4. Medida por espectrometría gamma

Como ha sido comentado en la introducción de este capítulo, el ^{241}Am tiene un fotopico gamma en $59,5409 \pm 0,0001$ keV con una intensidad de emisión de $37,78 \pm 0,09\%$ [23]. En la figura 4.2 se muestra el espectro gamma de la muestra de calibración de ^{241}Am .

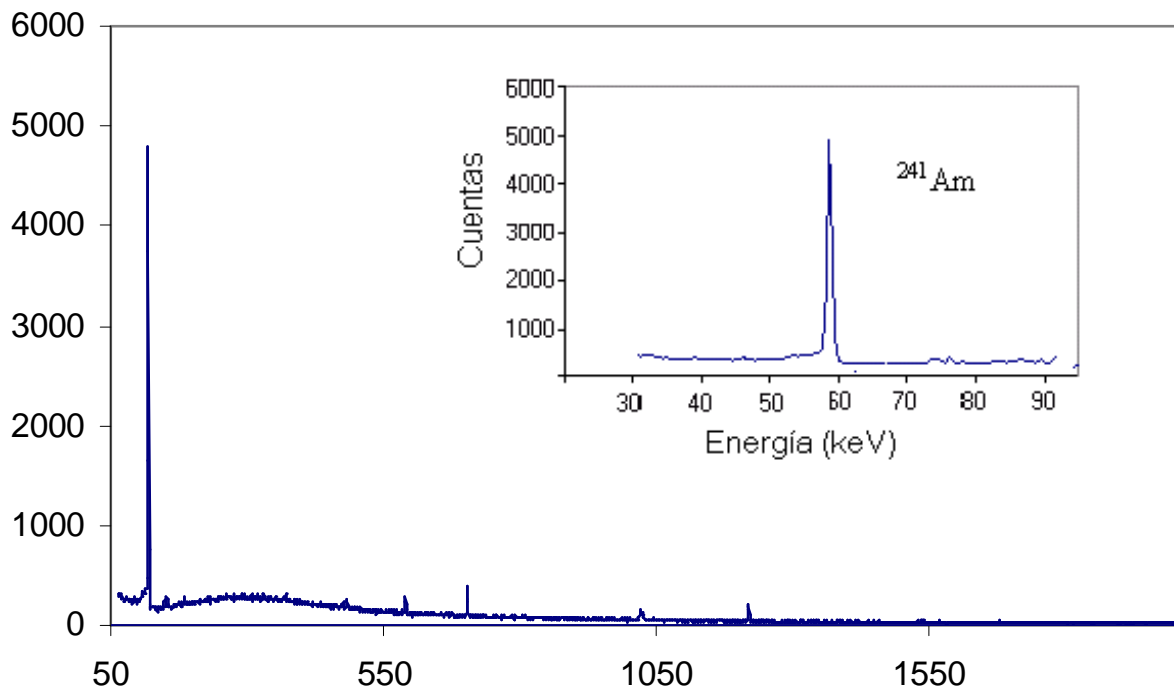


Figura 4.2. Espectro gamma de la muestra de calibración de ^{241}Am .

Con el fin de determinar la eficiencia del detector para la geometría de recuento, se realizaron medidas, de dos formas diferentes:

- i. con la carcasa de plástico que protege al detector;
- ii. sin dicha carcasa.

Los problemas de medir sin la carcasa serían que se podría dañar la ventana de berilio del detector, además de posibles contaminaciones de dicho cristal. Sin embargo, en el caso de esta geometría no habría problemas de contaminación del detector ya que la muestra está perfectamente aislada en la bolsa de plástico, ni se dañaría el cristal de berilio al pesar muy poco la bolsa de plástico que contiene los filtros.

En la tabla 4.1 se observa que la eficiencia del detector sin la carcasa de plástico protector es superior a la obtenida sin él. Esta diferencia observada en la eficiencia del

detector, se debe principalmente a la autoabsorción que sufre el fotón gamma del ^{241}Am por su baja energía. Por ello, se decidió medir las muestras sin la carcasa que protege el detector.

Tabla 4.1

Eficiencias obtenidas para el ^{241}Am para las medidas con y sin carcasa protectora.

Tipo de medida	Eficiencia de recuento (%)
Con plástico protector	24,99 ± 0,77
Sin plástico protector	30,46 ± 0,96

Las incertidumbres están expresadas para $k=1$.

4.5. Rendimiento del método propuesto

El rendimiento del método propuesto para la determinación de la actividad de ^{241}Am se realizó con 5 muestras preparadas mediante el método de coprecipitación con una cantidad conocida de ^{241}Am . Las muestras fueron preparadas por duplicado y se utilizó la geometría de recuento comentada anteriormente. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.2, en la que se observa como los rendimientos obtenidos son elevados. Este estudio vuelve a verificar la recuperación cuantitativa del método de coprecipitación de alfa total para el ^{241}Am , tal y como se comprobó en el apartado 3.4 "Estudio de la recuperación del proceso de coprecipitación".

Tabla 4.2

Actividad del ^{241}Am de las muestras utilizadas en la validación interna.

Referencia	Actividad inicial (Bq)	Actividad (Bq)	Rendimiento (%)
1	46,3 ± 1,4	45,5 ± 2,7	98,27
2		44,4 ± 2,6	95,90
3		44,5 ± 2,6	96,11
4		45,8 ± 2,7	98,92
5		45,0 ± 2,6	97,19

Las incertidumbres están expresadas para $k=1$.

4.6. Actividad mínima detectable para muestras ambientales

En el apartado 1.1, correspondiente al marco legal, se comentó que cuando el índice de actividad alfa total sobrepasaba el valor de $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, era necesario investigar cuál o cuáles son los emisores alfa causantes de dicho nivel. Para ello, se utiliza el diagrama

de actuación de la guía de seguridad 7.7. del CSN (véase figura 1.1) [7] en el que se establece que deben determinarse las actividades de: ^{210}Po , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{234}U , ^{238}U y ^{239}Pu .

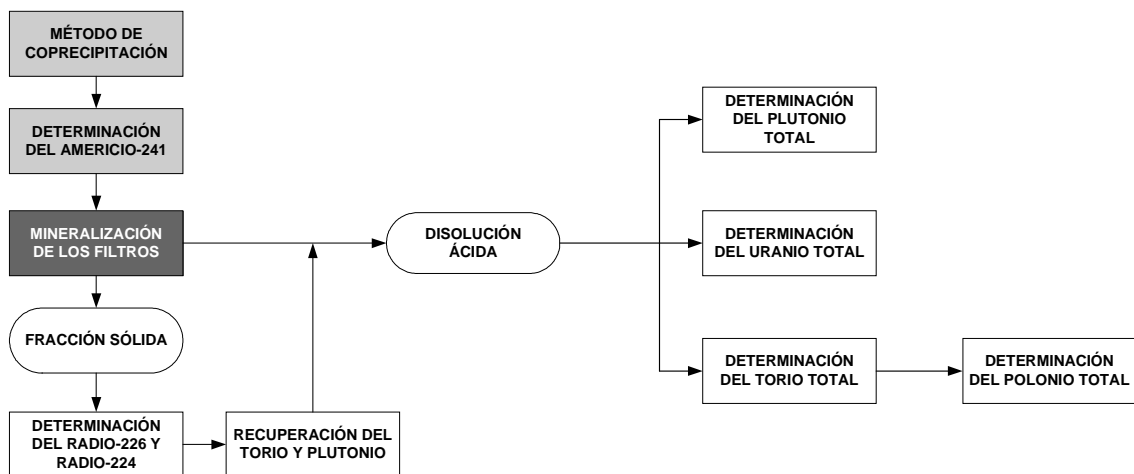
Para establecer un nivel de referencia para el ^{241}Am , se determinó cual sería la concentración de actividad correspondiente a una dosis anual de 0,1 mSv (correspondiente a la dosis al público), suponiendo un consumo diario de 2 L. El valor obtenido como nivel de referencia con estos criterios es de $0,7 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$. Para comprobar si el método propuesto permite determinar dicho valor, se han determinado las actividades mínimas detectables para diferentes tiempos de medida, considerando un fondo de 0,12 cps, un volumen de muestra de 1 L y una eficiencia de recuento de $30,46 \pm 0,96\%$. Se observa como para un tiempo de recuento de 12 horas se alcanza suficientemente el límite de detección necesario (tabla 4.3).

Tabla 4.3

Actividades mínimas detectables a diferentes tiempos de recuento.

Tiempo de recuento (horas)	Actividad mínima detectable ($\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$)
12	0,051
24	0,036
48	0,025
72	0,021
96	0,018
120	0,016

5. MINERALIZACIÓN DE LOS FILTROS DEL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN



A Etapa desarrollada en el presente capítulo.

B Etapa desarrollada en capítulos anteriores.

5.1. Introducción

En este capítulo se estudian los diferentes métodos utilizados para la mineralización de los filtros de nitrato de celulosa obtenidos en el proceso radioquímico de coprecipitación. La importancia de este estudio radica en que de él dependen las posteriores determinaciones radioquímicas. La mineralización consiste en pasar los radionucleidos retenidos en el precipitado final del método de coprecipitación a un medio líquido homogéneo en el cual se puedan realizar las determinaciones posteriores.

De los diferentes métodos para recuperar los radionucleidos en el filtro proveniente del método de coprecipitación, se seleccionaron dos:

- lixiviación con HCl.
- digestión ácida con mezcla de HCl, HNO₃ y HClO₄.

Como fué comentado en el capítulo 2, las medidas de los diferentes radionucleidos se realizaron en un contador proporcional de flujo continuo de gas. La preparación de las muestras se realizó en una plancheta de tipo beta (véase figura 2.4), ya que ésta permite alojar un mayor volumen de muestra, lo que facilita su preparación.

Para estudiar cual era el rendimiento químico de los dos procesos utilizados, se empleó como trazador el BaSO₄, debido a que es posible determinarlo mediante gravimetría. Por ello, en primer lugar se comprobó cual era la cantidad de sulfato de bario que precipitaba en el método de coprecipitación.

En el caso de la digestión ácida de los filtros, todos los emisores alfa se recogerían en la disolución final, ya que se destruye también el filtro en el que está depositado el precipitado. Sin embargo, en el caso de la lixiviación ácida, es necesario comprobar que después de realizar el método no hay presencia de actividad alfa. Para comprobarlo, se realizó el método de lixiviación con tres de los cinco radionucleidos en estudio y se midieron los filtros de nitrato de celulosa por ambas caras determinándose la actividad de los mismos una vez realizado el método.

5.2. Determinación de la cantidad de sulfato de bario precipitado en el método de coprecipitación

Se estudió experimentalmente qué cantidad de precipitado de BaSO_4 se obtenía en el método de coprecipitación. A partir de este valor se pueden determinar los rendimientos químicos de la recuperación de los radionucleidos retenidos en el precipitado recogido en los filtros de nitrato de celulosa. Para conocer este valor se prepararon 8 precipitados de BaSO_4 siguiendo el siguiente método:

1. Se toman 500 mL de agua desionizada.
2. Se añaden 20 mL de H_2SO_4 1 M.
3. Se calienta la muestra a 50°C .
4. Se añade 1 mL de portador de Ba (II) ($5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$).
5. Se agita la muestra durante 30 minutos.
6. Se filtra a vacío en un filtro de membrana Millipore.
7. Se seca el precipitado filtrado bajo una lámpara.

Los pesos obtenidos de BaSO_4 al realizar este proceso fueron los que se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1

Pesos del precipitado de BaSO_4 en el proceso radioquímico de coprecipitación.

Tara (g)	Bruto (g)	Neto (mg)
9,28759	9,29597	8,38
9,32807	9,33660	8,53
9,26498	9,27320	8,22
9,37878	9,38769	8,91
9,27590	9,28422	8,32
9,24150	9,24970	8,20
9,28853	9,29688	8,35
9,28621	9,29482	8,61
Valor medio		$8,44 \pm 0,24$

La incertidumbre está expresada para $k=1$.

Debido a que el proceso de mineralización se realiza con dos filtros provenientes del método de coprecipitación, el peso teórico del precipitado de sulfato de bario es de $16,88 \pm 0,48$ mg. La proporción teórica de bario en el BaSO_4 es de 0,5884, por lo que la cantidad de bario que hay en el precipitado es de $4,97 \pm 0,14$ mg, que es estadísticamente igual a la esperada del portador, que es 5 mg. Por tanto, para evaluar el rendimiento químico de los diferentes procesos experimentados se utilizó $16,88 \pm 0,48$ mg.

5.3. Métodos empleados para la mineralización de los filtros del método de coprecipitación

5.3.1. Lixiviación ácida

El método de lixiviación ácida consiste en arrastrar el precipitado del filtro de nitrato de celulosa con HCl concentrado. El método se realiza utilizando dos filtros de nitrato de celulosa obtenidos en el proceso de coprecipitación (anejo 2). En la figura 5.1 se presenta un esquema del proceso realizado.

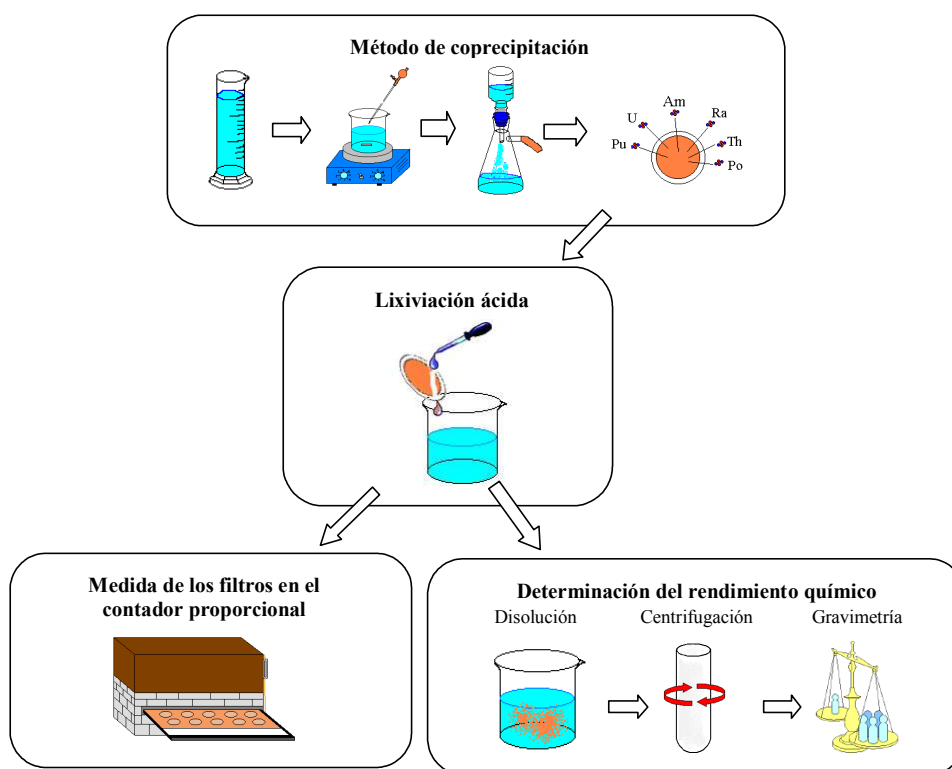


Figura 5.1. Esquema del proceso de lixiviación ácida.

En la figura 5.2 se presentan los diferentes pasos del método de lixiviación ácida de los filtros de nitrato de celulosa.

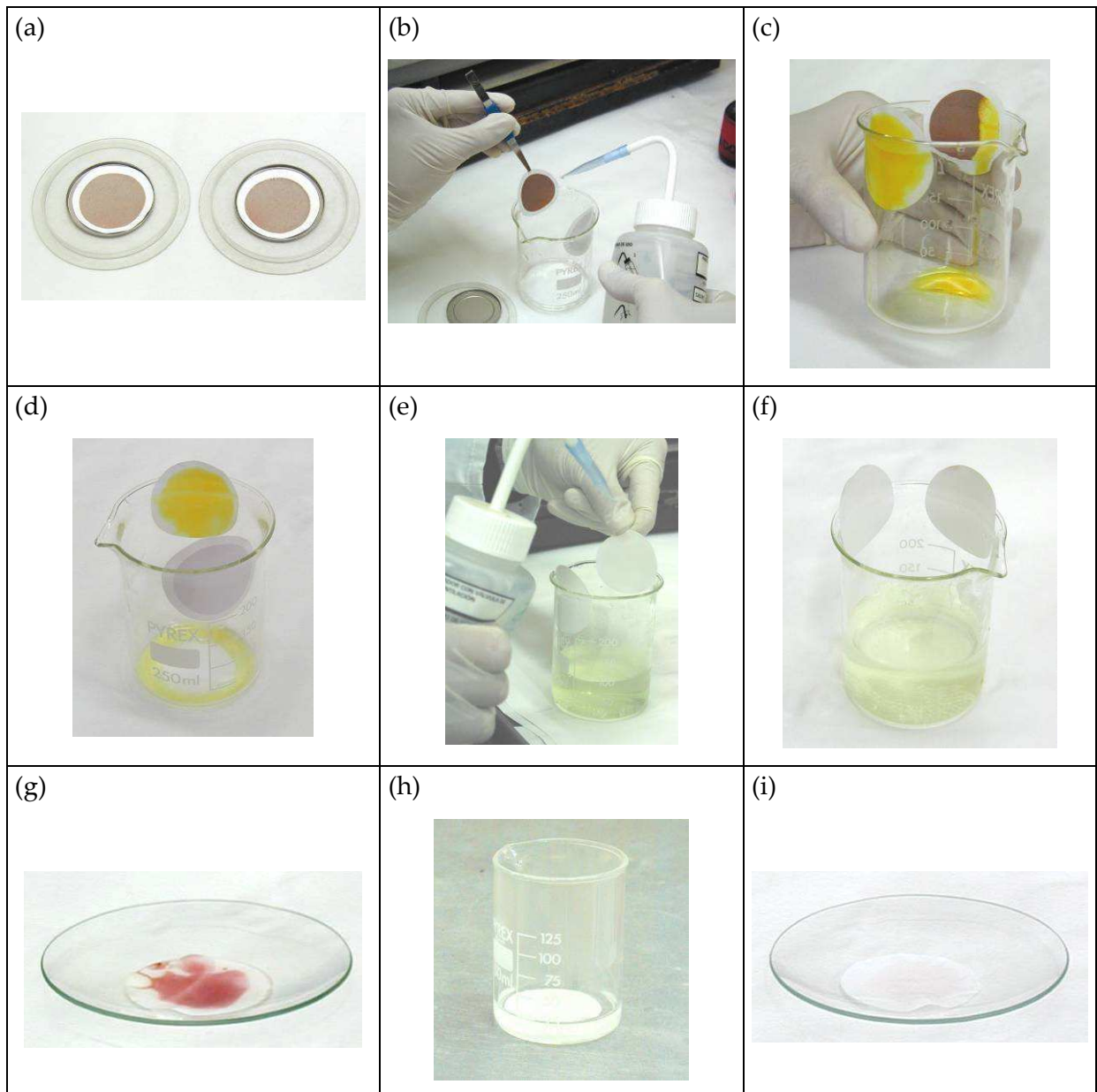


Figura 5.2. Diferentes etapas del método de la lixiviación ácida: a) precipitados obtenidos en el método de coprecipitación, b) adhesión de los filtros al vaso de precipitados de 250 mL con agua desionizada, c) adición de HCl concentrado para disolver el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y desprender el precipitado de BaSO_4 , d) estado final de los filtros una vez añadidas las gotas de HCl concentrado, e) lavado del filtro con agua desionizada, f) final de la lixiviación del precipitado de los filtros, g) comprobación de que el precipitado contenía Fe^{3+} mediante adición de KSCN, h) calentamiento de los filtros con HCl 4 N para disolver el posible hierro que impregna el filtro e i) adición de gotas de KSCN para comprobar la presencia de Fe^{3+} .

El método de la lixiviación ácida consistió en disolver el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y desprender el precipitado de BaSO_4 del filtro de nitrato de celulosa, en el que ambos están depositados, mediante HCl concentrado. Se ha seleccionado el HCl ya que éste disuelve al precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Una vez que los precipitados fueron separados del filtro, se comprobó si todo el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ era disuelto y arrastrado, para ello, se adicionaron unas gotas de KSCN . El KSCN forma un complejo coloreado con el hierro (desde $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ hasta $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ dependiendo de la concentración del SCN^-) que permite comprobar fácilmente la presencia de éste en el filtro con gran sensibilidad [47]. Para recuperar completamente el Fe (III), se introdujo el filtro en un vaso de precipitados que contenía una disolución de HCl 4 N, dejándose reposar durante 10 minutos en caliente. Una vez recuperado completamente el Fe (III), se obtiene una disolución que contiene una fracción líquida y una fracción sólida que corresponde al BaSO_4 .

Los pesos de sulfato de bario obtenidos al aplicar el método de lixiviación ácida se muestran en la tabla 5.2. Se observa que los rendimientos químicos obtenidos son bajos. La razón de esta baja recuperación se debió a que parte del BaSO_4 se disolvió con el HCl concentrado. Por otra parte, el ácido clorhídrico inhibe la formación del BaSO_4 [48]. Por ello, se modificó ligeramente el método de lixiviación adicionando 1 mL de ácido sulfúrico 1 M a la disolución final obtenida, calentando la disolución a 50°C durante 15 minutos y dejando en reposo un mínimo de 2 horas. La adición del H_2SO_4 proporciona el medio necesario para la precipitación cuantitativa del BaSO_4 . Los resultados obtenidos con este segundo método se muestran en la tabla 5.3. Se observa que al realizar la adición del H_2SO_4 1 M, se incrementa sustancialmente el rendimiento del proceso. Por tanto, la causa de los bajos rendimientos del proceso era que el BaSO_4 era disuelto en parte durante la lixiviación de los filtros.

Tabla 5.2

Pesos de sulfato de bario y rendimientos químicos del proceso de lixiviación ácida con HCl .

Peso (mg)	Rendimiento químico (%)
3,8	22,3
2,5	14,7
5,1	30,0
	22,5 ± 4,4

Tabla 5.3

Pesos del sulfato de bario y rendimientos químicos del proceso de lixiviación ácida con adición de H₂SO₄.

Peso (mg)	Rendimiento químico (%)
10,7	63,4
10,6	62,8
12,6	74,6
11,9	70,5
13,0	77,0
69,7 ± 2,9	

Una vez realizada la lixiviación ácida de los filtros de nitrato de celulosa, se obtiene una disolución en la que se encuentra el precipitado de Fe(OH)₃ disuelto y el precipitado de BaSO₄ y, el filtro de nitrato de celulosa. Para comprobar la recuperación del método de la lixiviación ácida, se realizó el proceso de lixiviación ácida a tres muestras por duplicado que contenían americio, torio y uranio, respectivamente. Los filtros resultantes de dicho proceso, fueron medidos por ambas caras (cara A y B). Los resultados de actividad alfa obtenidos se muestran en la tabla 5.4.

Tabla 5.4

Actividades de los filtros de nitrato de celulosa una vez realizado el método de la lixiviación ácida.

Radionucleido	Referencia [†]	Actividad inicial (Bq)	Actividad final (Bq)	AMD (Bq)
Americio	Am-A-1	21,7 ± 1,1	0,0070 ± 0,0004	0,021
	Am-A-2		0,0324 ± 0,0004	0,012
	Am-B-1		-0,0056 ± 0,0004	0,026
	Am-B-2		0,0189 ± 0,0004	0,015
Torio	Th-A-1	29,3 ± 1,5	-0,0040 ± 0,0003	0,019
	Th-A-2		0,0227 ± 0,0003	0,011
	Th-B-1		0,0019 ± 0,0002	0,011
	Th-B-2		0,0017 ± 0,0002	0,010
Uranio	U-A-1	27,7 ± 1,4	0,0076 ± 0,0003	0,015
	U-A-2		0,0017 ± 0,0002	0,013
	U-B-1		-0,0011 ± 0,0002	0,012
	U-B-2		-0,0017 ± 0,0002	0,010

[†] La referencia XX-Y-Z corresponde a: XX es el radionucleido ensayado, Y es la cara medida del filtro y Z es la muestra.

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

Los resultados indican que no queda actividad alfa en los filtros. Únicamente en los filtros Am-A-2, Am-B-2 y Th-A-2 se cuantificó la actividad alfa; sin embargo, en estos casos, además de estar la actividad muy próxima a la actividad mínima detectable, supone un 0,14%, 0,09% y 0,08% de la actividad inicial, respectivamente.

5.3.2. Digestión ácida

El método de digestión ácida de los filtros provenientes del método de coprecipitación se detalla en el anejo 2. En la figura 5.3 se presenta un esquema del método desarrollado y en la figura 5.4 se muestran los diferentes pasos del proceso. El método de la digestión ácida consiste en la disolución del filtro del método de coprecipitación con una mezcla de 15 mL de HCl, 5 mL de HNO₃ y 5 mL de HClO₄ todos ellos concentrados. A esta mezcla se le adicionan unas gotas de H₂O₂ para favorecer la digestión de los filtros. A continuación, la disolución se lleva a sequedad y el residuo se disuelve con una mezcla de 5 mL de HCl + 1 mL de HNO₃ y 2,5 mL de HClO₄, llevándose nuevamente a sequedad. Finalmente, se disuelve el residuo con 10 mL de HCl y se completa hasta 50 mL con H₂O, resultando una disolución aproximadamente 2,5 M.

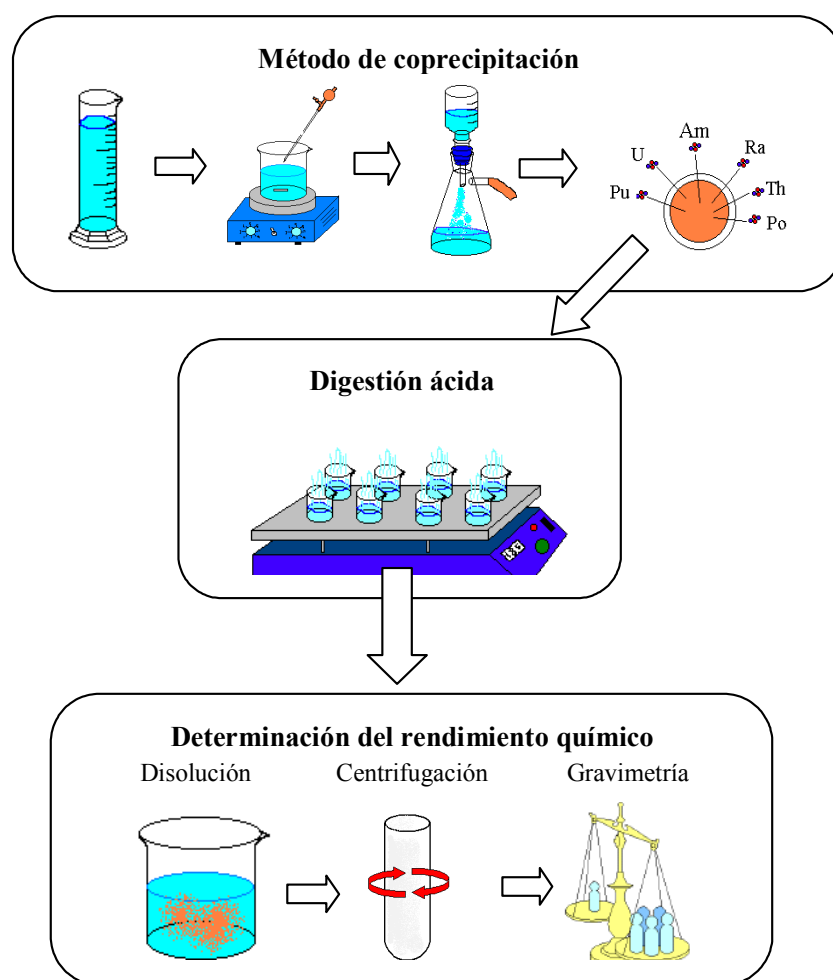


Figura 5.3. Esquema del método de la digestión ácida de los filtros del método de coprecipitación.

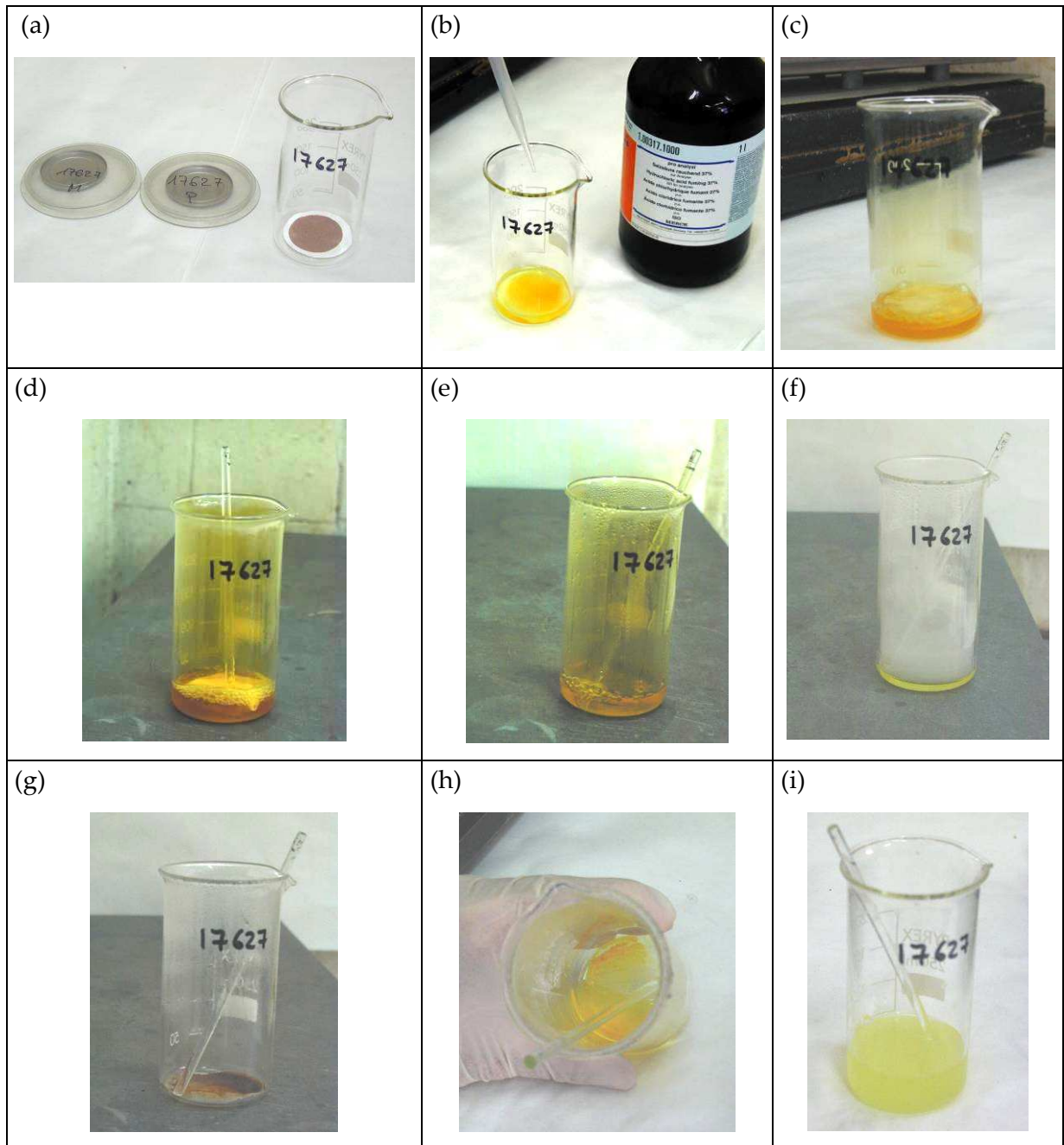


Figura 5.4. Diferentes pasos del método de la digestión ácida: a) filtros en los que se realizó la digestión ácida, b) adición de los diferentes ácidos $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HClO}_4$, c) adición de H_2O_2 para favorecer el ataque del filtro, d) calentamiento del vaso de precipitados en la placa para digerir el filtro, e) desprendimiento de los vapores nitrosos, f) desprendimiento de los vapores del HClO_4 , g) residuo final del proceso, h) disolución de residuo con mezcla de $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HClO}_4$ e i) disolución final resultante.

Los resultados obtenidos en el método de la digestión ácida se presentan en la tabla 5.5. Se realizó un segundo método en el que se adicionó ácido sulfúrico 1 M de igual forma que se hizo en el caso de la lixiviación ácida. Para ello, una vez obtenida la disolución del método descrito, se adiciona 1 mL de ácido sulfúrico 1 M, se calienta la disolución a

50°C durante 15 minutos y se deja en reposo durante un mínimo de 2 horas. Los resultados obtenidos al realizar este segundo proceso se presentan en la tabla 5.6. Se observa como el rendimiento químico del método en el que se adiciona ácido sulfúrico 1 M, es superior al del primer método.

Tabla 5.5

Pesos del sulfato de bario y rendimientos químicos del proceso de digestión ácida.

Peso (mg)	Rendimiento químico (%)
12,4	73,5
12,7	75,2
12,1	71,7
13,0	77,0
12,7	75,2
12,9	76,4
74,84 ± 0,80	

La incertidumbre está expresada para k=1.

Tabla 5.6

Pesos del sulfato de bario y rendimientos químicos del proceso de digestión ácida con adición de ácido sulfúrico 1 M.

Peso (mg)	Rendimiento químico (%)
14,4	85,3
13,5	80,0
16,0	94,8
14,4	85,3
15,0	88,9
14,3	84,7
85,3 ± 2,0	

La incertidumbre está expresada para k=1.

5.3.3. Conclusiones

En la tabla 5.7 se presentan los rendimientos químicos obtenidos mediante el BaSO₄ en los 4 métodos ensayados. Se observa como los rendimientos químicos obtenidos para el caso en el que se adicionaba H₂SO₄ son superiores a los obtenidos sin su adición. Por

otra parte, se aprecia como la recuperación obtenida con el método de la digestión ácida y adición de H_2SO_4 es mayor que la de lixiviación ácida. Por tanto, se ha seleccionado este método para realizar la mineralización de las muestras.

Tabla 5.7

Pesos del sulfato de bario y rendimiento químico de los 4 métodos de solubilización de los filtros de nitrato de celulosa.

Método	Peso del BaSO_4 (mg)	Rendimiento químico (%)
Lixiviación ácida	$3,8 \pm 0,8$	$22,5 \pm 4,4$
Lixiviación ácida + H_2SO_4 1 M	$11,8 \pm 0,5$	$69,7 \pm 2,9$
Digestión ácida	$12,6 \pm 0,1$	$74,84 \pm 0,80$
Digestión ácida + H_2SO_4 1 M	$14,6 \pm 0,3$	$85,3 \pm 2,0$

Las incertidumbres están expresadas para $k=1$.

5.4. Coeficientes de reparto

En el método para la mineralización de los filtros del método de coprecipitación mediante digestión ácida se obtenían dos fracciones: una líquida y una sólida (precipitado de BaSO_4). En este apartado se estudia el reparto de los diferentes emisores alfa estudiados en esta memoria en las dos fracciones obtenidas.

Para determinar los coeficientes de reparto, se realizó en primer lugar la digestión ácida de los filtros con adición de H_2SO_4 1 M. La disolución resultante fue centrifugada obteniéndose dos fracciones una líquida en un medio HCl 2,5 N y otra sólida consistente en el precipitado de BaSO_4 . Con el fin de determinar la actividad de cada uno de los emisores alfa en la fracción líquida, se evaporó la disolución a sequedad en un vaso de precipitados. El residuo obtenido fue disuelto con HNO_3 concentrado y vuelto a llevar a pequeño volumen, un total de 3 veces, para eliminar cualquier presencia de ácido clorhídrico. La razón de este cambio de medio se debe a que el HCl atacaría las planchetas de acero inoxidable, cosa que no ocurre al usar el HNO_3 . A continuación la disolución se llevó a sequedad en la plancheta de acero inoxidable y se calcinó bajo una lámpara de infrarrojos. La fracción sólida o precipitado de BaSO_4 , fue

centrifugada y lavada consecutivamente con HCl 10%, HCl 1% y agua destilada, respectivamente. Una vez lavado el precipitado, se pasó a una plancheta de acero inoxidable con agua desionizada, se evaporó a sequedad y se calcinó bajo una lámpara de infrarrojos. Un esquema de este procedimiento se presenta en la figura 5.5 y en el anexo 3 se detallan los procedimientos químicos realizados.

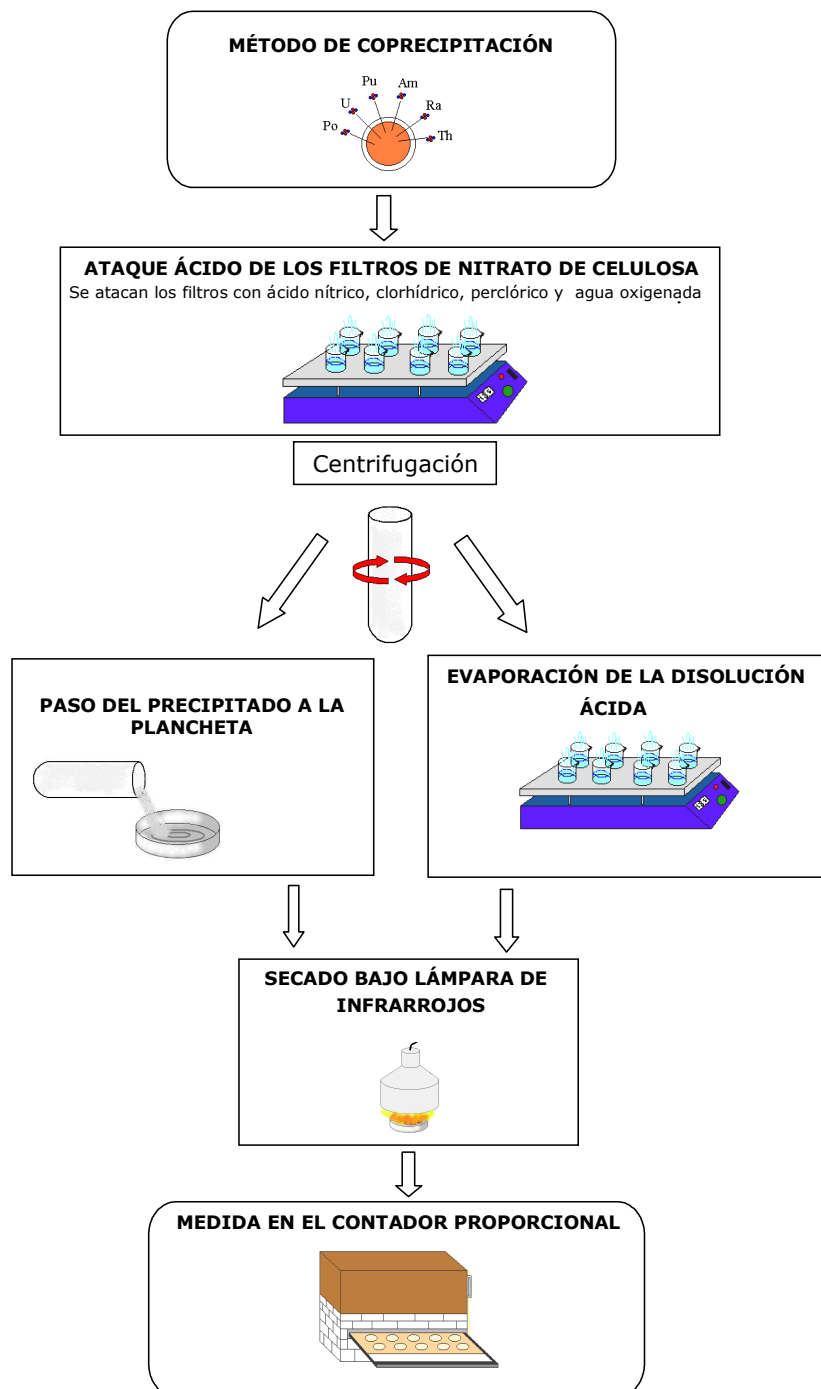


Figura 5.5. Esquema del proceso realizado para la determinación de los coeficientes de reparto del polonio, uranio, plutonio, americio y torio.

El procedimiento descrito anteriormente para la determinación de los coeficientes de reparto fue realizado para: polonio, uranio, plutonio, americio y torio. En el caso del radio, hubo que realizar un proceso diferente, ya que tiene tres descendientes emisores alfa: ^{222}Rn , ^{218}Po y ^{214}Po , de corto período de semidesintegración: 3,823 días, 3,05 minutos y $64 \cdot 10^{-6}$ segundos, respectivamente. Debido a que los descendientes del ^{226}Ra tienen un período de semidesintegración inferior a éste (1600 años), comienzan a crecer inmediatamente después de su separación. Transcurridos 21 días, se alcanza el equilibrio secular entre el ^{226}Ra y sus descendientes, de forma que la actividad de cada uno de dichos descendientes es igual a la del ^{226}Ra . Este proceso radiactivo se rige por las ecuaciones de Bateman, pudiéndose establecer unas ecuaciones que permiten determinar la actividad del ^{226}Ra en un momento concreto. Por consiguiente, para determinar la actividad del ^{226}Ra , se disolvió el precipitado de BaSO_4 , en el que está coprecipitado, y se volvió a reprecipitar, calculándose la actividad a partir de ese momento.

Por tanto, para determinar el coeficiente de reparto del radio, se realizó la digestión ácida de los filtros del método de coprecipitación obteniéndose la fracción líquida y sólida, determinándose la actividad del radio en cada una de las dos fracciones. En la fracción líquida, se realizó la separación y purificación del radio mediante precipitación selectiva con portadores de Pb (II) y Ba (II) y posterior purificación del precipitado obtenido con AEDT en medio fuertemente amoniacal. En la fracción sólida (precipitado de BaSO_4), se determinó el radio mediante la purificación de dicho precipitado con AEDT en medio fuertemente amoniacal. En la figura 5.6. se muestra un esquema del proceso realizado y en el anejo 3 se describen los métodos realizados en el procedimiento para la determinación del coeficiente de reparto del radio.

Las muestras preparadas para la fracción líquida y el precipitado de BaSO_4 , fueron medidas en un contador proporcional de flujo continuo de gas. Los residuos obtenidos en la plancheta para el caso de la disolución ácida oscilaron entre 40 y 50 mg. Debido a que únicamente se disponía de la curva de autoabsorción para el ^{241}Am , se decidió utilizar los factores experimentales obtenidos por otros autores para un contador proporcional en el caso del uranio, torio y plutonio [49; 31]. En el caso del ^{210}Po se

utilizó la curva de autoabsorción del ^{241}Am , ya que las energías de ambos emisores alfa, están muy próximas. Por otra parte, en el caso del ^{226}Ra , se utilizó también la curva de autoabsorción del ^{241}Am , ya que es la utilizada habitualmente debido al problema de los descendientes del ^{226}Ra .

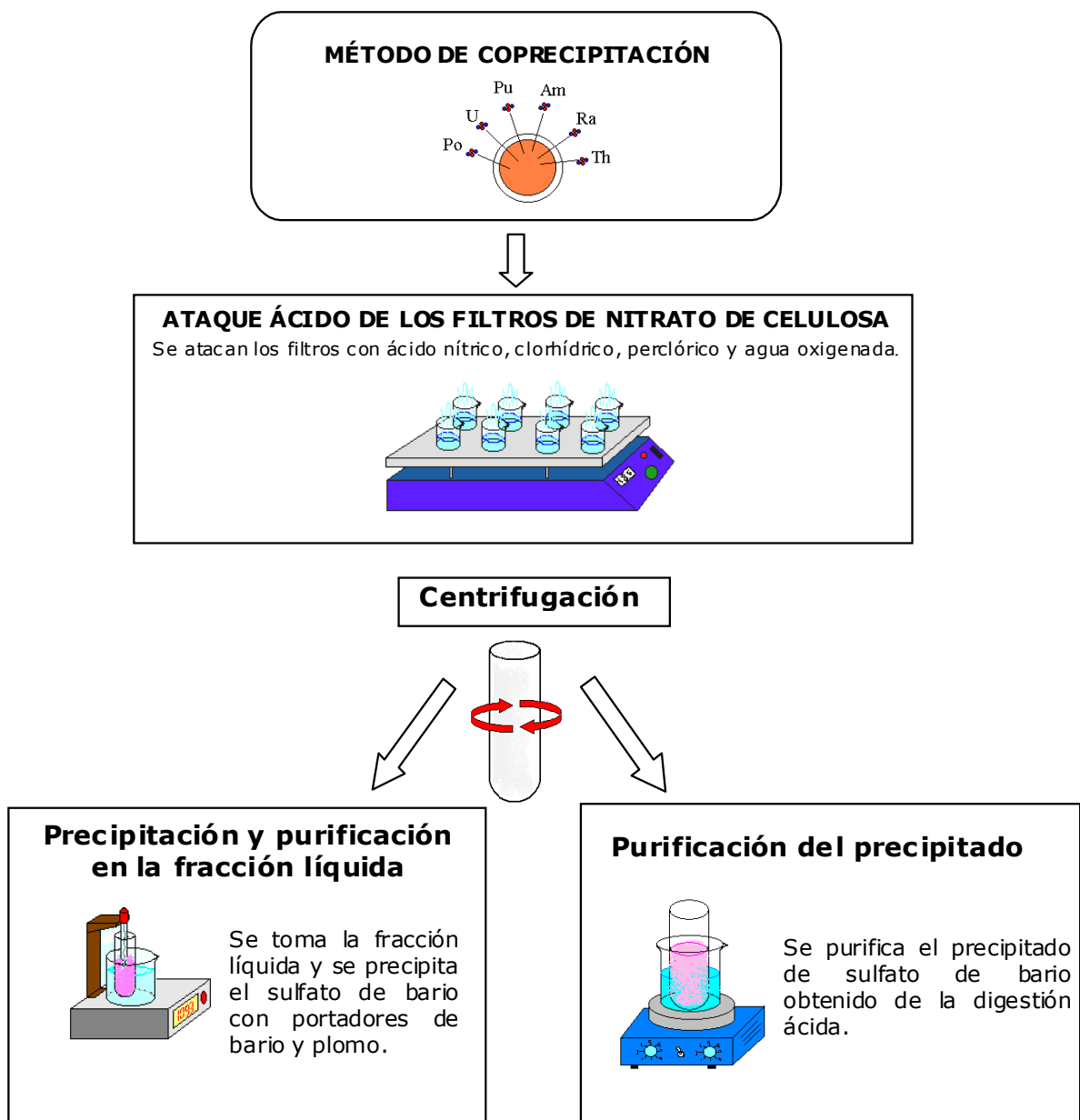


Figura 5.6. Procedimiento para la determinación del coeficiente de reparto del radio.

En la tabla 5.11 se presentan los resultados obtenidos de los diferentes emisores alfa estudiados en la disolución ácida y en el precipitado de BaSO_4 .

Tabla 5.11

Proporción de los emisores alfa en el precipitado de sulfato de bario.

Isótopo	Actividad en el precipitado de BaSO ₄ (Bq)	Actividad en la disolución ácida (Bq)
²⁴¹ Am	1,488 ± 0,078	40,7 ± 2,0
	1,089 ± 0,057	41,2 ± 2,1
²³⁹ Pu	11,24 ± 0,56	60,4 ± 3,0
	8,69 ± 0,44	66,5 ± 3,3
	10,76 ± 0,54	62,9 ± 3,2
	14,14 ± 0,71	55,8 ± 2,8
	13,65 ± 0,68	62,1 ± 3,1
²³⁰ Th	28,7 ± 1,4	26,9 ± 1,3
	32,8 ± 1,6	28,0 ± 1,4
	28,8 ± 1,4	29,0 ± 1,5
	27,1 ± 1,4	26,8 ± 1,3
	23,0 ± 1,2	25,2 ± 1,3
U (²³⁴ U, ²³⁵ U, ²³⁶ U, ²³⁸ U)	0,171 ± 0,011	57,5 ± 2,9
	0,0878 ± 0,0064	50,6 ± 2,5
²²⁶ Ra	120,6 ± 5,7	2,83 ± 0,27
	128,3 ± 6,1	6,16 ± 0,58
	122,7 ± 5,8	5,64 ± 0,53
	127,0 ± 6,0	4,82 ± 0,45
	121,4 ± 5,7	6,46 ± 0,61
²¹⁰ Po	0,0375 ± 0,0043	3,89 ± 0,20
	0,0202 ± 0,0030	3,96 ± 0,20
	0,0225 ± 0,0032	3,74 ± 0,19
	0,0335 ± 0,0040	3,83 ± 0,20
	0,0395 ± 0,0044	3,68 ± 0,19

Las incertidumbres están expresadas para k=2.

En la tabla 5.12 se presenta un resumen de las proporciones obtenidas por los diferentes emisores alfa estudiados en el precipitado de BaSO₄ y disolución ácida.

Tabla 5.12

Proporciones medias de los diferentes isótopos en las dos fracciones obtenidas: precipitado de BaSO₄ y disolución ácida.

Isótopo	Proporción (%)	
	Precipitado de BaSO ₄	Disolución ácida
²⁴¹ Am	3,1	96,9
²³⁹ Pu	16,0	84,0
²³⁰ Th	50,8	49,2
U (²³⁴ U, ²³⁵ U, ²³⁶ U, ²³⁸ U)	0,24	99,8
²²⁶ Ra	96,0	4,0
²¹⁰ Po	0,8	99,2

Las incertidumbres están expresadas para k=2.

De los resultados obtenidos podemos deducir que:

- a) El americio no coprecipita con el BaSO_4 ya que el HClO_4 oxida al americio de Am (III) a Am (VI) [37].
- b) El plutonio coprecipita parcialmente en el BaSO_4 ya que aunque se oxidaría a Pu (VI) con el HClO_4 , al llevarse a sequedad, parte del plutonio se descompondría térmicamente a Pu (IV) [48].
- c) El torio coprecipita parcialmente en el BaSO_4 ya que se encontraría como Th (IV). En este caso, para que la coprecipitación fuera completa, sería necesario que existiera una cantidad elevada de potasio y sodio disueltos y, por otra parte, la concentración de HCl debería ser inferior a 1 N [50; 37].
- d) El uranio no coprecipita en el sulfato de bario ya que en disolución el uranio se encuentra como UO_2^{2+} , esto es, U (VI). Para que se produjera la coprecipitación del uranio este debería estar en forma de U (IV) [51; 52].
- e) El radio no precipita cuantitativamente en el BaSO_4 como era de esperar. La razón del hecho anterior, es que la precipitación del BaSO_4 tampoco es totalmente cuantitativa, ya que se ve influenciada negativamente por la presencia de HCl en la disolución [48]. Sin embargo, debido a que el rendimiento químico del radio se determinará gravimétricamente a partir del BaSO_4 , no es necesario esperar a que se produzca la precipitación cuantitativa de éste. Además, la recuperación que se obtiene del radio en el BaSO_4 es del 96%.
- f) El polonio tiene el comportamiento esperado y no coprecipita en el BaSO_4 en medio HCl [52; 53].

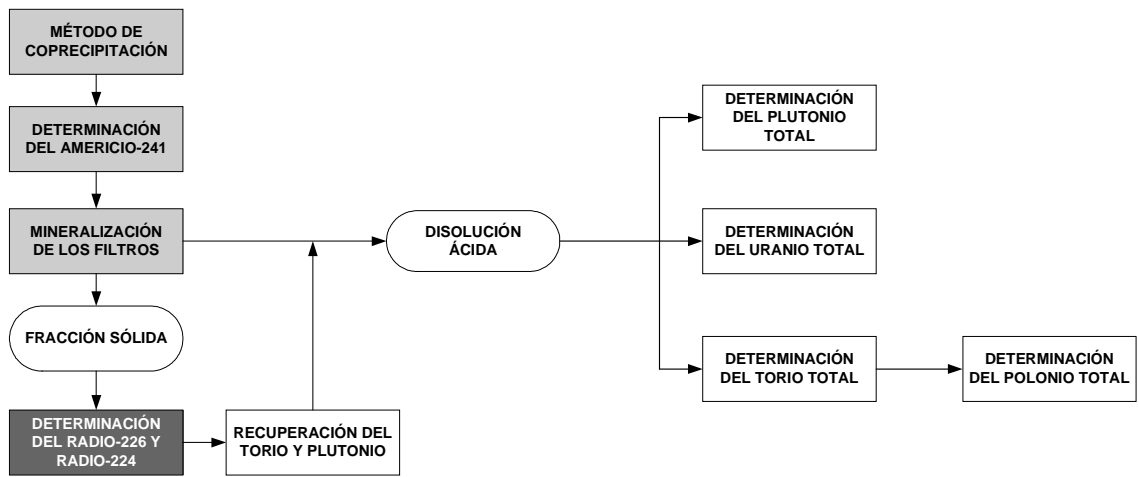
Como se ha puesto de manifiesto, la coprecipitación de los diferentes emisores alfa está muy influenciada por:

- a) medio HCl de la disolución;
- b) presencia de sodio y potasio;
- c) estado de oxidación en el que se encuentra el emisor alfa en la disolución.

De ellas, la que más peso tiene es la del estado de oxidación, ya que para que se produzca la coprecipitación en el BaSO_4 , la valencia del elemento debe ser 3 ó 4 [54; 55].

Por tanto, el uranio, polonio y americio, estarían presentes en la fracción líquida. Sin embargo, el plutonio y el torio estarían coprecipitados en el BaSO_4 en un 16,0% y 50,8%, respectivamente. En consecuencia, será necesario la puesta a punto de un método radioquímico para la recuperación de ambos radionucleidos, con el fin de incorporarlos a la disolución ácida en la que se realizarán las separaciones radioquímicas. Por otra parte, el radio no precipita totalmente en las condiciones del análisis, al igual que le sucede al bario. Sin embargo, se podrá determinar el rendimiento químico del proceso, mediante gravimetría, a partir del precipitado de BaSO_4 .

**6. MÉTODO DE DETERMINACIÓN DEL RADIO TOTAL Y
RADIO ISOTÓPICO**



- A** Etapa desarrollada en el presente capítulo.
- B** Etapa desarrollada en capítulos anteriores.

6.1. Introducción

El radio es uno de los radionucleidos naturales más peligrosos debido a que, además de su propia radiotoxicidad, tiene la debida a sus descendientes. Por otra parte, el radio tiene un comportamiento químico semejante al de otros alcalinotérreos, tales como calcio, estroncio y bario, que se incorporan fácilmente en el organismo humano en huesos y glándulas mamarias. Estos efectos hacen que el radio sea uno de los radionucleidos que más peso tenga en el cálculo de la dosis al público por ingestión de agua de bebida (tabla 6.1).

Tabla 6.1

Coefficientes de dosis por ingestión de radionucleidos en miembros adultos del público [4].

Categoría	Radionucleido	Coefficiente de dosis (mSv/Bq)
Serie natural del uranio	^{238}U	$4,5 \cdot 10^{-5}$
	^{234}U	$4,9 \cdot 10^{-5}$
	^{230}Th	$2,1 \cdot 10^{-4}$
	^{226}Ra	$2,8 \cdot 10^{-4}$
	^{210}Pb	$6,9 \cdot 10^{-4}$
	^{210}Po	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Serie natural del torio	^{232}Th	$2,3 \cdot 10^{-4}$
	^{228}Ra	$6,9 \cdot 10^{-4}$
	^{228}Th	$7,2 \cdot 10^{-5}$
	^{224}Ra	$6,5 \cdot 10^{-5}$
Productos de fisión	^{134}Cs	$1,9 \cdot 10^{-5}$
	^{137}Cs	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	^{90}Sr	$2,8 \cdot 10^{-5}$
	^{131}I	$2,2 \cdot 10^{-5}$
Otros radionucleidos	^3H	$1,8 \cdot 10^{-8}$
	^{14}C	$5,8 \cdot 10^{-7}$
	^{239}Pu	$2,5 \cdot 10^{-4}$
	^{241}Am	$2,0 \cdot 10^{-4}$

El radio tiene cuatro isótopos radiactivos provenientes de las series radiactivas naturales del ^{238}U , ^{232}Th y ^{235}U , que son los más significativos desde el punto de vista de protección radiológica, de los cuales tres son emisores alfa y uno emisor beta. Los emisores alfa del radio son: ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1600$ años) proveniente de la serie radiactiva natural del ^{238}U , el ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11,43$ días) proveniente de la serie radiactiva natural del

^{235}U y ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,60$ días) proveniente de la serie radiactiva natural del ^{232}Th . El isótopo emisor beta del radio es el ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5,75$ años) proveniente de la serie radiactiva natural del ^{232}Th . En esta memoria se abordará la determinación del principal emisor alfa del radio, el ^{226}Ra , aunque también se determinará el ^{224}Ra al poderse calcular su actividad, a partir de su crecimiento una vez separado el ^{226}Ra , y de esta forma poder dar cumplimiento a la Guía 7.7. "Control radiológico del agua de bebida" [7]. Debido a que en esta memoria se van a poner a punto métodos radioquímicos para la determinación de los principales emisores alfa, no se realizará la determinación del ^{228}Ra , al ser un emisor beta.

Existen diferentes métodos para la determinación de los isótopos del radio en muestras de agua, de entre ellos los más ampliamente utilizados son:

a) Espectrometría de masas con acoplamiento de ICP (ICP-MS).

Esta técnica tiene las ventajas de que requiere tiempos muy cortos de análisis, se utiliza un pequeño volumen de muestra y tiene una buena precisión y reproducibilidad. Sin embargo, la técnica de ICP-MS tiene el inconveniente de que los límites de detección cuando se realiza la medida directa de la muestra son elevados, entre $0,22 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ y $11 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ dependiendo de la complejidad de análisis de la muestra [56]. Para mejorar dichos límites de detección, son necesarios métodos de preconcentración o de extracciones. Por otra parte, debido a que el período de semidesintegración del ^{224}Ra es de 3,6 días [23], su actividad específica es muy elevada, por lo que no es posible determinarlo utilizando esta técnica. Por ello, y por el elevado coste de la adquisición de este tipo de instrumentación, su ámbito de aplicación se reduce a muy pocos laboratorios.

b) Determinación del radio por espectrometría gamma.

La determinación del ^{226}Ra por espectrometría gamma se puede realizar:

- i) a partir del fotopico de 186,5 keV: la determinación del ^{226}Ra de esta manera, tiene el problema de que es necesario corregir la contribución del ^{235}U en este fotopico. Esta corrección se puede realizar determinando la actividad del uranio

en el pico de 186,5 keV, bien mediante otros fotopicos del ^{235}U en el espectro [57; 58] o bien a partir de la concentración del uranio en la muestra [59].

- ii) a partir del crecimiento de sus descendientes (^{214}Bi y ^{214}Pb): este método requiere un tiempo de espera, una vez preparada la muestra y precintada la geometría de medida, de 21 días, para que se alcance el equilibrio secular entre el ^{226}Ra y sus descendientes [60; 61]. Sin embargo, el empleo de esta determinación únicamente es posible cuando existe una concentración de actividad elevada de ^{226}Ra , por lo que no es un método adecuado para muestras medioambientales acuosas.

La determinación del ^{224}Ra , mediante la espectrometría gamma, se realiza a partir del crecimiento de su descendiente el ^{212}Pb [62; 63].

Al igual que sucedía con la técnica del ICP-MS, es necesario que exista una concentración elevada de ^{226}Ra o de ^{224}Ra por lo que no es un método adecuado para muestras medioambientales acuosas.

- c) Centelleo líquido.

La determinación de los isótopos del radio mediante centelleo líquido, ofrece numerosas ventajas [64]: i) determinación simultánea α y β , mediante el empleo de un separador de pulsos, ii) eficiencias del 100% para la emisión alfa y de casi el 100% para emisores beta de alta energía, iii) fácil preparación de las muestras y iv) posibilidad de realizar espectrometría. Sin embargo, los límites de detección de la medida directa son poco sensibles lo que hace necesario realizar preconcentraciones de la muestra. La preconcentración de la muestra se puede realizar mediante coprecipitación con BaSO_4 y disolución de dicho precipitado con AEDT en medio fuertemente amoniacal [65; 66], o bien mediante centelleadores que son extractantes selectivos del radio [67-69].

- d) Medida directa mediante el ^{222}Rn .

La determinación del ^{226}Ra a partir del ^{222}Rn , se realiza mediante la captura del gas radón emanado por la muestra. Este método tiene los inconvenientes de necesitar un

volumen de muestra elevado; de la necesidad de alcanzar el equilibrio secular, aproximadamente 21 días; y de no disponer de un control de las pérdidas del radón durante el proceso [70-72].

e) Separación mediante intercambio iónico.

Estos métodos consisten en separaciones mediante columnas de intercambio iónico catiónicas y/o aniónicas, y posterior medida de los isótopos del radio por espectrometría alfa con detector de semiconductor de barrera de silicio [73; 74].

f) Adsorción en membranas selectivas.

Actualmente, se están desarrollando numerosos métodos específicos basados en membranas selectivas que retienen al radio. Existen métodos que permiten filtrar la muestra acuosa, retener el radio y realizar la medida de dicho filtro mediante centelleo líquido mezclándolo con la disolución centelleadora [75; 76]. Otros métodos más ampliamente utilizados, realizan la retención del radio en discos que contienen MnO_2 [77-80].

g) Coprecipitación con $PbSO_4$ y $BaSO_4$.

Dentro de los métodos radioquímicos destacan principalmente aquellos que están basados en una doble precipitación, de $PbSO_4$ y $BaSO_4$. El precipitado de $BaSO_4$ obtenido es purificado disolviéndolo con AEDT en medio fuertemente amoniacal. El radio separado de esta forma es medido mediante contador proporcional [26; 81; 82], mediante espectrometría gamma con detector de semiconductor (GeHP) [63] o mediante espectrometría alfa de semiconductor [83].

6.2. Método radioquímico propuesto

El método propuesto en este trabajo para la determinación del radio total comienza a partir de la fracción sólida, precipitado de $BaSO_4$, obtenida en la digestión ácida de los filtros provenientes del método de coprecipitación (véase el apartado 5.4 "Digestión ácida"). Tal como se describió en el apartado 5.5. "Coeficientes de reparto", una vez realizada la digestión ácida, quedaban coprecipitados en el precipitado de $BaSO_4$ el americio (3,1%), el plutonio (16%) y el torio (50,8%). Por tanto, se pretende desarrollar

un método que consiga purificar el precipitado de BaSO_4 de estos 3 interferentes. Asimismo, el método propuesto permitirá recuperar, en una etapa posterior, el americio, plutonio y torio de forma que se puedan incorporar a la fracción líquida de la digestión ácida de los filtros del método de coprecipitación (véase capítulo 7). A continuación, se explican los diferentes pasos del método radioquímico propuesto. En la figura 6.1 se presentan los diferentes pasos del método radioquímico propuesto.

El método para la determinación del radio total comienza, como ha sido comentado en el párrafo anterior, con el precipitado de BaSO_4 obtenido en la digestión ácida de los filtros del método de coprecipitación. A dicho precipitado, se le adicionan 20 mL de ácido etilendiaminotetraacético disódico (Na_2AEDT), 5 gotas de indicador de fenolftaleína (cuyo rango de pH es de 8,0 a 9,8 con un cambio de color de incoloro a rojo-púrpura), y 1 mL de una disolución de Na_2SO_4 1 M. A esta disolución, se le adiciona NH_4OH concentrado hasta viraje del indicador (color rojo-púrpura), adicionando entonces 1 mL de NH_4OH concentrado en exceso. A continuación, se pone el tubo de centrífuga en un baño de agua hasta que el precipitado queda disuelto completamente. El medio fuertemente amoniacal junto con la presencia de AEDT y a la temperatura alcanzada en un baño de agua, proporciona las condiciones idóneas para la disolución del precipitado. Una vez disuelto el precipitado de BaSO_4 , se ajusta el pH de la disolución a $5,0 \pm 0,1$ con ácido acético, de forma que se produce la reprecipitación del BaSO_4 . El Na_2SO_4 adicionado en la primera etapa del método, aporta al medio una concentración de SO_4^{2-} que permite la reprecipitación cuantitativa del BaSO_4 [82].

Los posibles isótopos alfa del radio presentes en la muestra, esto es, ^{223}Ra , ^{224}Ra y ^{226}Ra , junto con el Ba (II) que actúa como portador, quedarían coprecipitados en el precipitado de BaSO_4 formado. Esto se debe a que el radio al igual que le sucede al bario, tiene un único estado de oxidación +2 y tiene un carácter fuertemente básico, y por tanto es difícilmente acomplejable por el AEDT en medio ácido, frente a los otros posibles emisores alfa presentes en la muestra que sí que forman complejos estables con el AEDT en dicho medio [84; 73; 72; 66]. Sin embargo, los otros alcalinotérreos

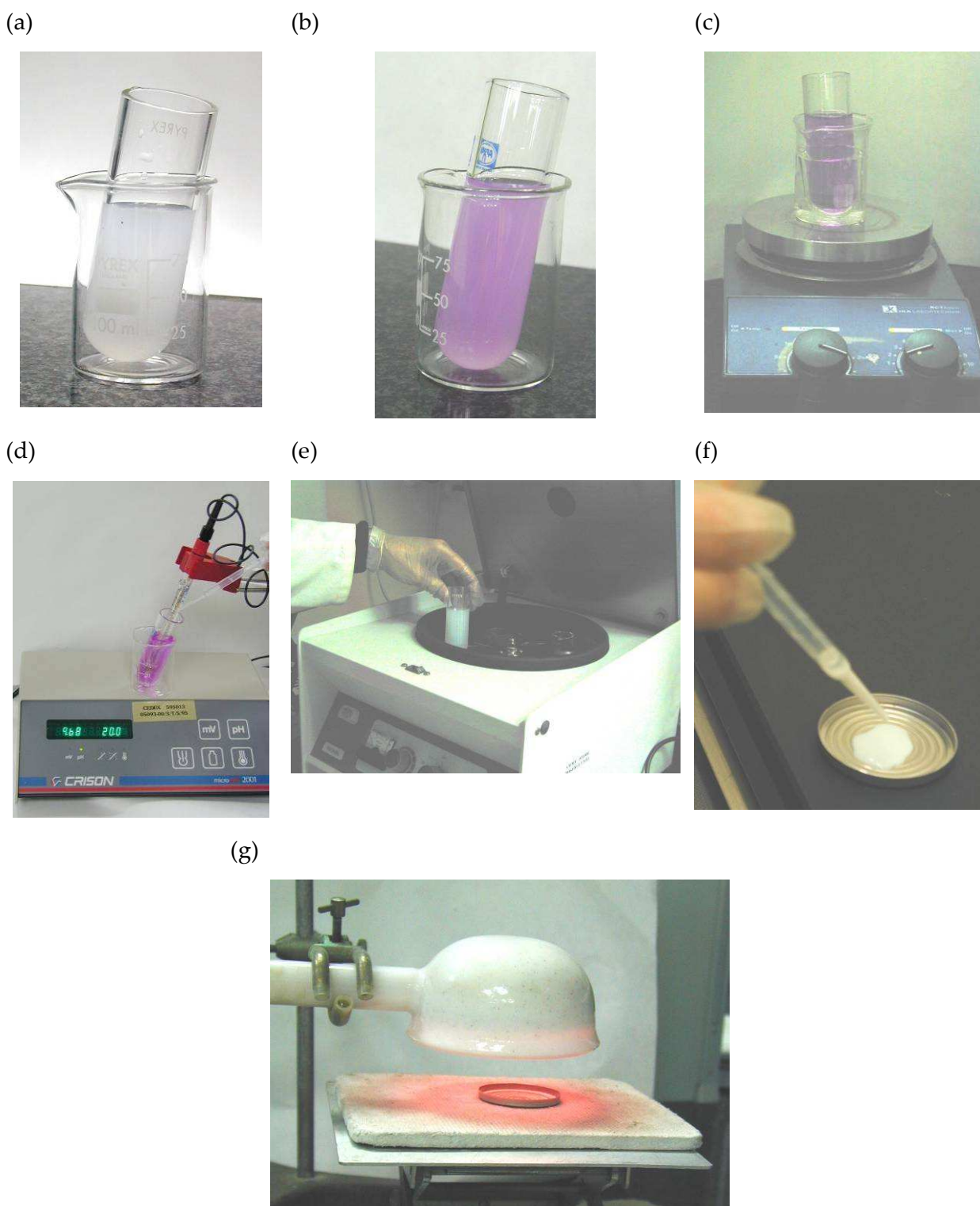


Figura 6.1. Diferentes pasos del método radioquímico del radio total: a) precipitado de BaSO_4 proveniente de la digestión ácida de los filtros de nitrato de celulosa, b) cambio de color de la fenolftaleína al adicionar NH_4OH , c) disolución del BaSO_4 en un baño de agua, d) precipitación del BaSO_4 con $\text{CH}_3\text{-COOH}$, e) lavados del precipitado de BaSO_4 , e) paso del precipitado de BaSO_4 a una plancheta de acero inoxidable de geometría beta y g) calcinación del precipitado de BaSO_4 bajo una lámpara de infrarrojos.

presentes en la muestra: Ca (II), Sr (II) y Ba (II), al tener todos ellos un único estado de oxidación +2 y ser muy difícilmente separables unos de otros [85], coprecipitarían en el BaSO₄ inicial, junto con el radio en especial el Sr (II) y Ba (II), mientras que el CaSO₄ es totalmente soluble en las condiciones en que se realiza la precipitación del BaSO₄ [81]. Por tanto, si existieran Sr (II) y/o Ba (II) en la muestra en una concentración elevada, interferirían en la determinación del peso final del BaSO₄, con el que se determina el rendimiento químico del proceso. Sin embargo, habitualmente la presencia de Sr (II) y Ba (II) en las muestras es poco probable, por lo que no se produce dicha interferencia. El precipitado obtenido es centrifugado y lavado con H₂O desionizada. El sobrenadante obtenido en la centrifugación, esto es, la disolución constituida por el AEDT, el CH₃-COO⁻ y NH₄OH, se traspasa a un vaso de precipitados de 150 mL, ya que de él se pueden recuperar el torio y el plutonio, que como se comentó en el apartado 6.5. "Coeficientes de reparto", quedaban coprecipitados en el BaSO₄.

Con el fin de purificar completamente el precipitado de BaSO₄ de la presencia de torio y plutonio, se repite el proceso de disolución con AEDT en medio fuertemente amoniacal y se vuelve a reprecipitar el BaSO₄ a pH 5,0 ± 0,1. El BaSO₄ es nuevamente centrifugado y el sobrenadante se suma al que se guardó en el vaso de precipitados. En el instante en el que se produce la segunda reprecipitación del BaSO₄, se tiene que anotar la fecha y la hora, para poder determinar correctamente la actividad del radio, ya que comienzan a crecer inmediatamente sus descendientes: ²²²Rn, ²¹⁸Po y ²¹⁴Po, que también son emisores alfa y que interfieren en la medida de las emisiones alfa del radio.

El precipitado final obtenido se lava 3 veces con agua desionizada para eliminar cualquier presencia de CH₃-COOH, NH₄OH o AEDT, que podrían atacar la plancheta y por tanto, falsear el peso final del precipitado. Una vez lavado el precipitado, se pasa a una plancheta de acero inoxidable de geometría beta con ayuda de agua desionizada, y se evapora el agua a 90°C en una placa calefactora. La plancheta con el precipitado se seca completamente bajo una lámpara de infrarrojos hasta peso constante.

El método radioquímico para la separación del radio, se detalla en el anejo 5.

6.3. Reactivos, materiales y equipos

6.3.1. Reactivos

- a) Ácido acético concentrado 18 M;
- b) sulfato sódico anhidro 1 M;
- c) ácido etilendiaminotetracético (sal disódica) 0,25 M;
- d) fenolftaleína.

6.3.2. Materiales

- a) Placa calefactora;
- b) lámpara para secado de los precipitados;
- c) planchetas de acero inoxidable de geometría beta (véase figura 2.4);
- d) desecador;
- e) centrifugadora;
- f) material de uso corriente en el laboratorio.

6.3.3. Equipos

- a) Balanza analítica;
- b) contador proporcional de flujo continuo de gas de bajo fondo;
- c) pHmetro.

6.4. Determinación de la actividad de las muestras

6.4.1. Cálculo de la actividad, de la incertidumbre y de la actividad mínima detectable del radio total

La actividad de una muestra se determina mediante la siguiente expresión:

$$A = \frac{cpm_m - cpm_f}{60 \cdot E \cdot fa \cdot fc \cdot r_q \cdot V} \quad (6.1)$$

donde,

A es la actividad de la muestra, en $Bq \cdot L^{-1}$;

cpm_m es la tasa de recuento de la muestra, en cuentas por minuto;

cpm_f es la tasa de recuento del fondo, en cuentas por minuto;

E es la eficiencia de recuento, en tanto por uno;

fa es el factor de autoabsorción;

fc es el factor de crecimiento;

r_q es el rendimiento químico del proceso radioquímico, en tanto por uno;

V es el volumen de muestra, en litros.

La incertidumbre expandida de la actividad de la muestra, $U(A)$, se determina mediante la siguiente expresión:

$$U(A) = k \cdot A \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{c}\right)^2 + \left(\frac{u(E)}{E}\right)^2 + (u(r_q))^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \quad (6.2)$$

donde,

k es el factor de cobertura;

c son las cuentas de la muestra, en cuentas;

y el resto de términos han sido definidos anteriormente.

Las incertidumbres que se han tenido en cuenta son las de la medida, la de la eficiencia, la del rendimiento químico y la del volumen del que se ha partido. La incertidumbre debido a la eficiencia de medida se detallará en el apartado siguiente, en el que se aborda el cálculo de la eficiencia de recuento. La incertidumbre del rendimiento químico, es la debida a la pesada de la plancheta final del método, mediante cuyo peso se puede determinar las pérdidas de radio que se han producido durante el proceso radioquímico. Respecto a la incertidumbre del volumen de muestra, se estimaría a partir del material utilizado para tomar el volumen de la muestra analizada (probeta, matraz, pipeta, pesada, etc.). La determinación de las incertidumbres del rendimiento químico y volumen de muestra tomado, se realizó a partir de sus incertidumbres de tipo A y B [86; 87]. La incertidumbre de tipo A se determinó por métodos estadísticos, realizando varias medidas y determinando la dispersión de las mismas. La incertidumbre tipo B se determinó a partir de las incertidumbres aportadas por el fabricante del material utilizado. Una vez determinadas ambas incertidumbres se realizó la suma cuadrática de ambas, obteniéndose la incertidumbre final. Respecto a las incertidumbres del factor de autoabsorción y del factor de crecimiento no han sido tenidas en cuenta.

La actividad mínima detectable de la muestra (*AMD*) se determina con la siguiente expresión [30]:

$$AMD = \frac{3,29 \cdot \sqrt{\frac{cpm_f}{T_m} + \frac{cpm_f}{T_f}} + 2,7 \cdot \left(\frac{1}{T_m} + \frac{1}{T_f} \right)}{60 \cdot E \cdot fa \cdot fc \cdot r_q \cdot V} \quad (6.3)$$

donde,

AMD es la actividad mínima detectable de la muestra, en Bq·L⁻¹;

T_m es el tiempo de medida de la muestra, en minutos;

T_f es el tiempo de medida del fondo, en minutos;

y el resto de los términos han sido definidos anteriormente.

6.4.2. Eficiencia de recuento

La eficiencia de recuento (*E*) se define como la razón entre el número de partículas detectadas en un intervalo de tiempo y el de las que incidieron sobre el detector durante el mismo período [29]. La expresión para determinar la eficiencia de recuento es la siguiente:

$$E = \frac{cpm_p}{dpm_p} \quad (6.4)$$

donde,

E es la eficiencia de recuento para la geometría de medida, consistente en una plancheta de acero inoxidable tipo beta, en tanto por uno;

cpm_p es la tasa de recuento de la fuente de calibración de ²⁴¹Am, en cuentas por minuto;

dpm_p son las desintegraciones alfa que tiene la fuente de calibración por unidad de tiempo, en desintegraciones por minuto.

La incertidumbre de la eficiencia se determina mediante la siguiente expresión:

$$u(E) = \sqrt{\left(1/cpm_p\right) + u(p)^2} \quad (6.5)$$

donde,

$u(E)$ es la incertidumbre de la eficiencia de recuento,

$u(p)$ es la incertidumbre de la fuente de calibración.

La fuente de calibración utilizada para determinar la eficiencia de recuento se preparó evaporando a sequedad una disolución de referencia de ^{241}Am . La razón del empleo del ^{241}Am en lugar de ^{226}Ra , es la dificultad de mantener el equilibrio entre el ^{226}Ra y sus descendientes. Esto se debe a que el ^{222}Rn es gaseoso, y al estar la plancheta abierta, hay una dependencia directa con el ambiente del laboratorio de medida. Este efecto será detallado en profundidad posteriormente en esta sección. En la tabla 6.2, se presentan las energías e intensidades de emisión tanto para el ^{241}Am como para el ^{226}Ra y sus descendientes emisores alfa. La energía media del ^{241}Am ponderada a la intensidad de emisión es de 5480 ± 21 keV, y la de los descendientes del ^{226}Ra es 5988 ± 554 keV, que son estadísticamente iguales. Por ello, se ha decidido el uso de la fuente de calibración de ^{241}Am frente a una de ^{226}Ra , y de esta forma poder actuar de la misma forma que si fuera un índice de actividad.

Tabla 6.2

Energía e intensidad de emisión de las emisiones alfa del ^{241}Am y descendientes del ^{226}Ra [88; 22].

Radionucleido	Energía (keV)	Intensidad (%)
^{222}Rn	5489,2 \pm 0,3	99,92 \pm 0,01
^{214}Po	7686,90 \pm 0,06	99,986 \pm 0,004
^{218}Po	6002,40 \pm 0,09	99,9789 \pm 0,0011
^{226}Ra	4784,34 \pm 0,25	94,03 \pm 0,08
	4601 \pm 1	5,96 \pm 0,08
^{241}Am	5485,80 \pm 0,12	84,45 \pm 0,10
	5442,86 \pm 0,12	13,23 \pm 0,10

Las incertidumbres están expresadas para $k=1$.

6.4.3. Factor de autoabsorción

El factor de autoabsorción se utiliza para corregir la pérdida de eficiencia que sufre el sistema de detección de emisiones alfa, al aumentar el espesor másico del residuo en la plancheta de acero inoxidable. Para determinar dicho factor, se realiza una curva de

autoabsorción que se elabora preparando unas planchetas en las que se adiciona una cantidad conocida de una disolución de referencia de un emisor alfa y se varía la cantidad de residuo seco final. Las planchetas se miden en el sistema detector, un contador proporcional o bien un detector de centelleo sólido de ZnS(Ag), y se representa el factor de autoabsorción obtenido para cada uno de los puntos, en función de la masa del residuo final. Para el caso del método del radio total e isotópico se debería utilizar una disolución de referencia de ^{226}Ra para realizar la curva de autoabsorción, sin embargo, se va a utilizar una curva de autoabsorción realizada con una disolución de referencia de ^{241}Am . La razón del empleo del ^{241}Am se debe, como fue comentado en el punto 6.4.2, a que si se utiliza ^{226}Ra comienzan a crecer sus descendientes, y al ser un sistema abierto podrían producirse pérdidas de ^{222}Rn que romperían el equilibrio que debe existir entre ellos, por lo que se podrían producir diferencias significativas con el valor real.

La curva de autoabsorción se realizó adicionando una disolución de actividad conocida de ^{241}Am sobre cantidades crecientes de NaNO_3 , disuelto en la geometría de recuento beta (véase figura 2.4). Una vez homogeneizada la disolución en la plancheta, se evaporó a sequedad y se calcinó a 350°C con ayuda de una lámpara de infrarrojos. Con la calcinación a 350°C el NaNO_3 se funde, permitiendo de esta manera, una mayor homogeneización del patrón sobre la plancheta. Por otra parte, al solidificarse el NaNO_3 se fija en la plancheta lográndose una estabilidad física mayor de la fuente de calibración sin que varíe al transcurrir el tiempo. Cada uno de los puntos de la curva se realizó por duplicado y fueron medidos en un contador proporcional de flujo continuo de gas. En la figura 6.2 se ha representado la ecuación media para los 10 detectores del contador proporcional en el que se realizaron las medidas para la puesta a punto del método del radio total e isotópico.

6.4.4. Rendimiento químico del proceso

El rendimiento químico del proceso se determina como el cociente entre el peso de precipitado de BaSO_4 obtenido en el proceso radioquímico, y el peso teórico del

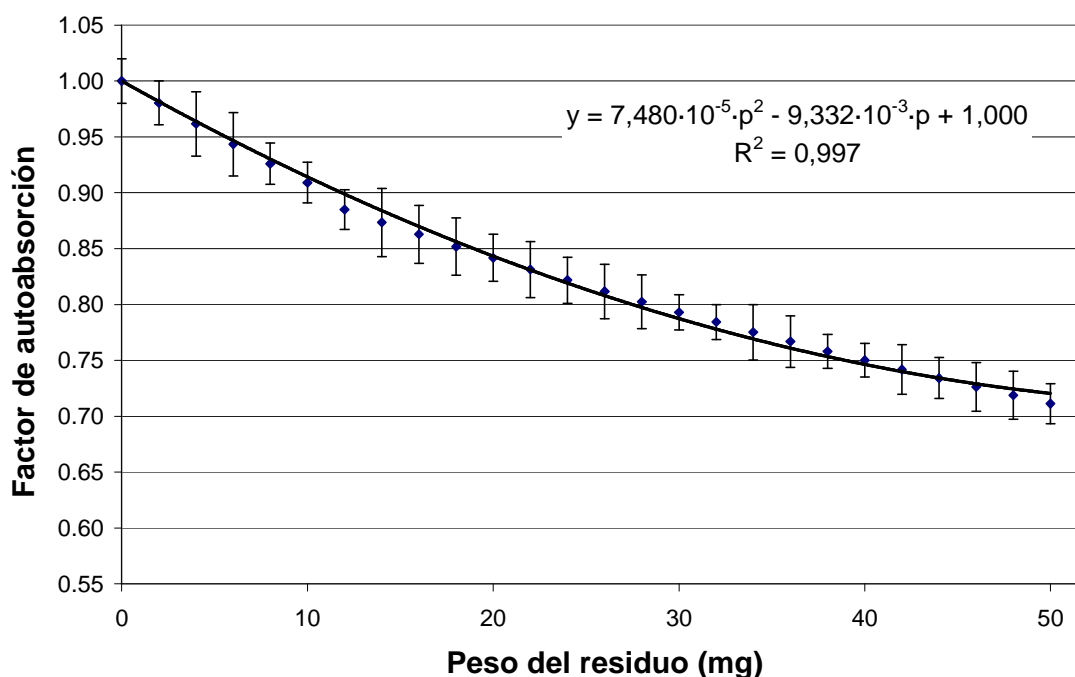


Figura 6.2. Curva de autoabsorción media para los 10 detectores del contador proporcional del CIEMAT.

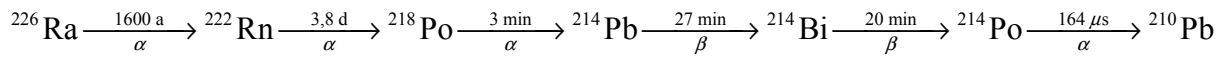
precipitado. Este peso teórico es de $16,88 \pm 0,48$ mg, que fue determinado según el procedimiento descrito en el apartado 5.2 “Determinación de la cantidad de BaSO_4 en el método de coprecipitación”.

6.4.5. Factor de crecimiento para el ^{226}Ra

Como ha sido comentado anteriormente, una vez separado el radio en la primera precipitación del BaSO_4 en el proceso radioquímico, comienzan a crecer sus descendientes: ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,823$ días), ^{218}Po ($T_{1/2} = 3,05$ minutos) y ^{214}Po ($T_{1/2} = 1,64 \cdot 10^{-4}$ segundos), todos ellos emisores alfa. Por tanto, si se quiere determinar la actividad del radio total, es necesario corregir la interferencia que producen estos emisores alfa en el recuento de las muestras. Por ello, se determina el factor de crecimiento, que puede realizarse de forma teórica o experimental. En este apartado se ha determinado el factor de crecimiento de ambas formas, y en el caso del factor de crecimiento experimental, además, se determinó en dos laboratorios diferentes.

a) Determinación teórica del factor de crecimiento del ^{226}Ra

El factor de crecimiento del ^{226}Ra , f_c , para un tiempo t , se determina a partir de su desintegración según el siguiente esquema:



el esquema anterior finaliza en el ${}^{210}\text{Pb}$ ya que el período de semidesintegración de éste es de 22,3 años y no daría tiempo a la formación de ${}^{210}\text{Bi}$.

Teniendo en cuenta el esquema anterior, la actividad del ${}^{226}\text{Ra}$ sería:

$$\begin{aligned} A({}^{226}\text{Ra}) &= A_{226}(0) \\ A({}^{222}\text{Rn}) &= A_{226}(0) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t}) \\ A({}^{218}\text{Po}) &= A({}^{222}\text{Rn}) = A_{226}(0) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t}) \\ A({}^{214}\text{Po}) &= A({}^{218}\text{Po}) = A_{226}(0) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t}) \end{aligned} \quad (6.6)$$

donde,

$$\lambda = \frac{\ln 2}{3,824 \cdot 24} \text{ h}^{-1} \quad (6.7)$$

La suma de todas estas emisiones alfa es:

$$A_{226}(t) = A_{226}(0) + 3 \cdot A_{226}(0) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t}) = A_{226}(0) \cdot (4 - 3 \cdot e^{-\lambda \cdot t}) = A_{226}(0) \cdot fc \quad (6.8)$$

Siendo fc el factor de crecimiento de la actividad alfa de la cadena radiactiva del ${}^{226}\text{Ra}$, que varía entre 1 y 4 según la siguiente expresión:

$$fc = 4 - 3 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (6.9)$$

b) Determinación experimental del factor de crecimiento del ${}^{226}\text{Ra}$

Con el fin de determinar el factor de crecimiento experimental del ${}^{226}\text{Ra}$, se prepararon 5 fuentes de calibración de ${}^{226}\text{Ra}$ siguiendo el procedimiento radioquímico descrito. Inmediatamente a su preparación se comenzó la medida en un contador proporcional. La medida de las fuentes de calibración se realizó en los laboratorios de medida del Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (en adelante CEDEX) y en los del CIEMAT. La razón de medir las muestras en estos dos laboratorios fue la de comprobar la influencia del ambiente de uno y otro laboratorio, cuando se establece el equilibrio de los descendientes del ${}^{226}\text{Ra}$. En el caso del laboratorio de medida del CIEMAT existe un fondo alfa elevado de ${}^{222}\text{Rn}$ del ambiente, debido en parte al diseño

de dicho laboratorio y la ubicación del mismo. Por otra parte, el laboratorio de medida del CEDEX es un recinto más ventilado y, por lo tanto, con menor presencia de ^{222}Rn .

Las fuentes de calibración de ^{226}Ra se midieron durante 65 horas en el CIEMAT y durante 140 horas en el caso del CEDEX, tomándose medidas acumuladas en intervalos de 1 hora. El factor de crecimiento fc se determinó según la siguiente expresión:

$$fc = \frac{c_i}{c_0} \quad (6.10)$$

donde,

fc es el factor de crecimiento del ^{226}Ra ;

c_i es la tasa de recuento obtenida para el tiempo i , en cuentas por minuto;

c_0 es la tasa de recuento para el tiempo 0, esto es, momento de la primera precipitación del BaSO_4 , en cuentas por minuto.

Los factores de crecimiento obtenidos para cada acumulación de 1 hora, se representaron en función del tiempo y se ajustaron a una ecuación polinómica de segundo orden.

c) Comparación de los factores de crecimiento del ^{226}Ra

Los factores de crecimiento experimentales obtenidos en el CIEMAT y CEDEX se han representado en función del tiempo, junto con el determinado teóricamente (figura 6.3). Se observa como existen diferencias significativas entre las tres funciones, siendo el factor de crecimiento determinado en el laboratorio del CIEMAT superior al obtenido en el CEDEX y al teórico.

La razón de la diferencia observada entre los diferentes factores de crecimiento, se debe al equilibrio entre el ^{226}Ra y el ^{222}Rn generado. Por una parte, en el caso de la curva obtenida para el CIEMAT, el incremento del ^{222}Rn que hay en el medio hace que se desplace el equilibrio hacia el ^{222}Rn , aumentando por tanto el factor de crecimiento respecto al teórico [82]. Por otra parte, en el caso de las fuentes de calibración medidas en el CEDEX, al ser un laboratorio que está situado en una cuarta planta y ser un

recinto muy ventilado, con una renovación de aire elevada, hay menos presencia de ^{222}Rn en el aire, por lo que el equilibrio se desplaza hacia el ^{226}Ra y por tanto disminuye el factor de crecimiento respecto al teórico.

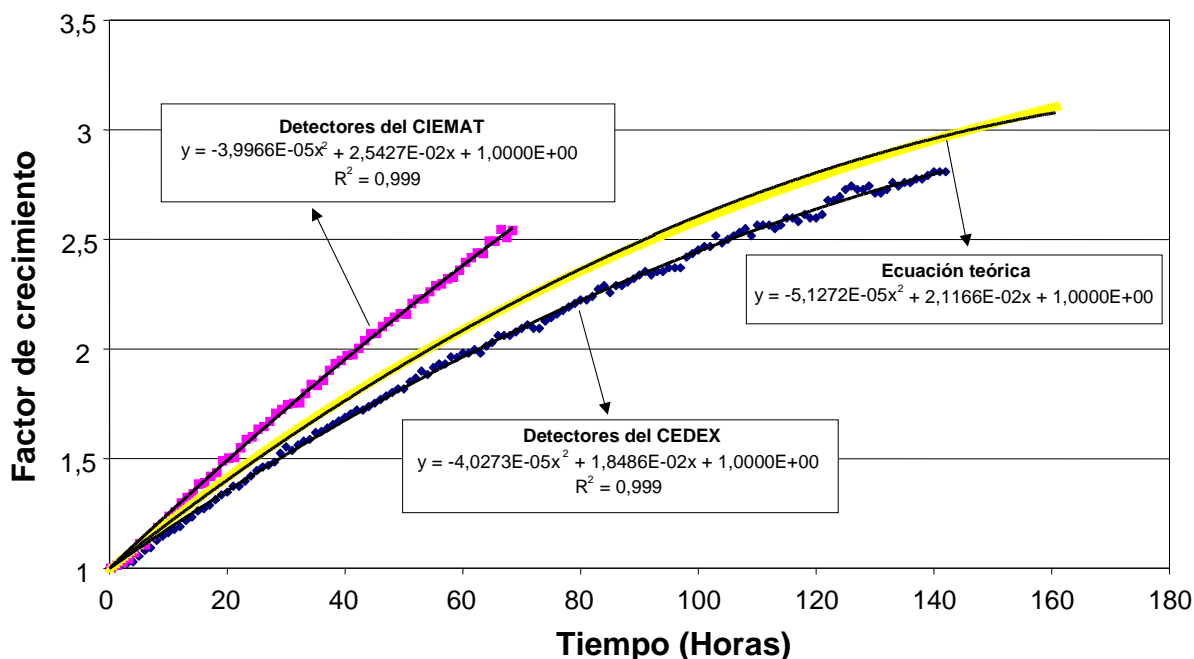


Figura 6.3. Factores de crecimiento del ^{226}Ra determinado experimentalmente y medidos en el CIEMAT y CEDEX, y factor de crecimiento teórico, en función del tiempo.

Por tanto, debido a la dependencia existente entre el factor de crecimiento y la cantidad de ^{222}Rn en el aire del laboratorio, se ha decidido utilizar el factor de crecimiento teórico para la determinación de la actividad del radio total, al poderse suponer como un valor intermedio entre los dos posibles equilibrios alcanzados entre el ^{226}Ra y ^{222}Rn .

6.4.6. Determinación del radio isotópico

En el apartado 6.4.1, se presentó la fórmula para el cálculo de la actividad del radio total. Sin embargo, como se ha indicado en la introducción del presente capítulo, en la Guía 7.7. del CSN [7], cuando el valor del índice de actividad alfa total sobrepasa

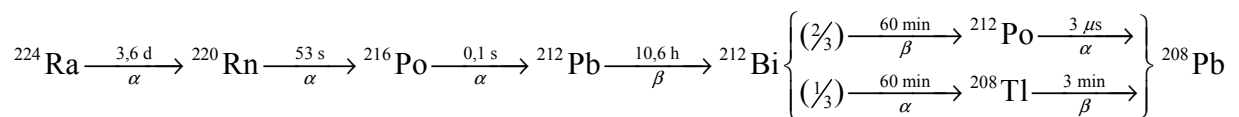
0,1 Bq·L⁻¹, es necesario conocer la actividad del ²²⁴Ra y del ²²⁶Ra. En esta sección se va a describir como se determinaría la actividad de ambos radionucleidos por separado.

Como fue comentado anteriormente, una vez separado el radio y volverse a formar el precipitado de BaSO₄ durante el proceso radioquímico, comienzan a crecer sus descendientes, en los que se encuentran el ²²²Rn, ²¹⁸Po y ²¹⁴Po que son emisores alfa. La presencia estos descendientes del radio supone una interferencia en la medida, cuando se trata de determinar el radio total. Sin embargo, este efecto se puede utilizar para determinar la actividad del ²²⁶Ra y ²²⁴Ra por su diferente período de semidesintegración. Para ello, se tienen que realizar dos medidas, una dos días después de la separación radioquímica y otra a partir del sexto día.

Para poder determinar la actividad del ²²⁴Ra y ²²⁶Ra, es necesario conocer sus factores de crecimiento que denominaremos fc^* y fc , respectivamente. El factor de crecimiento del ²²⁶Ra (fc) se determinó en el apartado 6.4.5, y el del ²²⁴Ra se determina a continuación.

a) Determinación del factor de crecimiento para el ²²⁴Ra

El factor de crecimiento del ²²⁴Ra (fc^*) para un tiempo t se determina a partir de su desintegración según el siguiente esquema:



Teniendo en cuenta el esquema anterior:

$$\begin{aligned} A({}^{224}\text{Ra}) &= A_{224}(0) \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} \\ A({}^{220}\text{Rn}) &= A({}^{224}\text{Ra}) = A_{224}(0) \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} \\ A({}^{216}\text{Po}) &= A({}^{220}\text{Rn}) = A_{224}(0) \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} \\ A({}^{212}\text{Bi}) &= A_{224}(0) \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot (e^{-\lambda_1 \cdot t} - e^{-\lambda_2 \cdot t}) \end{aligned} \quad (6.11)$$

donde,

$$\lambda_1 = \frac{\ln 2}{3,6 \cdot 24} \quad (\text{horas}^{-1}) \quad (6.12)$$

$$\lambda_2 = \frac{\ln 2}{10,6} \quad (\text{horas}^{-1}) \quad (6.13)$$

La suma de todas las emisiones alfa es:

$$A_{224}(t) = 3 \cdot A_{224}(0) \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} + A_{224}(0) \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot (e^{-\lambda_1 \cdot t} - e^{-\lambda_2 \cdot t}) = A_{224}(0) \cdot fc^* \quad (6.14)$$

fc^* es el factor de crecimiento de la actividad alfa de la cadena del ^{224}Ra , y su valor varía entre 3 y 0 en función del tiempo según la siguiente expresión:

$$fc^*(t) = 3 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} + \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot (e^{-\lambda_1 \cdot t} - e^{-\lambda_2 \cdot t}) \quad (6.15)$$

b) Cálculo de la actividad del ^{224}Ra y ^{226}Ra

La actividad de la muestra en un tiempo t , A , será la suma de las actividades de los elementos de la cadena radiactiva del ^{226}Ra , $A_{226}(t)$, y la del ^{224}Ra , $A_{224}(t)$:

$$A = A_{226}(t) + A_{224}(t) = \frac{\text{cpm}_m - \text{cpm}_f}{60 \cdot r_q \cdot E \cdot fa \cdot V} = A_{226}(0) \cdot fc + A_{226}(0) \cdot fc^* \quad (6.16)$$

Como se realizan dos medidas a diferentes tiempos, se plantean dos ecuaciones que permiten calcular $A_{226}(0)$ y $A_{224}(0)$:

$$\begin{aligned} A(t_1) &= A_{226}(0) \cdot fc(t_1) + A_{224}(0) \cdot fc^*(t_1) \\ A(t_2) &= A_{226}(0) \cdot fc(t_2) + A_{224}(0) \cdot fc^*(t_2) \end{aligned} \quad (6.17)$$

resolviendo este sistema de ecuaciones se determina la actividad del ^{224}Ra y ^{226}Ra .

6.5. Estudio del rendimiento del método del radio total e isotópico

La comprobación del rendimiento del método del radio total e isotópico se realizó con una disolución certificada de ^{226}Ra . En primer lugar se realizó el método de

coprecipitación por duplicado, posteriormente la digestión ácida de los filtros con los precipitados obtenidos y, finalmente, el método radioquímico del radio. La actividad de la disolución de referencia de ^{226}Ra utilizada en este ensayo fue de $39,24 \pm 0,40$ Bq ($k=1$). Debido a que es necesario medir las muestras el tiempo necesario para alcanzar una buena estadística de recuento, y a que durante dicho período se están generando los descendientes del ^{226}Ra , aumentando el valor de las cuentas registradas, es necesario disponer de un criterio para el cálculo de la actividad de las muestras. Por ello, se ha decidido medir la muestra el tiempo necesario para alcanzar una buena estadística de recuento, considerando como recuento total la suma de las cuentas registradas en dicho período, y determinado el factor de crecimiento desde el inicio hasta la mitad del intervalo de la medida. En la tabla 6.3 se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la recuperación del proceso radioquímico.

Tabla 6.3

Resultados obtenidos en dos muestras de referencia de ^{226}Ra con el método radioquímico del radio total.

Referencia	cpm _{muestra}	Factor de autoabsorción	Rendimiento químico	Factor de crecimiento	Actividad (Bq)	Rendimiento del proceso radioquímico (%)
1	666	0,75	0,78	1,79	$38,8 \pm 2,1$	98,8
2	606	0,76	0,72	1,79	$38,6 \pm 2,1$	98,5

Las incertidumbres están expresadas para $k=1$.

Los resultados obtenidos indican como el rendimiento del método del radio total e isotópico, es del 98,7%, pudiéndose concluir que con el método propuesto se consiguen unos resultados con una buena exactitud.

6.6. Estudio del factor de descontaminación para el método del radio total e isotópico

En el estudio de la proporción de los coeficientes de reparto (apartado 5.4), se comprobó como los únicos emisores alfa estudiados que coprecipitaban en el BaSO_4 eran: americio (3,1%), plutonio (16,0%) y torio (50,8%). Por tanto, para estudiar los factores de descontaminación del método del radio total e isotópico, se ensayaron estos tres emisores alfa, prescindiendo del uranio y polonio. En la tabla 6.4 se presentan los

factores de descontaminación para los trazadores de ^{241}Am , ^{230}Th y ^{239}Pu utilizados (véase anejo 11). Se observa como el precipitado de BaSO_4 final no tiene presencia de ninguno de los tres emisores alfa estudiados, ya que todos los porcentajes de separación fueron superiores al 99,2%.

Tabla 6.4

Factores de descontaminación del americio, torio y plutonio en el precipitado de sulfato de bario.

Referencia	Actividad de la disolución de referencia (Bq)	Actividad del precipitado de BaSO_4 (Bq)	Separación (%)	Factor de descontaminación
^{241}Am	43,4 ± 2,2	0,052 ± 0,006	> 99,9	8,35·10 ²
		0,042 ± 0,006	> 99,9	1,03·10 ³
^{230}Th	58,6 ± 3,0	0,054 ± 0,006	> 99,9	1,08·10 ³
		0,095 ± 0,007	> 99,8	6,17·10 ²
^{239}Pu	74,8 ± 4,0	0,557 ± 0,017	> 99,2	1,34·10 ²
		0,505 ± 0,016	> 99,3	1,48·10 ²

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

6.7. Conclusiones y método propuesto para el radio total e isotópico

En este capítulo se ha puesto a punto un método para la determinación del radio total e isotópico (figura 6.4). El método consiste en disolver el precipitado de BaSO_4 obtenido en el método de coprecipitación de alfa total mediante una disolución de AEDT en medio fuertemente amoniacal. Una vez disuelto se realiza una reprecipitación del BaSO_4 ajustando el pH de la disolución a 5 con $\text{CH}_3\text{-COOH}$.

En primer lugar se estableció que la mejor manera para determinar el factor de autoabsorción era con una curva preparada con NaNO_3 y ^{241}Am . La razón de no utilizar el ^{226}Ra fue por el error que se cometería por el crecimiento y el anómalo equilibrio de sus descendientes. El empleo de nitrato en vez de sulfato se debe a que con el NaNO_3 se obtienen unas fuentes de calibración perfectamente homogéneas al fundirse el NaNO_3 en su preparación.

Otra variable estudiada fue el factor de crecimiento para el ^{226}Ra , que se determinó teóricamente a partir de las ecuaciones de Bateman y experimentalmente mediante la

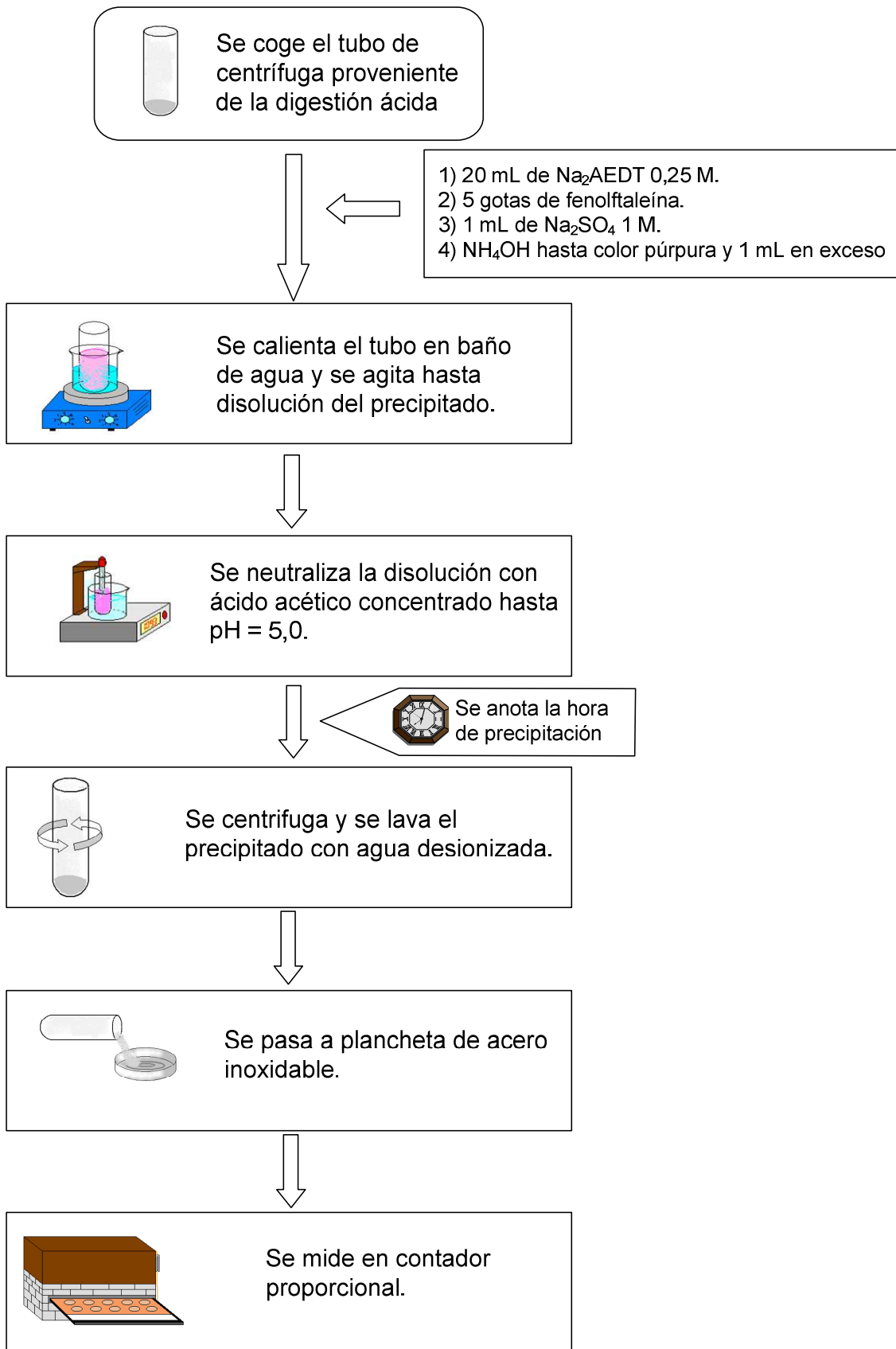


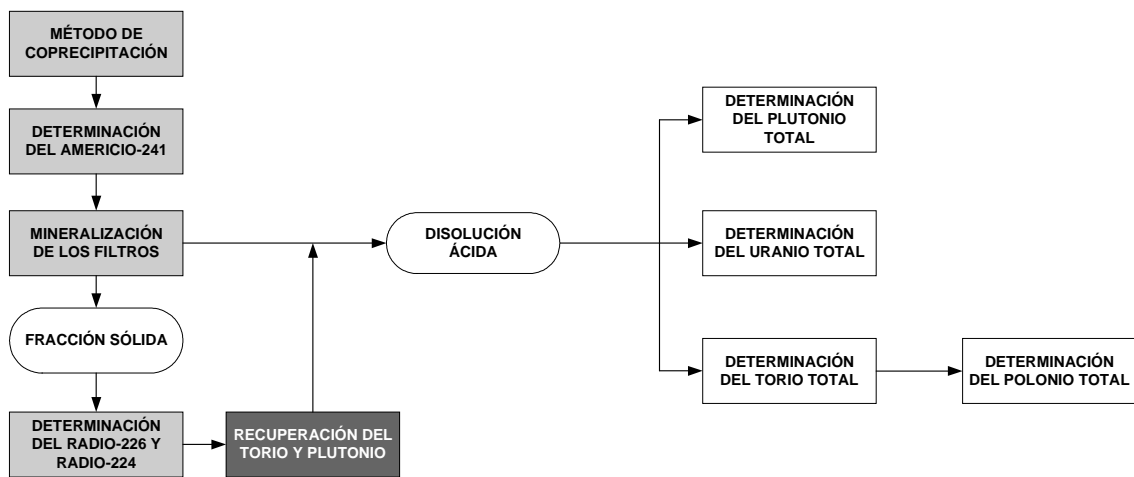
Figura 6.4. Esquema del método para la determinación del radio total e isotópico.

medida de la evolución del recuento de unas fuentes de calibración en un contador proporcional. Las fuentes de calibración fueron medidas en un contador proporcional en los laboratorios del CIEMAT y del CEDEX. Este estudio permitió concluir que la forma idónea para determinar el factor de crecimiento era a partir de las ecuaciones de Bateman ya que dicho factor de crecimiento está íntimamente relacionado con la concentración de ^{222}Rn en el aire. A partir de estas ecuaciones, es posible determinar tanto el radio total como el radio isotópico debido al diferente período de semidesintegración del ^{226}Ra y ^{224}Ra .

En el estudio del rendimiento del proceso se pudo comprobar que la recuperación del radio era del 98,7%. Dicha recuperación se determinó empleando BaSO_4 como trazador estable del proceso.

Una propiedad muy importante del método propuesto es que demuestra una selectividad elevada para el ^{241}Am , ^{230}Th y ^{239}Pu . Los restantes emisores alfa en estudio, polonio y uranio, no fueron incluidos en esta experimentación al no estar coprecipitados en el BaSO_4 obtenido en el método de coprecipitación de alfa total.

**7. PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACIÓN DEL TORIO
Y DEL PLUTONIO EN EL MÉTODO DEL RADIO TOTAL**



A Etapa desarrollada en el presente capítulo.

B Etapa desarrollada en capítulos anteriores.

7.1. Introducción

En el capítulo anterior, dedicado a la puesta a punto del método del radio total, se comprobó como en el precipitado de BaSO_4 , con el que se inicia el método radioquímico del radio total, están coprecipitados el americio (3,1%), plutonio (16%) y torio (50,8%). Por otra parte, en dicho método, se obtenían dos fracciones acuosas cuya composición era $\text{CH}_3\text{-COOH}$, NH_4OH , Na_2AEDT y Na_2SO_4 y que provenían de la centrifugación del BaSO_4 en las dos reprecipitaciones realizadas durante el método radioquímico. Las dos fracciones se juntaron en una, encontrándose disueltos los tres elementos que estaban coprecipitados en el BaSO_4 . A partir de esta disolución, es desde donde se va a partir para recuperar el torio y el plutonio, para poderlo transferir a la fracción ácida obtenida una vez disueltos los filtros del método de coprecipitación.

Desde el punto de vista químico, se plantea el problema de que el plutonio y el torio están formando complejos muy estables con el AEDT. Por tanto, será necesario encontrar un método que permita separar ambos elementos del complejo del que se encuentran formando parte. Para poder solventar el problema, se optó por el empleo del hidróxido de hierro para arrastrar el torio y plutonio, por el elevado rendimiento de separación de éste para los emisores alfa [89-91].

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos en los diferentes ensayos realizados para recuperar el torio y plutonio de la disolución proveniente del método del radio total. No se ha realizado ningún ensayo con el americio, ya que una vez determinada su actividad por espectrometría gamma (Capítulo 4), pasa a considerarse como interferente y no es necesaria su posterior recuperación.

7.2. Métodos radioquímicos ensayados

El método más ampliamente utilizado para preconcentrar los emisores alfa, es el de la formación del hidróxido de hierro [28], siendo aplicado, principalmente, a muestras acuosas o débilmente aciduladas. En el caso en estudio, tal y como ha sido comentado en el apartado anterior, el medio en que se encuentran el torio y el plutonio es muy complejo. Por un lado, la disolución tiene una concentración elevada de $\text{CH}_3\text{-COOH}$,

NH_4OH y Na_2SO_4 , y además están acomplejados con AEDT. Por todo ello, se ha realizado un estudio sistemático, con varios métodos en los que se variaron diferentes factores influyentes en la recuperación del plutonio y torio. En total se ensayaron siete métodos. En la tabla 7.1 se muestra en la primera columna el método utilizado para la recuperación del torio y plutonio, y en la segunda, los diferentes factores que han sido variados para estudiar su influencia.

Tabla 7.1

Esquema con las variaciones de los diferentes métodos utilizados en el estudio de la recuperación del torio y el plutonio.

Método general	Variación realizada
a. 40 mL de AEDTNa_2 0,25 M b. 1 mL de trazador.	En el método 1 se diluyó a 250 mL.
c. 1 ml de portador de hierro.	En el método 2 se utilizó portador de circonio en lugar del de hierro.
↓	
d. Se adiciona NaOH 6 M hasta turbidez.	En los métodos 6 y 7 se controló el pH de la disolución entre 12,5 y 12,6.
↓	
e. Se agita la disolución durante una hora.	En los métodos 5 y 7 se realiza la precipitación del hidróxido de hierro en caliente ($\sim 50^\circ\text{C}$).
↓	
f. Se centrifuga. g. Se disuelve con HNO_3 conc. h. Se pasa a la plancheta. i. Se hace el recuento alfa.	En los métodos 3, 5, 6 y 7 se deja reposar el precipitado durante un mínimo de 2 horas.

Los factores que han sido variados para el estudio de su influencia han sido los siguientes:

- *Dilución:* se realizó una dilución de la disolución de partida a 250 mL con agua desionizada, en vez de utilizar los 40 mL obtenidos en el método de la recuperación del radio total.
- *Portador:* se utilizó portador de circonio en vez del portador de hierro.

- *Tiempo de reposo*: se aumentó el tiempo de reposo tras la precipitación, a un mínimo de 2 horas, en vez de realizar la filtración inmediatamente tras la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- *Doble precipitación*: se realizó la precipitación en dos fracciones, utilizando 0,5 mL en cada una de ellas, en lugar de 1 mL en una única etapa.
- *Temperatura*: se realizó la precipitación a 60°C en vez de a temperatura ambiente.
- *pH*: se realizó el método con ajuste del pH entre 12,5 y 12,6, en vez de realizarse en medio NaOH 6 M. El pH seleccionado es aquel al que se recuperaría la mayor cantidad de torio y plutonio del complejo que forman con el AEDT [84].

En la tabla 7.2 se presentan los diferentes métodos y las variaciones realizadas sobre los posibles factores influyentes. Todos los ensayos fueron realizados por duplicado y, para poder ver los rendimientos obtenidos, se utilizaron trazadores de ^{230}Th y ^{239}Pu .

Tabla 7.2

Cuadro resumen de los factores estudiados en cada uno de los métodos.

Factor	Método						
	1	2	3	4	5	6	7
Dilución							
Portador							
Tiempo de reposo							
Doble precipitación							
Temperatura							
pH							

En la tabla 7.3 se presentan los resultados obtenidos para la recuperación del torio y plutonio con los 7 métodos ensayados. En dicha tabla, se detalla para cada uno de los ensayos la actividad individual obtenida para cada duplicado, junto con su recuperación, la media de esta recuperación y una media ponderada del proceso. La media ponderada del proceso se realizó con las proporciones de los isótopos en el precipitado de BaSO_4 , determinadas en el apartado 5.4 "Coeficientes de reparto". Las proporciones utilizadas fueron del 16,0% para el plutonio y 50,8% para el torio.

Tabla 7.3

Resultados obtenidos en los 7 métodos ensayados para la recuperación del torio y del plutonio.

Método	Trazador	Actividad trazador (Bq)	cpm	Peso (g)	Actividad (Bq)	Recup. (%)	Recup. media (%)	Media ponderada (%)
1	²³⁹ Pu	9,0 ± 0,3	39,3	0,0083	3,47 ± 0,17	38,6	37,0	56,8
			34,4	0,0143	3,18 ± 0,16	35,4		
	²³⁰ Th	6,6 ± 0,2	48,7	0,010	4,48 ± 0,22	68,2	63,7	
			40,2	0,0153	3,90 ± 0,19	59,3		
2	²³⁹ Pu	9,0 ± 0,3	59,3	0,0434	6,93 ± 0,35	77,2	73,3	68,0
			44,7	0,0653	6,23 ± 0,31	69,4		
	²³⁰ Th	6,6 ± 0,2	31,6	0,0606	4,65 ± 0,23	70,7	66,2	
			25,5	0,069	4,05 ± 0,20	61,6		
3	²³⁹ Pu	9,4 ± 0,3	48,47	0,0235	4,83 ± 0,24	51,4	51,4	69,3
			50,87	0,0177	4,84 ± 0,24	51,5		
	²³⁰ Th	6,4 ± 0,2	46,15	0,021	4,71 ± 0,24	73,1	75,5	
			49,93	0,0194	5,03 ± 0,25	77,9		
4	²³⁹ Pu	37,4 ± 1,9	163,1	0,027	16,72 ± 0,84	44,7	45,2	57,2
			164,9	0,0282	17,06 ± 0,85	45,6		
	²³⁰ Th	29,3 ± 1,5	141,1	0,033	16,08 ± 0,80	54,9	61,4	
			183,8	0,0273	19,89 ± 0,99	67,9		
5	²³⁹ Pu	9,4 ± 0,3	55,32	0,0169	5,23 ± 0,26	55,6	55,5	80,6
			56,95	0,0127	5,20 ± 0,26	55,4		
	²³⁰ Th	6,4 ± 0,2	67,35	0,0104	6,24 ± 0,31	96,8	89,3	
			52,49	0,0193	5,28 ± 0,26	81,9		
6	²³⁹ Pu	9,4 ± 0,3	42,79	0,0243	4,29 ± 0,21	45,5	43,2	53,6
			37,76	0,0267	3,86 ± 0,19	40,9		
	²³⁰ Th	6,6 ± 0,2	33,5	0,0262	3,59 ± 0,18	54,4	57,2	
			37,57	0,0244	3,96 ± 0,20	60,0		
7	²³⁹ Pu	9,4 ± 0,3	64,92	0,0206	6,32 ± 0,32	67,0	66,0	76,4
			65,81	0,015	6,12 ± 0,31	64,9		
	²³⁰ Th	6,6 ± 0,2	51,83	0,0216	5,32 ± 0,27	80,7	80,1	
			50,00	0,0239	5,25 ± 0,26	79,5		

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

El estudio se dividió en dos grupos de métodos (línea gruesa vertical en la tabla 7.2). Por una parte, se realizaron los métodos 1, 2, 3 y 4 en los que se varió únicamente un factor. En el caso del método 1 se varió la dilución, en el método 2 el portador, en el método 3 el tiempo de reposo y en el método 4 se realizó una doble precipitación. En los resultados obtenidos para estos cuatro métodos (tabla 7.3), se observó como los mejores resultados para la media ponderada, se obtuvieron para el método 2 (empleo de portador de circonio) y método 3 (estableciendo un tiempo mínimo de reposo de 2 horas tras la precipitación). De estos dos métodos, el que sería más adecuado sería el

método 3 ya que se consigue una mayor recuperación de torio. Dado que el torio es, de los dos radionucleidos en estudio, el que se encuentra coprecipitado en mayor proporción en el BaSO₄, en un 50,8%, frente al plutonio que lo está en un 16,0%, es preferible el empleo del método 3, ya que se obtienen unos resultados más adecuados para el proceso global de recuperación.

Una vez comprobada la eficacia del tiempo de reposo en la precipitación, se variaron dos factores críticos en el proceso de precipitación como son el pH y la temperatura [47]. Para ello, en todos los casos, se empleó un tiempo mínimo de reposo de 2 horas después de la precipitación y además:

- en el método 5 se realizó la precipitación a 60°C;
- en el método 6 se estudió la influencia del ajuste de pH a 12,5 o el empleo de un medio NaOH 6 M;
- en método 7 se variaron los dos factores (pH y temperatura).

En los resultados obtenidos en estos 3 métodos se observa como el método más idóneo es el **método 5**, esto es, realizando la precipitación en caliente y con un tiempo de reposo de 2 horas tras la formación del precipitado. Este método será el seleccionado para la recuperación del torio y plutonio de la disolución resultante del método del radio total.

7.3. Cálculo del rendimiento químico del torio con el método propuesto

En este apartado se determina el factor para el cálculo del rendimiento químico del torio. Debido a que el estudio descrito en el apartado anterior se realizó por duplicado, se consideró necesario el realizar el método seleccionado para la recuperación del torio y el plutonio con 10 muestras para disponer de los resultados necesarios con el fin de poder determinar la media e incertidumbre.

En esta experiencia se utilizó como trazador el ²³⁴Th realizándose su medida por espectrometría gamma. Los fotopicos utilizados fueron los de 63,3 keV y 92,59 keV cuyas intensidades de emisión son 4,0% y 5,4%, respectivamente. Los rendimientos del proceso fueron determinados comparando las áreas obtenidas frente a las de una

disolución considerada como disolución inicial de referencia. Con tal fin, se prepararon dos disoluciones que contenían el trazador de ^{234}Th y la misma composición de las muestras preparadas. Se preparó una primera disolución cuya composición estaba formada por 40 mL de Na_2AEDT 0,25 M, 1 mL de Na_2SO_4 1 M, 1 mL de $\text{CH}_3\text{-COOH}$ concentrado, 3 mL de NH_4OH concentrado, 1 mL de portador de hierro ($5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) y 7,5 mL de NaOH 6 M, que corresponden a las cantidades utilizadas en el método del radio total y al NaOH y portador de hierro utilizado para precipitar el $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La segunda disolución preparada, tenía una composición constituida por 2 mL de HCl concentrado y 1 mL portador de hierro ($5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), y diluida a 25 mL con agua desionizada.

Para poder determinar el rendimiento del proceso, se realizó el siguiente método:

1. Se toman 40 mL de Na_2AEDT 0,25 M.
2. Se adiciona 1 mL de portador de hierro ($5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$).
3. Se adiciona 1 mL de trazador de ^{234}Th .
4. Se adiciona NaOH 6 M hasta turbidez y 1,5 mL en exceso.
5. Se agita en caliente ($\sim 60^\circ\text{C}$) durante 1 hora.
6. Se deja en reposo durante un mínimo 2 horas.
7. Se centrifuga y se toman 25 mL del líquido (**disolución 1**).
8. Se disuelve en precipitado con HCl concentrado y se diluye a 25 mL con agua desionizada (**disolución 2**).

El rendimiento de cada alícuota se determinó con la expresión:

$$R = \frac{A_m}{A_p} \quad (7.1)$$

donde

R es la recuperación del ^{234}Th ;

A_m es el área del fotopico de ^{234}Th para cada una de las muestras preparadas con el método descrito anteriormente,

A_p es el área del fotopico de ^{234}Th para las disoluciones de referencia que fueron preparadas con la misma composición que las disoluciones 1 y 2 obtenidas en el método.

En la tabla 7.4 se presentan las cuentas de las áreas correspondientes a los fotopicos de 63,3 keV y 92,59 keV, junto con las recuperaciones del ^{234}Th para las dos alícuotas. Se observa como los rendimientos obtenidos en los dos fotopicos tanto para la disolución 1 como para la 2, son estadísticamente iguales. Por ello, se realizó la media con los 20 valores de cada disolución obteniéndose $1,10 \pm 0,57$ % de ^{234}Th en la fracción remanente y $91,9 \pm 1,4$ % de recuperación de ^{234}Th en el precipitado de hidróxido de hierro una vez disuelto con HCl. La recuperación obtenida para el torio, realizando este proceso es similar a la obtenida en el apartado anterior (tabla 7.2).

Tabla 7.4
Rendimientos químicos de la recuperación del ^{234}Th .

Alícuota	Referencia	Fotopico 1		Fotopico 2	
		Area Neta	Recuperación (%)	Area Neta	Recuperación (%)
1	<i>Patrón¹</i>	19351 ± 139		23083 ± 152	
	1	180 ± 13	0,93 ± 0,07	207 ± 14	0,89 ± 0,06
	2	319 ± 18	1,65 ± 0,09	340 ± 18	1,47 ± 0,08
	3	275 ± 17	1,42 ± 0,09	379 ± 19	1,64 ± 0,08
	4	325 ± 18	1,68 ± 0,09	387 ± 20	1,68 ± 0,09
	5	272 ± 16	1,41 ± 0,09	297 ± 17	1,29 ± 0,08
	6	228 ± 15	1,18 ± 0,08	229 ± 15	0,99 ± 0,07
	7	114 ± 11	0,59 ± 0,06	118 ± 11	0,51 ± 0,05
	8	119 ± 11	0,62 ± 0,06	147 ± 12	0,64 ± 0,05
	9	143 ± 12	0,74 ± 0,06	216 ± 15	0,94 ± 0,06
	10	193 ± 14	1,00 ± 0,07	165 ± 13	0,72 ± 0,06
2	<i>Patrón²</i>	19292 ± 139		23102 ± 152	
	1	17693 ± 133	91,71 ± 0,91	21793 ± 148	94,3 ± 1,1
	2	17234 ± 131	89,33 ± 0,85	21167 ± 145	91,6 ± 1,1
	3	17886 ± 134	92,71 ± 0,88	21759 ± 148	94,2 ± 1,1
	4	17287 ± 131	89,61 ± 0,85	20966 ± 145	90,8 ± 1,1
	5	17828 ± 134	92,41 ± 0,87	21789 ± 148	94,3 ± 1,1
	6	17718 ± 133	91,84 ± 0,88	20801 ± 144	90,0 ± 1,0
	7	17625 ± 133	91,36 ± 0,87	21271 ± 146	92,1 ± 1,1
	8	17908 ± 134	92,83 ± 0,88	21603 ± 147	93,5 ± 1,1
	9	17582 ± 133	91,14 ± 0,87	21174 ± 146	91,7 ± 1,1
	10	17659 ± 133	91,54 ± 0,87	21089 ± 145	91,3 ± 1,1

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

¹ Corresponde a la disolución de referencia para la disolución de referencia 1, cuya composición era Na₂AEDT, Na₂SO₄, CH₃-COOH, NH₄OH, portador de Fe³⁺ y NaOH.

² Corresponde a la disolución de referencia 2 cuya composición era portador de Fe³⁺ y HCl.

Como ha sido descrito anteriormente, el método para separar el precipitado de Fe(OH)₃, que contiene al torio de la disolución, es mediante centrifugación. Este proceso de separación tiene el inconveniente de que consume mucho tiempo, debido a

los lavados que es necesario realizar, y al propio proceso de centrifugación. Asimismo, la centrífuga utilizada habitualmente en los laboratorios para 50 mL, tiene 4 posiciones, por lo que el proceso queda limitado a 4 muestras, aumentando el tiempo en caso de necesitar separar más de 4 muestras. Por ello, se ha decidido considerar una segunda opción, consistente en la filtración del precipitado en un filtro de nitrato de celulosa de 0,45 μm de tamaño de poro, y la lixiviación del precipitado con ácido clorhídrico concentrado. En la figura 7.1 se presenta un diagrama del proceso descrito. En la tabla 7.5 se presentan los resultados y los rendimientos de las diferentes etapas de este proceso. El proceso se realizó con 5 muestras trazadas con 0,5 mL de ^{234}Th con una actividad total de $(2,45 \pm 0,09) \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{mL}^{-1}$. Como se muestra en la figura 7.1, para cada una de las muestras, se han realizado cuatro medidas:

- **P:** consistente en el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ una vez filtrado, de cuya medida se puede deducir si todo el torio ha sido recogido por el $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- **FIL:** corresponde al filtrado obtenido, de forma que se puede conocer si el proceso ha sido cuantificado en la etapa de precipitación.
- **PD:** consistente en la disolución clorhídrica obtenida en el proceso de lixiviación, en la que se encontraría el torio disuelto.
- **FP:** correspondiente al filtro lixiviado, mediante cuya medida se pueden conocer las pérdidas sufridas en el proceso de lixiviación.

Debido a que la actividad de las muestras se ha determinado mediante la técnica de medida de espectrometría gamma, es necesario calibrar el equipo con las geometrías de medida correctas. La calibración por ello, precisa la realización de geometrías de medida equivalentes a las muestras analizadas. Por tanto, se prepararon dos geometrías, una consistente en un filtro con las mismas dimensiones que en el que se depositó el filtro, que se utilizaron en la calibración del equipo para la medida de las muestras P y FP. Asimismo se preparó otra geometría con una disolución acuosa, que se utilizó para calibrar el sistema para la medida de las muestras FIL y PD.

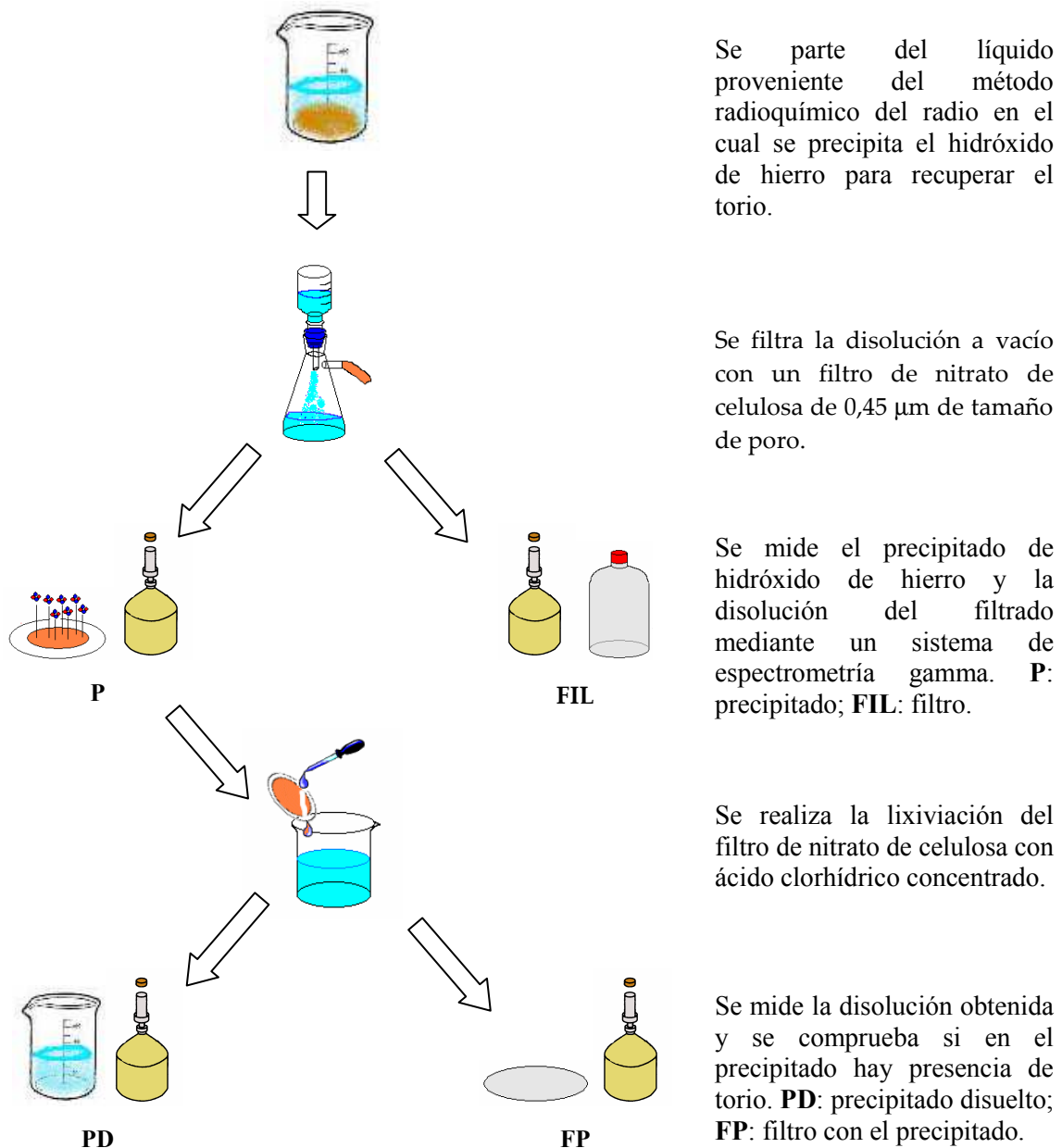


Figura 7.1. Esquema del proceso de filtración del hidróxido de hierro.

En la tabla 7.5 se recogen los resultados obtenidos para las diferentes etapas del proceso realizado, indicándose para cada muestra la referencia utilizada en el proceso, la geometría de medida (25 correspondiente a un frasco de 70 mL con 25 mL y P a un filtro de las mismas dimensiones que el utilizado), la actividad obtenida y el rendimiento del proceso en tanto por ciento.

Tabla 7.5

Resultados obtenidos en la recuperación del torio mediante filtración del precipitado de hidróxido de hierro.

Referencia ¹	Geometría	Actividad (Bq)	Rendimiento (%)
FIL-1	25	$< 1,74 \cdot 10^1$	0,71
FIL-2	25	$< 1,55 \cdot 10^1$	0,63
FIL-3	25	$1,33 \cdot 10^1 \pm 2,18 \cdot 10^0$	0,54
FIL-4	25	$< 9,48 \cdot 10^0$	0,39
P-1	F ²	$2,57 \cdot 10^3 \pm 1,06 \cdot 10^2$	104,90
P-2	F ²	$2,57 \cdot 10^3 \pm 1,04 \cdot 10^2$	104,90
P-3	F ²	$2,61 \cdot 10^3 \pm 1,10 \cdot 10^2$	106,53
P-4	F ²	$2,64 \cdot 10^3 \pm 1,07 \cdot 10^2$	107,76
FP-1	F ²	$9,79 \cdot 10^1 \pm 7,12 \cdot 10^0$	4,00
FP-2	F ²	$9,76 \cdot 10^1 \pm 6,86 \cdot 10^0$	3,98
FP-3	F ²	$9,90 \cdot 10^1 \pm 7,78 \cdot 10^0$	4,04
FP-4	F ²	$9,85 \cdot 10^1 \pm 8,72 \cdot 10^0$	4,02
PD-1	25	$2,29 \cdot 10^3 \pm 9,99 \cdot 10^1$	93,33
PD-2	25	$2,25 \cdot 10^3 \pm 9,39 \cdot 10^1$	91,91
PD-3	25	$2,31 \cdot 10^3 \pm 1,06 \cdot 10^2$	94,35
PD-4	25	$2,33 \cdot 10^3 \pm 9,89 \cdot 10^1$	94,96

La incertidumbre está expresada para $k=2$.

¹ **FIL** filtro; **P**: precipitado; **FP**: filtro con el precipitado; **PD**: precipitado disuelto.

² Es la geometría de calibración consistente en un filtro con las mismas condiciones geométricas que las muestras.

De los resultados mostrados en la tabla 7.5 se puede deducir:

- Se ha comprobado nuevamente, que todo el torio es recuperado por el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ya que el rendimiento obtenido en el filtrado (fracción FIL de la figura 7.1) es del 0,57 %. Por otra parte, la recuperación de ^{234}Th obtenida en el filtro que contiene el precipitado es de 106,2% (fracción P de la figura 7.1). El valor de recuperación superior al 100% se debe a pequeñas diferencias entre la geometría de calibración y a la de medida de la muestra, que hacen que varíe ligeramente por exceso.
- Una vez realiza la lixiviación se producen pérdidas en el filtro de un 4,0% (fracción FP de la figura 7.1). Sin embargo estas pérdidas tienen poca variación, por lo que pueden corregirse con el empleo de un factor. Asimismo, las pérdidas sufridas son comparables a las que sucedieron con la centrifugación.

- Los rendimientos finales (proceso PD de la figura 7.1) son del 91,2%, equivalentes a las obtenidas en el apartado 7.3. Por tanto, se pueden utilizar la separación del precipitado utilizando la centrifugación o bien la filtración. La diferencia entre ambos procesos sería el consumo de tiempo, siendo inferior en el caso de la filtración.

7.4. Cálculo del rendimiento químico del plutonio con el método propuesto

Al igual que en el caso del torio, se ha realizado 10 veces el método de recuperación de torio y plutonio, utilizando un trazador de ^{239}Pu . El factor para el cálculo del rendimiento químico del plutonio se determinó midiendo las emisiones alfa una vez separado y disuelto con HNO_3 el hidróxido de hierro del proceso seleccionado en el apartado 7.2. No se midió la fracción correspondiente a la disolución de partida, ya que generaría mucho residuo en la plancheta que produciría mucha autoabsorción, además de poderse atacar el acero inoxidable del que está constituida la plancheta. Por tanto, el método seguido fue el siguiente:

1. Se toman 40 mL de AEDTNa_2 0,25 M.
2. Se adiciona 1 mL de portador de hierro ($5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$).
3. Se adiciona 1 mL de trazador de ^{239}Pu .
4. Se adiciona NaOH 6 M hasta turbidez y 1,5 mL en exceso.
5. Se agita en caliente ($\sim 60^\circ\text{C}$) durante 1 hora.
6. Se deja en reposo durante un mínimo de 2 horas.
7. Se centrifuga y se desecha el líquido sobrenadante.
8. Se disuelve en precipitado con HNO_3 concentrado y se pasa a una plancheta previamente tarada.
9. Se evapora hasta sequedad la disolución sobre una placa calefactora.
10. Se calcina a 7 cm durante un minuto y medio.

En el caso de la determinación del rendimiento químico del plutonio, se ha separado el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mediante centrifugación, ya que en el caso de la lixiviación ácida del filtro, la

disolución clorhídrica obtenida atacaría la plancheta. En el caso de la centrifugación, la disolución del precipitado se realizó con HNO₃ concentrado, y posteriormente la disolución obtenida fue evaporada a sequedad en plancheta de acero inoxidable. Al tener una estructura esponjosa el residuo final obtenido en la plancheta, ésta no fue calcinada a 3 cm como es habitual. Asimismo, debido a que el residuo que resultó en la plancheta fue elevado, fue necesario realizar un factor de pérdida de eficiencia experimental. Este factor fue determinado siguiendo el mismo proceso pero sin trazador de ²³⁹Pu. El trazador fue adicionado en el momento en que se disolvió el precipitado de Fe(OH)₃ para evitar pérdidas. Para calcular el factor de pérdida de eficiencia se dividieron las emisiones de la muestra de ²³⁹Pu preparada con el precipitado de Fe(OH)₃ disuelto en HNO₃, entre las de una muestra de ²³⁹Pu con espesor cero. El factor determinado fue utilizado para el cálculo de la actividad de las muestras. En la tabla 7.6 se presentan los valores obtenidos, resultando $0,715 \pm 0,072$ el factor de autoabsorción.

Tabla 7.6
Factor de pérdida de eficiencia para el plutonio.

Referencia	cpm	Actividad (Bq)	Actividad media (Bq)	Factor
Pu-1 ¹	291,7	21,1 ± 1,1	20,6 ± 1,5	0,715 ± 0,072
Pu-2 ¹	300,8	20,2 ± 1,0		
Pu-3 ²	224,2	15,5 ± 0,8	14,7 ± 1,0	
Pu-4 ²	191,0	14,0 ± 0,7		

¹ Muestras de ²³⁹Pu con espesor másico 0.

² Muestras de ²³⁹Pu con Fe(OH)₃.

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

En la tabla 7.7 se presentan los resultados obtenidos del factor para el cálculo del rendimiento químico en 10 muestras de ²³⁹Pu. Se observa como el rendimiento medio es de $63,3 \pm 6,4$ %. En este caso la recuperación ha sido superior a la obtenida en el estudio de los diferentes métodos (tabla 7.2), al realizarse el cálculo de la actividad con el factor de autoabsorción para el plutonio y no utilizando el factor de autoabsorción del ²⁴¹Am.

Tabla 7.7
Factores para el cálculo del rendimiento químico del plutonio.

Referencia	Peso (mg)	cpm	Actividad (Bq)			Recuperación (%)		
N1	12,0	119,2	12,3	±	0,6	59,4	±	5,1
N2	11,2	136,2	13,5	±	0,7	65,2	±	5,6
N3	10,9	121,0	12,3	±	0,6	59,9	±	5,2
N4	12,2	136,4	13,8	±	0,7	66,9	±	5,8
N5	11,4	109,4	11,2	±	0,6	54,5	±	4,7
N6	12,4	126,4	12,2	±	0,6	59,1	±	5,1
N7	12,2	157,1	14,7	±	0,7	71,4	±	6,2
N8	12,1	115,2	11,8	±	0,6	57,4	±	5,0
N9	10,5	139,9	14,3	±	0,7	69,2	±	6,0
N10	11,9	152,5	15,1	±	0,8	73,0	±	6,3
			<i>Media</i>			63,3	±	6,4

Las incertidumbres están expresadas para $k=1$.

7.5. Determinación del rendimiento químico del plutonio y del torio con los métodos propuestos

El método final para la recuperación del torio y del plutonio de la disolución proveniente del método del radio total, se detalla en el anejo 5. En la figura 7.2 se presenta un esquema de dicho proceso.

En la figura 7.3, se presenta un esquema de la recuperación para el torio y plutonio en las diferentes etapas del método para la determinación de los principales emisores alfa. Como se puede observar, una vez realizada la digestión ácida, se obtiene el precipitado de BaSO_4 en el que está coprecipitado el torio en un $(50,8 \pm 3,0)\%$ y el plutonio en un $(16,0 \pm 2,4)\%$. A continuación se realiza el método del radio total obteniéndose una disolución que contiene a ambos elementos. En esta disolución se realiza el procedimiento para la recuperación del torio y plutonio descrito en este capítulo, obteniéndose unos valores de $(93,6 \pm 9,4)\%$ y $(63,3 \pm 6,4)\%$. A partir de estos valores de recuperación, se puede determinar que del torio y plutonio coprecipitados, se recupera un $(47,5 \pm 3,0)\%$ y un $(10,1 \pm 1,8)\%$, respectivamente. Si a esta proporción recuperada, le sumamos la que se obtuvo en la disolución ácida proveniente de la digestión de los filtros del método de coprecipitación, esto es, $(49,2 \pm 3,0)\%$ de torio y $(84,0 \pm 4,0)\%$ de plutonio, se obtienen los siguientes valores finales:

- **$(96,7 \pm 21,2)\%$ para el torio.**
- **$(94,1 \pm 21,4)\%$ para el plutonio.**

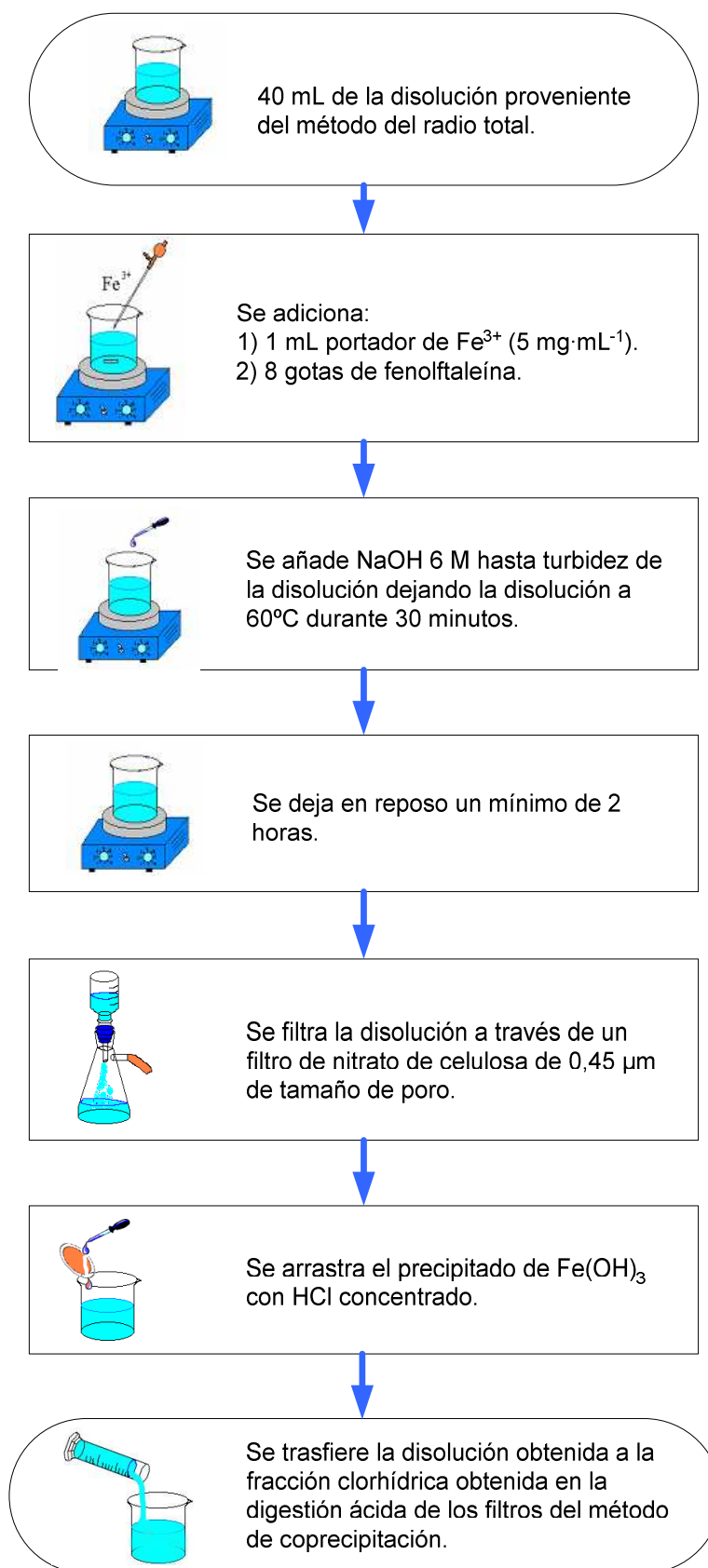


Figura 7.2. Esquema del método para la recuperación del torio y plutonio de la disolución obtenida en el método del radio total.

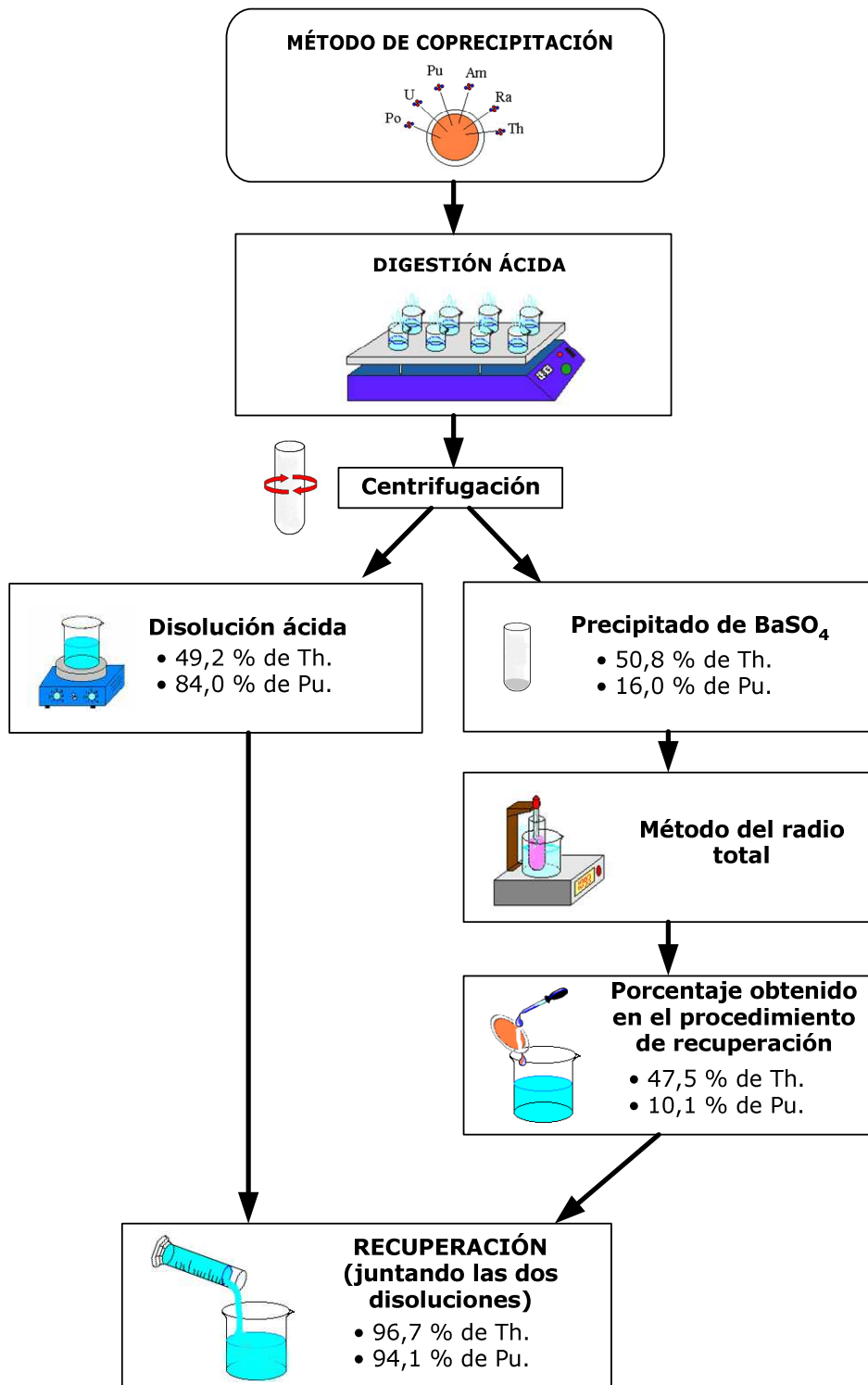
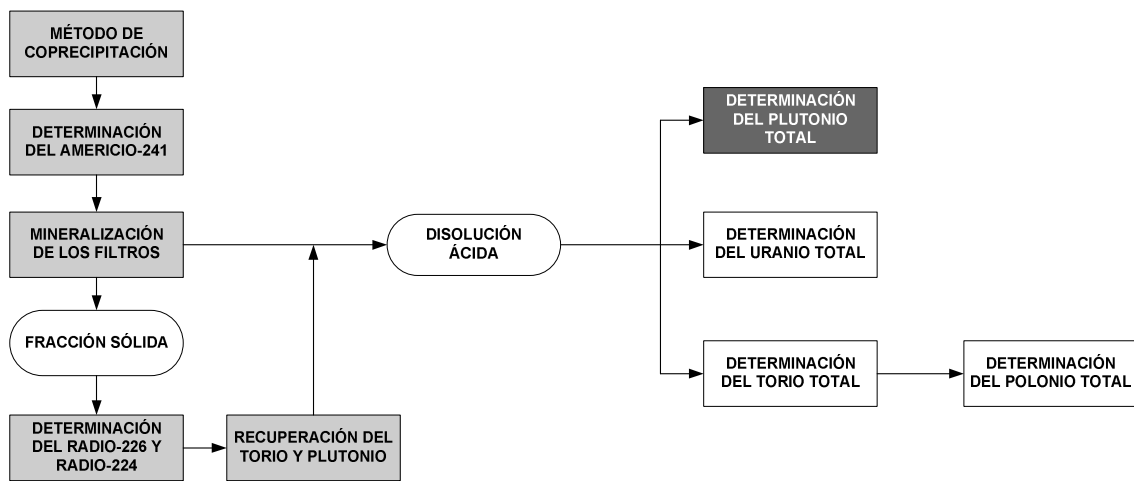


Figura 7.3. Esquema de la recuperación obtenida para el torio y plutonio en las diferentes etapas del método para la determinación de los principales emisores alfa.

**8. PROCEDIMIENTO RADIOQUÍMICO PARA LA
DETERMINACIÓN DEL PLUTONIO TOTAL**



A Etapa desarrollada en el presente capítulo.

B Etapa desarrollada en capítulos anteriores.

8.1. Introducción

La presencia del plutonio en el medioambiente como contaminante, tiene mucho interés debido a que por su período de semidesintegración y el de sus principales isótopos su persistencia en la naturaleza es elevada. Este interés se incrementa notablemente debido a la toxicidad de este elemento y a su propiedad de formar aerosoles. La presencia de plutonio en la naturaleza se debe principalmente a actividades relacionadas con la industria nuclear, pruebas atómicas y accidentes acaecidos en instalaciones nucleares [92]. Los principales isótopos estudiados del plutonio son el ^{238}Pu , ^{240}Pu y ^{239}Pu , todos ellos emisores alfa y el ^{241}Pu emisor beta [93]. La importancia de este último es debida a que, aunque su radiotoxicidad es inferior a la de los demás isótopos del plutonio, tiene un período de semidesintegración de 14,32 años, desintegrándose en ^{241}Am , que es emisor alfa [92].

El riesgo potencial de la presencia del plutonio y su posible incorporación en el ser humano ha aumentado debido al creciente interés en la construcción de nuevos reactores nucleares, plantas de reproceso del combustible gastado y la consiguiente generación de residuos radiactivos,. Por ello, es necesario disponer de metodologías que permitan un análisis rápido y de fácil aplicación a planes de vigilancia radiológica.

Los principales métodos de separación del plutonio son:

a) *Procesos de coprecipitación*

Históricamente fueron los primeros métodos que se emplearon. El plutonio se puede separar de la disolución que lo contiene, mediante coprecipitación, siempre que el anión del precipitado forme una sal insoluble de plutonio. Aunque la concentración de éste no supere el producto de solubilidad, los actínidos de estado de oxidación bajo tienden a precipitar con iones hidróxido, fluoruro, oxalato y fosfato, y los de estados de oxidación alto permanecen en disolución. En medidas ambientales, y más concretamente en el caso de muestras acuosas, los métodos de coprecipitación se utilizan para preconcentrar el plutonio de grandes volúmenes de muestra, existiendo

métodos basados en la preconcentración con hidróxido de hierro [94], fluoruro cálcico [95], oxalato cálcico [96], sulfato de bario [37] y con dióxido de manganeso [97-99].

b) Separaciones por cambio iónico

El plutonio, en cualquiera de sus estados de oxidación, se separa fácilmente de soluciones acuosas diluidas mediante resinas de intercambio iónico. Los medios que se suelen utilizar son [100; 96; 101; 93]:

- Medio clorhídrico: en disoluciones diluidas de HCl, el Pu (IV) y Pu (VI) forman complejos aniónicos que se absorben fácilmente en resinas aniónicas, mientras que el Pu (III) no se absorbe para ninguna concentración de ácido. En este tipo de medio, los elementos transuránicos como americio y curio, se comportan igual que el Pu (III) consiguiéndose unos factores de descontaminación del orden de 10^3 .
- Medio nítrico: este medio es el más ampliamente utilizado para la separación y purificación del plutonio de otros emisores alfa, empleándose resinas tanto aniónicas como catiónicas. En este caso, los factores de separación obtenidos son superiores a 10^3 . Al igual que ocurría en el caso anterior, el plutonio debe estar como Pu (IV) ya que en estado de Pu (III) no es retenido.

c) Métodos de extracción con disolventes

La mayoría de los métodos que utilizan la extracción con disolventes se realizan con el plutonio formando complejos con nitrato, ya que los aniones fuertemente complejantes como sulfatos, fosfatos, fluoruros u oxalatos, no permiten la extracción permaneciendo el plutonio en la fase acuosa. Los extractantes más utilizados son [102]: la metilisobutilkenona (MIBK), fosfato de tributilo (TBP), dibutilcarbitol (DBC), tenoiltrifluoroacetona (TTA), etc.

d) Extracción cromatográfica

La extracción cromatográfica es una combinación entre la extracción líquido-líquido y la técnica de cromatografía. La fase móvil es una disolución acuosa y la fase estacionaria es una disolución orgánica fijada en un soporte inerte. Un ejemplo de esta técnica es el empleo de CMPO (octalfenil-N-N-diisobutilcarbanoilmetilfosfina) disuelta

en fosfato de tributilo y unido al soporte XAD-7. Debido a la complejidad de preparación de este tipo de columnas, existen empresas que las suministran con el nombre comercial de resinas TRU [103-105].

e) Técnica de ICP con acoplamiento de espectrometría de masas

La técnica de ICP-MS permite la determinación del plutonio, aunque el análisis con esta técnica está limitada por los siguientes factores:

- Elevado coste de la adquisición de este tipo de equipos.
- El plutonio está en niveles de concentración de ultratrazas.
- Existen numerosos interferentes.
- Dificultad en el pretratamiento por los diferentes estados de oxidación del plutonio.

Aún teniendo en cuenta las dificultades descritas anteriormente, esta técnica es utilizada en medidas medioambientales para la determinación de relaciones isotópicas del plutonio [106; 105].

8.2. Método radioquímico

El método utilizado para la separación radioquímica del plutonio ha sido el de la extracción líquido-líquido con el 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifluoroacetona (TTA) disuelta en xileno (figura 8.1). Este método permite separar al plutonio presente en una muestra a partir de sus propiedades redox, por lo cual el plutonio en estado de oxidación +4, es extraído con TTA en xileno, con unos rendimientos cuantitativos de una forma rápida y selectiva en presencia de otros emisores alfa.

Este método de separación del plutonio se basa por tanto en los diferentes estados de oxidación del elemento y su ajuste previo. El plutonio se puede encontrar en tres estados de oxidación diferentes: Pu (III), Pu (IV) y Pu (VI). El estado de oxidación tetravalente constituye la valencia más interesante del plutonio en disolución debido a que presenta la máxima tendencia a la complejación [107]. Sin embargo, esta gran estabilidad no impide que esta valencia sea fácilmente reducible al estado trivalente

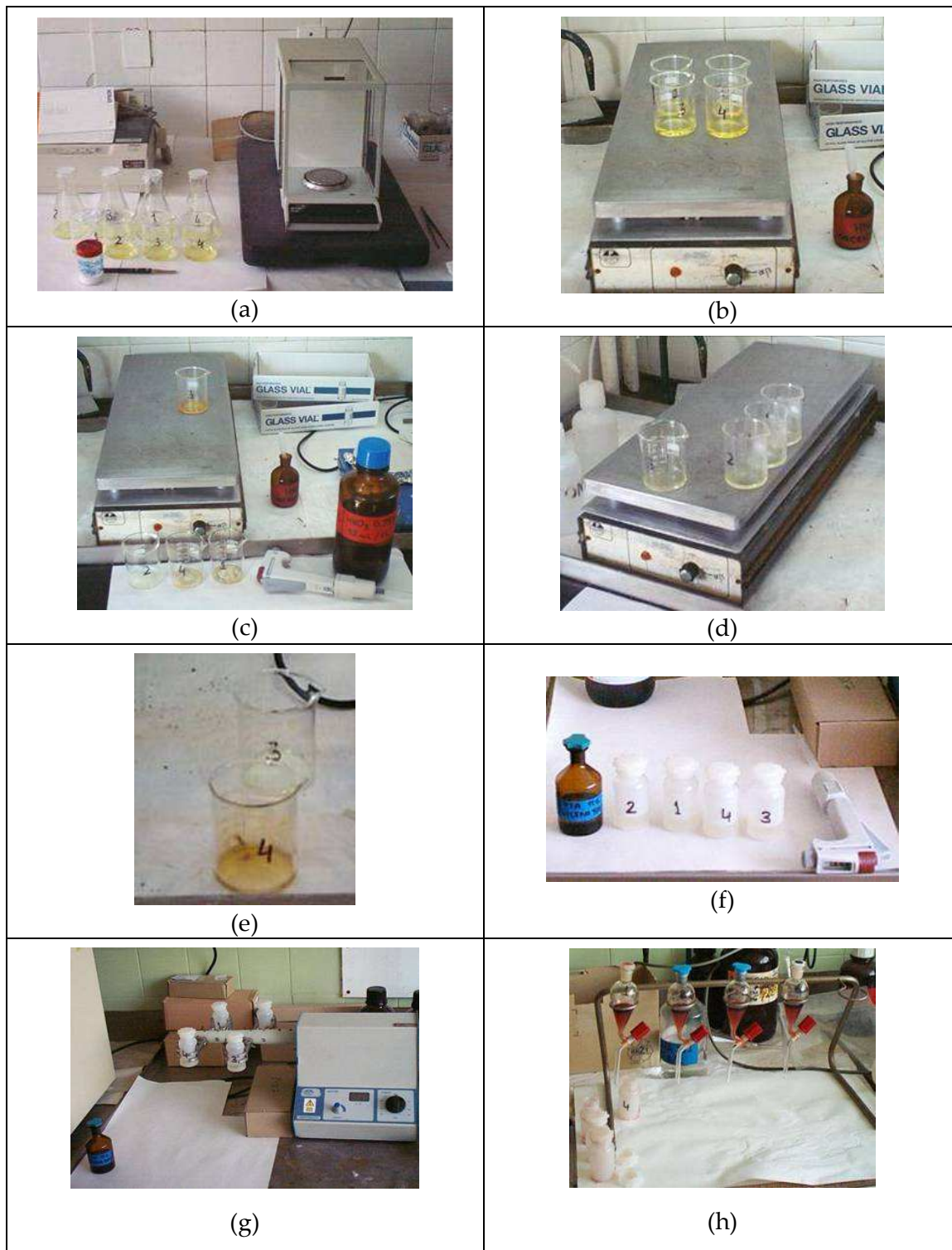


Figura 8.1. *Diferentes pasos del método radioquímico del plutonio total: a) toma de la alícuota y adición del clorhidrato de hidroxilamina, b) evaporación de la disolución, c) evaporación a sequedad, d) disolución del residuo con HNO₃ 0,75 M, e) adición de nitrito sódico, f) adición de 5 mL de TTA en xileno, g) agitación de los frascos durante 30 minutos y h) decantación de la fase acuosa.*

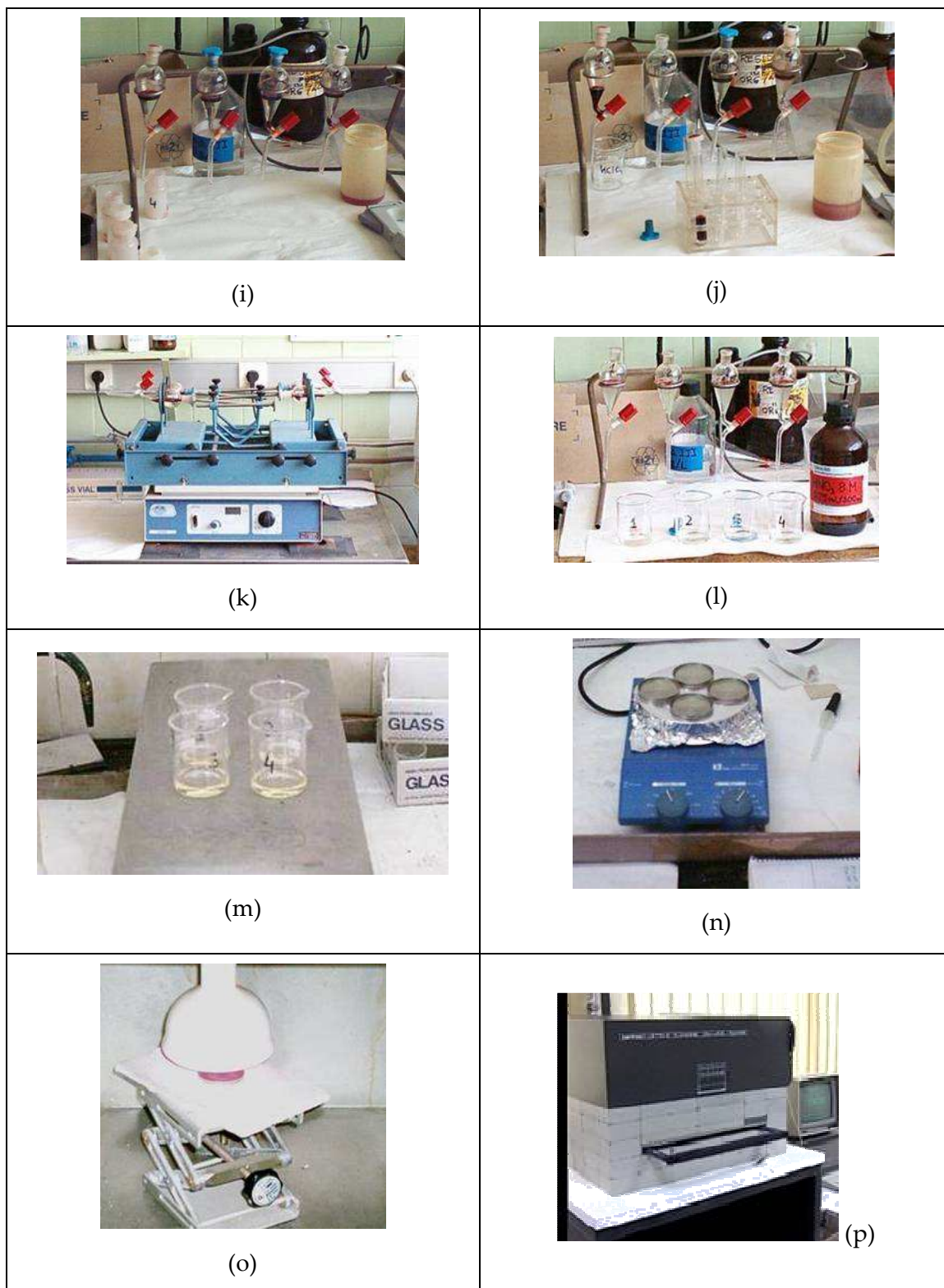


Figura 8.1 (Continuación). Diferentes pasos del método radioquímico del plutonio total: i) lavado de la fase orgánica con HNO_3 0,75 M, j) separación de la fase orgánica, k) reextracción con ácido nítrico 10 M, l) paso de la fase acuosa, m) evaporación de la fase acuosa a pequeño volumen, n) evaporación de la fase acuosa a sequedad en plancheta de acero inoxidable, o) secado de la plancheta en una lámpara de infrarrojo y p) medida de las muestras en un contador proporcional.

por la acción de reductores como el clorhidrato de hidroxilamina [108]. Por otra parte, el plutonio trivalente es fácilmente oxidable a plutonio tetravalente por medio del nitrito de sodio [109].

El método propuesto consiste en la reducción de todos los posibles estados de oxidación en los que se encuentre el plutonio en la disolución clorhídrica a Pu (III), con clorhidrato de hidroxilamina. Si existiera presencia de otros emisores alfa interferentes como es el caso de UO_2^{2+} , Th (IV), Am (III), etc., no se reducirían ya que el clorhidrato de hidroxilamina no tiene suficientemente poder reductor para ellos. Una vez reducidos todos los estados de oxidación del plutonio a Pu (III), se oxida a Pu (IV) con un exceso de NaNO_3 en medio de ácido nítrico 0,75 M, donde se ha disuelto previamente el residuo formado por la evaporación a sequedad del clorhidrato de hidroxilamina.

Una vez transformado todo el plutonio presente en la muestra a Pu (IV), se realiza la extracción con TTA en xileno en una disolución de ácido nítrico 1 M. Tal como se indicó anteriormente es con esa valencia con la que se forma el complejo TTA-plutonio y la concentración de HNO_3 0,75 M, corresponde al medio en que se alcanza el coeficiente de reparto máximo.

La estructura del tenoiltrifluoracetona (TTA) en forma de quelato se presenta en la figura 8.2.

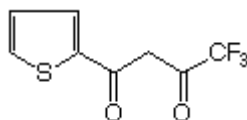
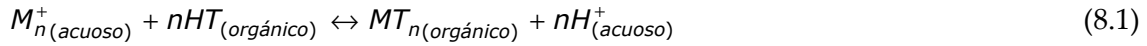


Figura 8.2. Estructura molecular del tenoiltrifluoracetona (TTA).

El TTA es sólido a temperatura ambiente, teniendo un punto de fusión de 42,5-43,2°C, siendo relativamente insoluble en agua, pero fácilmente soluble en un gran número de

disolventes orgánicos como benceno, xileno, tetracloruro de carbono, etc. El TTA forma complejos muy estables con un gran rango de iones metálicos en medio ácido, particularmente en aquellos que tienen una valencia elevada (normalmente +4). La reacción de equilibrio del TTA en medio acuoso es la siguiente:



siendo la constante de equilibrio de un metal en el TTA:

$$K_d = \frac{\{MT_n\}_{f.org} \{H^+\}_{f.ac}^n}{\{M^{n+}\}_{f.ac} \{HT\}_{f.org}^n} \quad (8.2)$$

representándose las concentraciones entre paréntesis. La expresión completa de la constante del equilibrio para el plutonio tetravalente en ácido nítrico sería:

$$C^n = \frac{[PuT_4]_{org} \cdot f_{PuT_4} \cdot [HNO_3]^8 \cdot y^{\pm HNO_3}}{\alpha \cdot [Pu]_{ac} \cdot [NO_3^-]^4 \cdot y^{\pm Pu(NO_3)_4} \cdot [HT]^4 \cdot f_{HT}^4} = K_{Pu} \cdot \frac{f_{PuT_4}}{[HT]^4 f_{HT}^4} \cdot \frac{a_{HNO_3}^4}{\alpha \cdot y^{\pm Pu(NO_3)_4} \cdot [NO_3^-]^4} \quad (8.3)$$

donde las especies entre corchetes representan concentraciones, y representa el coeficiente de actividad en la fase acuosa y f representa la corrección por especies no ionizadas en la fase orgánica. K_{Pu} es el factor de distribución ($[PuT_4]_{org}/[Pu]_{ac}$), α es la fracción de plutonio no acomplejado en la fase acuosa y a_{HNO_3} la concentración del ácido nítrico [1].

La concentración de ácido nítrico es un factor importante y debe estar comprendida entre 0,5 y 1,5 N. A bajas concentraciones, la cantidad de plutonio extraído se reduce considerablemente debido a que se hidroliza formando polímeros que no se extraerían. Si la concentración es alta, el quelato TTA-plutonio no es estable ya que se formaría un complejo del nítrico con del Pu^{4+} [110].

Una vez extraído el Pu (IV) en el TTA en xileno, se pueden realizar varios acondicionamientos en la plancheta de acero inoxidable: i) mediante digestión ácida, ii) mediante evaporación del disolvente y oxidación con HNO_3 concentrado o iii) mediante reextracción. Si se opta por la reextracción, ésta se puede realizar mediante los siguientes procesos:

- a) utilizando ácido nítrico 8-10 N, ya que el Pu (IV) forma un complejo estable con el ácido nítrico a estas concentraciones [107];

- b) utilizando ácido fluorhídrico 0,3 N o ácido oxálico [111];
- c) agentes reductores, ya que estos agentes reductores, reducen el Pu (IV) a Pu (III) cuyo complejo no es estable en la fase acuosa. Los agentes reductores empleados para ello son el clorhidrato de hidroxilamina, clorhidrato de hidracina, cloruro estañoso, cloruro ferroso, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno o sulfamato ferroso. De estos los más utilizados son el clorhidrato de hidroxilamina 0,2 M y el cloruro ferroso 0,02 M en medio nítrico 1 N durante 5 minutos [107; 111].

8.3. Reactivos, materiales y equipos

8.3.1. Reactivos

- a) Portador de hierro, 5 mg·mL⁻¹;
- b) clorhidrato de hidroxilamina;
- c) ácido nítrico 0,75 M, 8 M, 10 M y concentrado;
- d) nitrito sódico;
- e) tenoiltrifluoroacetona (TTA);
- f) xileno.

8.3.2. Materiales

- a) Placa calefactora;
- b) lámpara de infrarrojos;
- c) planchetas de acero inoxidable de geometría beta;
- d) desecador;
- e) material de uso corriente en el laboratorio.

8.3.3. Equipos

- a) Balanza analítica;
- b) vibroagitador para botes y para embudos de decantación;
- c) contador proporcional de flujo continuo de gas de bajo fondo.

8.4. Determinación de la actividad de las muestras

8.4.1. Cálculo de la actividad, de la incertidumbre y de la actividad mínima detectable del plutonio total

La actividad de una muestra se determina mediante la siguiente expresión:

$$A = \frac{cpm_m - cpm_f}{60 \cdot E \cdot fa \cdot V} \quad (8.4)$$

donde,

A es la actividad de la muestra, en $Bq \cdot L^{-1}$;

cpm_m es la tasa de recuento de la muestra, en cuentas por minuto;

cpm_f es la tasa de recuento del fondo, en cuentas por minuto;

E es la eficiencia de recuento, en tanto por uno;

fa es el factor de autoabsorción;

V es el volumen de muestra, en litros.

La incertidumbre expandida de la actividad de la muestra, $U(A)$, se estima mediante la siguiente:

$$U(A) = k \cdot A \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{c}\right)^2 + \left(\frac{u(E)}{E}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \quad (8.5)$$

donde,

k es el factor de cobertura;

c son las cuentas de la muestra, en cuentas;

y el resto de términos han sido definidos anteriormente.

Las incertidumbres que se han tenido en cuenta son las de la medida y la del volumen del que se ha partido. La incertidumbre debida a la eficiencia de medida se detallará en el apartado siguiente, en el que se aborda el cálculo de la eficiencia de recuento. La incertidumbre del volumen de muestra, se ha estimado a partir del material utilizado para tomar el volumen de la muestra analizada (probeta, matraz, pipeta, pesada, etc.).

La determinación de la incertidumbre del volumen de muestra tomado, se realizó a partir de sus incertidumbres de tipo A y B [86; 87]. La incertidumbre de tipo A se determinó por métodos estadísticos, realizando varias medidas y determinando la dispersión de las mismas. La incertidumbre tipo B se determinó a partir de las incertidumbres aportadas por el fabricante del material utilizado. Una vez determinadas ambas incertidumbres se realizó la suma cuadrática de ambas, obteniéndose la incertidumbre final. Respecto a la incertidumbre del factor de autoabsorción no ha sido tenida en cuenta.

La actividad mínima detectable de la muestra (*AMD*) se determina con la siguiente expresión [30]:

$$AMD = \frac{3,29 \cdot \sqrt{\frac{cpm_f}{T_m} + \frac{cpm_f}{T_f}} + 2,7 \cdot \left(\frac{1}{T_m} + \frac{1}{T_f} \right)}{60 \cdot E \cdot fa \cdot V} \quad (8.6)$$

donde,

AMD es la actividad mínima detectable de la muestra, en Bq·L⁻¹;

T_m es el tiempo de medida de la muestra, en minutos;

T_f es el tiempo de medida del fondo, en minutos;

y el resto de los términos han sido definidos anteriormente.

8.4.2. Eficiencia de recuento

La eficiencia de recuento (*E*) y su incertidumbre asociada (*u(E)*) se determina de forma análoga a lo expuesto en el apartado 6.4.2.

La fuente de calibración utilizada para determinar la eficiencia de recuento se preparó evaporando a sequedad una disolución de referencia de ²⁴¹Am. Como se puede observar en la tabla 8.1, las energías de los isótopos del plutonio están próximas a las del ²⁴¹Am, aunque son ligeramente inferiores a las de éste. Por tanto, para determinar la eficiencia de recuento en el cálculo de la actividad del plutonio total, se utilizará el ²⁴¹Am. De esta forma, la actividad determinada será considerada como un índice de actividad al referir todas las emisiones del plutonio a ²⁴¹Am.

Tabla 8.1
Energías e intensidad de emisión del ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Am [23].

Radionucleido	Energía (keV)	Intensidad de emisión (%)
^{238}Pu	5456,26 ± 0,20	28,85 ± 0,06
	5499,03 ± 0,20	71,04 ± 0,06
^{239}Pu	5105,1 ± 0,6	11,7 ± 0,2
	5143,1 ± 0,9	15,1 ± 0,2
	5155,8 ± 0,5	73,0 ± 0,4
^{240}Pu	5123,64 ± 0,15	27,16 ± 0,11
	5168,13 ± 0,15	72,74 ± 0,11
^{241}Am	5485,80 ± 0,12	84,45 ± 0,10
	5442,86 ± 0,12	13,23 ± 0,10

Las incertidumbres están expresadas para $k=1$.

8.5. Rendimiento y selectividad del método radioquímico del plutonio total

8.5.1. Introducción

Como ha sido descrito en el apartado 8.2, el método radioquímico propuesto para la determinación del plutonio total consiste en el ajuste del estado de oxidación del plutonio a Pu (III) con clorhidrato de hidroxilamina en medio clorhídrico. Posteriormente, se oxida el plutonio a Pu (IV) con nitrito sódico y se realiza la extracción con TTA en xileno de una disolución de ácido nítrico 0,75 M. Una vez separado el plutonio en la fase orgánica es necesario obtener una disolución que sea fácilmente acondicionable en una plancheta de acero inoxidable de tipo beta. El método seleccionado para dicho acondicionamiento debe de cumplir tres objetivos fundamentales:

- Recuperar totalmente el plutonio de la fase orgánica.
- Eliminar el hierro que es extraído en la fase orgánica.
- Ser selectivo para otros posibles emisores alfa presentes en la muestra.

El hierro presente en la fase orgánica procede de los 5 mg que tiene cada uno de los filtros del método de coprecipitación (adicionado como portador en el método) y a los 5 mg adicionados en la recuperación del torio y del plutonio en el método del radio total (véase capítulo 7). Por tanto, en la disolución de partida del método del plutonio

total habrá un total de 5 mg de hierro, ya que se toma 1/3 de la disolución clorhídrica que contiene 15 mg. La disolución clorhídrica procede de la digestión ácida de los filtros del método de coprecipitación junto con la disolución obtenida en el método de recuperación de torio y plutonio del método del radio total. El hierro presente en esta disolución es parcialmente extraído en las condiciones del análisis en la fase orgánica, pudiendo influir negativamente en la etapa de acondicionamiento si pasa a la plancheta, ya que produciría un aumento del residuo final. Este aumento produciría una elevada autoabsorción por lo que debería ser corregida la pérdida de eficiencia de recuento.

Para realizar el acondicionamiento del plutonio en la plancheta, se utilizaron 4 procesos:

1. *Digestión ácida de la fase orgánica*

Este proceso consiste en tratar la fase orgánica directamente. Para ello, se evaporó una alícuota de la fase orgánica a sequedad con un tratamiento posterior con HNO_3 concentrado en caliente que oxida la materia orgánica. Finalmente, la disolución fue llevada a sequedad en la plancheta de acero inoxidable y calcinada bajo una lámpara de infrarrojos.

2. *Reextracción del plutonio con HF 0,3 M*

En este proceso se partió de una alícuota de la fase orgánica realizándose una reextracción del plutonio con HF 0,3 M basado en la mayor estabilidad química del complejo de fluoruro en la fase acuosa que el que forma el plutonio con el TTA en la fase orgánica.

3. *Reextracción del plutonio con HNO_3 8 M*

En este proceso se realizó la reextracción del plutonio con HNO_3 8 M que forma un complejo muy estable con este ión cuando éste se encuentra en concentraciones elevadas [107] y el coeficiente de reparto del complejo TTA-plutonio es sumamente bajo.

4. Reextracción del plutonio con HNO_3 10 M

Se ensayó un tercer proceso de reextracción utilizando una disolución de ácido nítrico 10 M, con los mismos condicionantes expuestos en el apartado anterior.

En todos los procesos se utilizó un trazador de ^{239}Pu cuya actividad fue determinada en un contador proporcional de flujo continuo de gas calibrado con ^{241}Am .

8.5.2. Relación entre la fase acuosa y la fase orgánica en los procesos de reextracción

Un aspecto crítico en la constante de distribución, tanto en la extracción como en la posterior reextracción, es la relación entre la fase acuosa y la fase orgánica. La forma de conocer dicha relación es, o bien mediante la búsqueda bibliográfica o bien mediante la determinación experimental. A continuación se describe el método utilizado en cada uno de las reextracciones realizadas:

1. Reextracción del plutonio con HF 0,3 M

Como fue comentado anteriormente, el plutonio forma un complejo con el ión fluoruro en la fase acuosa más estable que el que forma en la fase orgánica con el TTA. En este caso se buscó en la bibliografía cual era la relación entre la fase orgánica y acuosa encontrándose que la relación óptima era de 1:5 [112].

2. Reextracción del plutonio con HNO_3 8 M

Debido a que no se encontró ninguna relación en la bibliografía entre la fase orgánica y la acuosa, se realizó un ensayo consistente en variar el volumen de la disolución de HNO_3 8 M. Para ello, se utilizaron 10, 15 y 20 mL de dicha disolución realizándose tres etapas para cada uno de estos volúmenes por duplicado. De esta manera, se puede estudiar si el plutonio es recuperado completamente con una única etapa o si por el contrario es necesario realizar varias etapas.

En la tabla 8.2 se presentan los resultados obtenidos en las diferentes relaciones entre fase acuosa y fase orgánica en la reextracción del Pu con HNO_3 8 M. Las conclusiones a las que se llegó fueron las siguientes:

- Se observó como el plutonio es reextraído para todos los volúmenes en la primera etapa, sin embargo, es recomendable realizar dos etapas ya que de esta forma se aseguran unas recuperaciones superiores al 97% y no supone gasto de tiempo en el proceso radioquímico.
- Se observa como las mejores recuperaciones de plutonio son para el caso de la reextracción con 20 mL ya que el rendimiento medio con dos etapas es de 99,3%. Asimismo, los resultados obtenidos para 10 y 15 mL también son satisfactorios, con unos rendimientos medios de 93,6% y 96,3%, respectivamente.

Tabla 8.2

Actividades y recuperaciones obtenidas en las diferentes reextracciones con ácido nítrico 8 M.

Volumen (mL)	Muestra	Reext.	Peso (mg)	cpm	Actividad (Bq)		Recup. parcial (%)	Recup. total (%)
10	1	1	0,8	54,64	4,24	± 0,23	95,7	97,0
		2	0,3	0,675	0,0509	± 0,0027	1,2	
		3	0,7	0,098	0,00461	± 0,00019	0,1	
	2	1	0,6	52,63	3,94	± 0,16	88,9	90,7
		2	0,4	0,893	0,0664	± 0,0027	1,7	
		3	0,6	0,098	0,00493	± 0,00020	0,1	
15	1	1	0,9	55,60	4,32	± 0,23	97,5	101,7
		2	0,9	0,813	0,0621	± 0,0026	1,4	
		3	0,8	1,74	0,1282	± 0,0059	2,8	
	2	1	1,1	54,77	4,13	± 0,17	93,1	93,8
		2	0,9	0,374	0,0256	± 0,0010	0,6	
		3	0,7	0,088	0,00361	± 0,00018	0,1	
20	1	1	1,5	54,78	4,43	± 0,23	99,8	100,8
		2	0,7	0,509	0,0355	± 0,0016	0,8	
		3	1,3	0,174	0,00888	± 0,00037	0,2	
	2	1	1,4	54,68	4,31	± 0,18	97,2	98,3
		2	0,3	0,526	0,0370	± 0,0019	0,8	
		3	0,8	0,185	0,01171	± 0,00058	0,3	

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

- En todas las reextracciones quedó un residuo apreciable en la plancheta por lo que fue necesaria la corrección de la pérdida de eficiencia del detector por autoabsorción.

- La relación de fases seleccionada ha sido la 1:4 (20 mL) ya que con ella se obtiene un rendimiento medio de 99,55%, que es el más elevado de los tres proporciones estudiadas.

3. Reextracción del plutonio con HNO_3 10 M

En el caso de la reextracción con HNO_3 10 M se encontró en la bibliografía que la relación de las fases era de 1:1 [109; 113].

8.5.3. Rendimientos de los cuatro procesos ensayados

Una vez conocida la relación necesaria entre la fase acuosa y la orgánica, se procedió a comprobar cual era el rendimiento para cada uno de los cuatro procesos de acondicionamiento ensayados (tabla 8.3). De los resultados de la tabla 8.3, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- La recuperación fue cuantitativa en todos los casos, al obtenerse un valor de actividad estadísticamente comparable que el del trazador utilizado.
- Los pesos del residuo final obtenido para el caso del proceso de reextracción con HNO_3 10 M es inferior al de los demás procesos.
- En el método de la oxidación de la materia orgánica con HNO_3 concentrado, todo el hierro presente en la alícuota tomada de la fase orgánica estaría depositado en el residuo final.
- Cuando se realiza la reextracción utilizando HF 0,3 M, se obtiene un peso muy elevado en la plancheta que se debe al hierro que se reextrae junto con el plutonio, ya que el hierro forma un complejo muy estable con el fluoruro, y a que el fluoruro ataca la plancheta de acero inoxidable. Para realizar un acondicionamiento correcto en la plancheta, se tendría que eliminar previamente el HF con HClO_4 , que asimismo debería ser eliminado, siendo un

proceso muy tedioso, además de producir un residuo que es poco estable en la plancheta.

- Respecto a la reextracción con HNO₃ tanto 8 M como 10 M, se observa como el hierro no es reextraído, y que es prácticamente nulo en el caso del HNO₃ 10 M.

Tabla 8.3

Rendimientos obtenidos en los cuatro procesos de acondicionamiento.

Método	Actividad inicial (Bq)	Peso (mg)	cpm	Actividad (Bq)	Rendimiento (%)
Digestión ácida con la fase orgánica	20,48 ± 0,61	5,7	214,0	21,06 ± 0,77	102,8
		4,8	219,4	20,40 ± 0,75	99,6
Método de la reextracción con HF 0,3 M	37,3 ± 1,3	7,6	418,1	35,5 ± 1,0	95,3
		9,2	431,4	37,1 ± 1,1	99,4
Método de la reextracción con HNO ₃ 8 M	4,495 ± 0,045	3,4	56,23	4,48 ± 0,24	99,8
		3,3	55,29	4,25 ± 0,17	94,7
Método de la reextracción con HNO ₃ 10 M	4,495 ± 0,045	0,2	61,49	4,56 ± 0,13	101,4
		0,4	58,70	4,48 ± 0,13	99,7

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

8.5.4. Selectividad de los procesos ensayados

Para estudiar la selectividad de los diferentes procesos de acondicionamiento, se utilizaron trazadores de uranio enriquecido, ²⁴¹Am, ²¹⁰Po, ²²⁶Ra y ²³⁰Th (véase anejo 11). En la tabla 8.4 se presentan los resultados del estudio de la selectividad de la digestión ácida y de la reextracción con HNO₃ 8 M para uranio enriquecido, ²⁴¹Am, ²¹⁰Po, ²²⁶Ra. Como se observa, ambos métodos son muy selectivos para estos emisores alfa. Asimismo, se puede deducir que los emisores alfa estudiados no se extraen en la fase orgánica, ya que la descontaminación en la digestión ácida es prácticamente del 100%. Este hecho nos permite concluir que en la reextracción con HNO₃ también tendremos una descontaminación igual o menor que en la digestión ácida como queda de manifiesto en los resultados obtenidos.

Con respecto al torio, como se puede observar en la tabla 8.5, los resultados fueron diferentes ya que en el caso de la digestión ácida se obtuvo un factor de

descontaminación del 90,2% por lo que el torio pasaría en un 9,8% a la fase orgánica en la extracción con TTA en xileno. Asimismo, se observa como cuando se realizó la reextracción con HNO₃ 10 M, el porcentaje de descontaminación es del 96,8%. Por otra parte, el hierro no se reextraería quedando un residuo en la plancheta prácticamente nulo y no sería necesaria la corrección de la eficiencia con un factor de autoabsorción.

Tabla 8.4

Estudio de la selectividad para el método del plutonio mediante oxidación de la materia orgánica con HNO₃ concentrado (digestión ácida) y mediante reextracción con ácido nítrico 8 M para el uranio, ²⁴¹Am, ²¹⁰Po y ²²⁶Ra.

Trazador	Método	Peso (mg)	Actividad Inicial (Bq)	cpm	Actividad (Bq)	% Desc.	Factor de Descont.
Uranio	Digestión ácida	5,2	28,6 ± 1,4	0,892	0,0800 ± 0,0029	99,7	3,46·10 ²
		5,3		0,77	0,0751 ± 0,0028	99,7	3,69·10 ²
	Reextracción HNO ₃	3,3	28,6 ± 1,4	0,234	0,01576 ± 0,00086	99,9	1,81·10 ³
		3,4		0,170	0,01012 ± 0,00041	100,0	2,83·10 ³
²⁴¹ Am	Digestión ácida	6,9	21,8 ± 1,1	0,541	0,0504 ± 0,0019	99,8	4,31·10 ²
		6,0		0,74	0,0718 ± 0,0026	99,7	3,03·10 ²
	Reextracción HNO ₃	3,2	50,1 ± 2,0	0,125	0,00514 ± 0,00021	100,0	9,76·10 ³
		3,2		0,109	0,00593 ± 0,00030	100,0	8,46·10 ³
²¹⁰ Po	Digestión ácida	2,6	12,21 ± 0,75	0,494	0,02208 ± 0,00082	99,8	5,52·10 ²
		3,6		0,739	0,0369 ± 0,0014	99,7	3,30·10 ²
	Reextracción HNO ₃	3,0	6,36 ± 0,25	0,341	0,0247 ± 0,0010	99,6	2,57·10 ²
		3,6		0,311	0,02151 ± 0,00087	99,7	2,95·10 ²
²²⁶ Ra	Digestión ácida	6,4	67,2 ± 2,7	1,41	0,118 ± 0,0043	99,8	5,70·10 ²
		6,6		1,317	0,111 ± 0,0041	99,8	6,05·10 ²
	Reextracción HNO ₃	3,4	9,81 ± 0,39	0,370	0,027 ± 0,0014	99,7	3,58·10 ²
		3,3		0,290	0,01995 ± 0,00082	99,8	4,92·10 ²

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

Tabla 8.5

Selectividad del método del plutonio mediante digestión ácida, mediante reextracción con HNO₃ 8 M y mediante reextracción con HNO₃ 10 M para el ²³⁰Th.

Proceso de acondicionamiento	Peso (mg)	Actividad inicial (Bq)	cpm	Actividad (Bq)	% Desc.	Factor de descont.
Digestión ácida	5,8	13,20 ± 0,75	10,95	1,022 ± 0,030	92,3	1,29·10 ¹
	6,2		19,46	1,815 ± 0,067	86,3	7,27·10 ⁰
Reextracción con HNO ₃ 8 M	3,6	8,16 ± 0,33	10,719	0,826 ± 0,038	89,9	9,88·10 ⁰
	3,1		10,063	0,786 ± 0,040	90,4	1,04·10 ¹
Reextracción con HNO ₃ 10 M	0,4	4,08 ± 0,17	1,36	0,1058 ± 0,0031	97,4	3,86·10 ¹
	0,3		1,95	0,1502 ± 0,0043	96,3	2,72·10 ¹

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

8.6. Conclusiones y método radioquímico propuesto para la determinación del plutonio total

En este capítulo se ha puesto a punto un método para la separación radioquímica del plutonio. El método desarrollado se basa en la extracción líquido-líquido del plutonio con TTA en xileno de una disolución de HNO_3 0,75 M, ajustando previamente la valencia del plutonio a Pu (IV). Una vez separado el plutonio en la fase orgánica, se reextrae con una disolución de HNO_3 10 M, que finalmente es evaporada a sequedad en una plancheta de acero inoxidable.

Para poner a punto el método propuesto, se han realizado los correspondientes ensayos encaminados a obtener un método con elevada selectividad y rendimiento. Las etapas que tienen mayor importancia para la obtención de este fin es la del acondicionamiento en la geometría de recuento una vez que todo el plutonio ha sido extraído en la fase orgánica. Por todo ello, se estudiaron 4 tipos de acondicionamientos:

- Digestión ácida de la fase orgánica.
- Reextracción con HF 0,3 M.
- Reextracción con HNO_3 8 M.
- Reextracción con HNO_3 10 M.

En el caso de las reextracciones, se estudió la relación entre fase orgánica y acuosa mas óptima. Para ello, se consultó la bibliografía existente encontrándose que para la reextracción con HF 0,3 M la relación entre la fase orgánica y acuosa era 1:5, y para la realizada con HNO_3 10 M fue 1:1. En el caso de la reextracción con HNO_3 8 M se realizó un ensayo de laboratorio variando las fases y obteniéndose una relación óptima de 1:4.

El segundo estudio realizado fue la obtención del rendimiento para los cuatro acondicionamientos en las planchetas, comprobándose que era cuantitativo para los cuatro. Este estudio permitió eliminar la reextracción con HF 0,3 M al ser largo y tedioso su empleo.

Finalmente se realizó un estudio sobre la selectividad de los tres acondicionamientos para el uranio enriquecido, ^{241}Am , ^{210}Po , ^{226}Ra y ^{230}Th . De dicho estudio se pudo concluir que la selectividad era satisfactoria para los cuatro primeros y ligeramente inferior para el ^{230}Th . La mayor selectividad para el ^{230}Th se consiguió para la reextracción con HNO_3 10 M. Asimismo, la reextracción con HNO_3 10 M permitía eliminar la presencia del hierro, que es el principal responsable del residuo presente en la plancheta, evitándose de esta forma la corrección de la pérdida de eficiencia por autoabsorción. Por todo lo expuesto anteriormente se seleccionó este proceso para la determinación del plutonio total.

En la figura 8.3, se presenta un esquema del método del plutonio total y en el anejo 6 se detallan los diferentes pasos del método radioquímico propuesto.

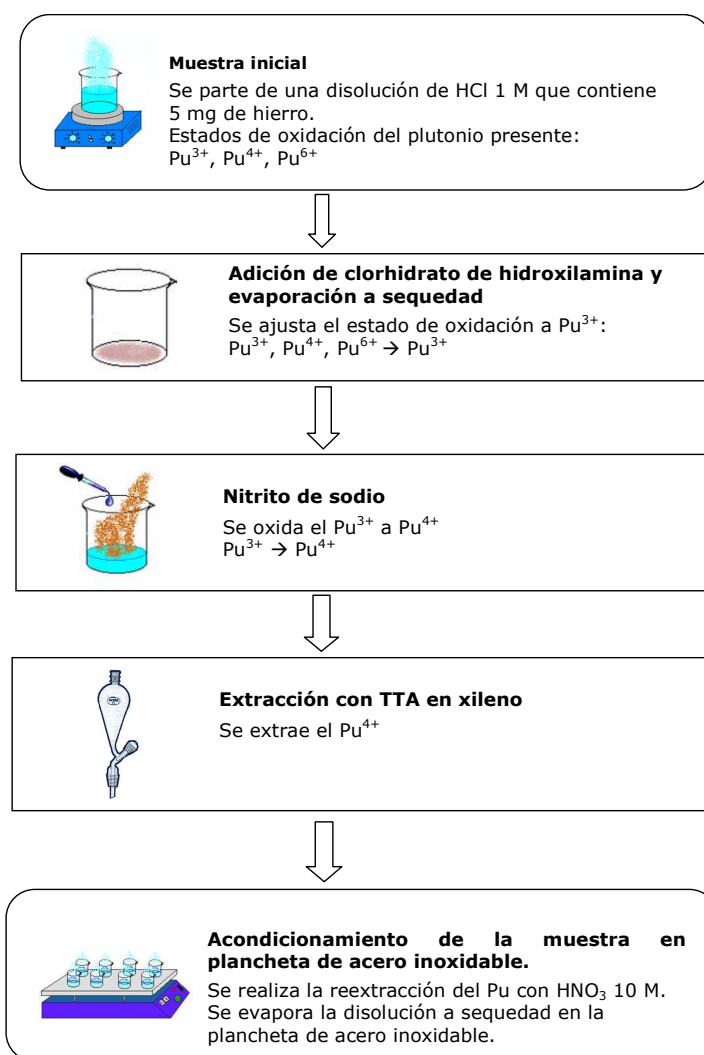
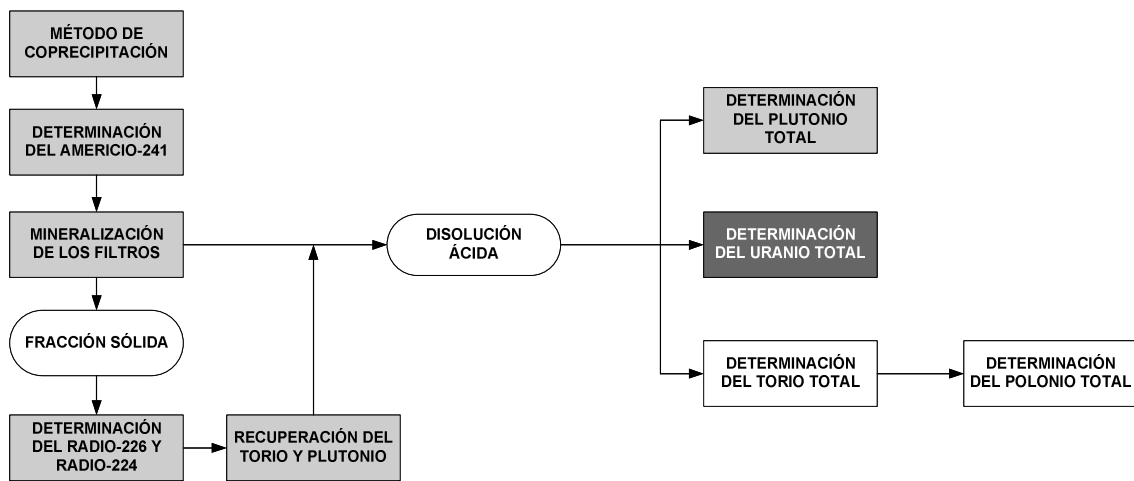


Figura 8.3. Esquema del método radioquímico propuesto para la determinación del plutonio total.

**9. PROCEDIMIENTO RADIOQUÍMICO PARA LA
DETERMINACIÓN DEL URANIO TOTAL**



A Etapa desarrollada en el presente capítulo.

B Etapa desarrollada en capítulos anteriores.

9.1. Introducción

El uranio se encuentra presente prácticamente en la totalidad de las aguas, en una mayor o menor proporción, según sean las características geológicas del acuífero. El uranio es soluble en su forma hexavalente, siendo la oxidación del uranio presente en las rocas la principal vía de acceso a las aguas [114]. Los daños que pueden producir al ser humano por ingestión, se deben tanto a sus propiedades químicas como a su radiotoxicidad [115].

Los principales isótopos del uranio en el medioambiente son el ^{238}U ($t_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9$ años), ^{235}U ($t_{1/2} = 7,04 \cdot 10^8$ años) y ^{234}U ($t_{1/2} = 2,46 \cdot 10^4$ años), de los cuales el ^{238}U y ^{234}U son de la serie radiactiva natural del ^{238}U y el ^{235}U de su propia serie radiactiva natural, siendo todos ellos emisores alfa y gamma. Existen otros isótopos del uranio, tales como el ^{236}U ($t_{1/2} = 2,34 \cdot 10^7$ años) y ^{232}U ($t_{1/2} = 70$ años) pero no son tenidos en cuenta en estudios medioambientales, aunque sí pueden ser tenidos en cuenta en el caso de accidentes en la industria nuclear.

Los principales métodos de análisis del uranio son los siguientes:

a) Fotometría y electroforesis capilar

El uranio (IV) forma un complejo coloreado con el Arsenazo III en medio ácido. El Arsenazo III corresponde al ácido 2,7-bis(2-fenilarsenato)-1,8-dihidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico. Debido a que el uranio se encuentra en el agua como uranilo (U (IV)), es necesario realizar una reducción previa para lo que se suele recurrir al ácido ascórbico [116; 117]. Por otra parte, el Arsenazo III también se utiliza en otras técnicas químicas como la electroforesis capilar [118].

b) Centelleo líquido

La principal ventaja del centelleo líquido es que permite alcanzar una eficiencia de detección del 100 % [64]. Por otra parte, existen numerosos centelleadores tales como

URAEX, que permiten separar el uranio en el propio cóctel de centelleo y realizar la medida posterior mediante centelleo líquido [119; 120; 69].

c) Fluorimetría laser

Esta técnica consiste en la excitación por láser de un complejo apropiado del uranio cerca de la región visible (350-300 nm), seguido de una resolución temporal de la señal [121; 122]. La complejación del uranio se suele realizar mediante la formación de un quelato fluorescente, realizando posteriormente la medida de su emisión [117]. Dentro de este tipo de técnica se encuentra el analizador de fosforescencia cinético (KPA) que se basa en la emisión y detección de la luz visible en función del tiempo.

d) Espectrometría gamma

Mediante la espectrometría gamma es posible la determinación de la concentración de actividad de los principales emisores alfa del uranio, esto es, ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U . Sin embargo, para realizar este tipo de determinación es necesario que la concentración del uranio en la muestra sea elevada, además de ser necesaria la corrección de algunas interferencias en alguno de los fotopicos de estos isótopos. En el caso del ^{238}U se suelen utilizar las emisiones de su descendiente el ^{234}Th (92,8 keV) o las del $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (1001 keV), para el ^{235}U se utiliza el fotopico de 185,7 keV y para el ^{234}U se utiliza el fotopico de 120,9 keV [123]. En el caso del ^{235}U , se tiene que corregir la interferencia del ^{226}Ra , que emite a una energía muy próxima a la del ^{235}U , esto es, a 186,21 keV [59; 57]. Respecto al ^{234}U , es muy difícil de determinar su concentración de actividad para muestras ambientales, ya que el fotopico de 120,9 keV tiene una intensidad de emisión muy baja.

e) Cromatografía de extracción

Dentro de la cromatografía de extracción iónica se utilizan las columnas UTEVA, de la compañía Eichrom, que retiene el uranio frente a otros emisores alfa. La fase estacionaria está constituida por el óxido de tri-N-octilfosfina en ciclohexano fijado en un polímero como es el XAD-7 [124]. Este tipo de columnas retienen al U(IV) mientras que no lo hacen con trivalentes como el Pu (III) y Am (III) [125]. También se emplean columnas TEVA, que están formadas por el óxido de tri-N-octilfosfina disuelto en

ciclohexano y fijado en gel de sílice [71; 126; 127], y las columnas TRU [128], ambas también de Eichrom Technologies.

f) Métodos de coprecipitación

Los principales métodos de coprecipitación del uranio son mediante la formación de hidróxido de hierro [129] y mediante sulfato de bario [48]. Para que se consiga una coprecipitación del uranio se debe encontrar como U (IV) [51].

g) Métodos de extracción líquido-líquido

El uranio puede separarse radioquímicamente mediante extracción líquido-líquido con numerosos extractantes tales como óxido de tri-N-octilfosfina (TOPO) y fosfato de tributilo (TBP) [130], tenoiltrifluoroacetona (TTA) [131], acetato de etilo [111] y metilisobutilquenona (MIBK) [114].

h) Resinas de intercambio iónico

Estos métodos son utilizados por la mayoría de los laboratorios por su gran versatilidad, estos métodos utilizan el HCl y HNO₃ como eluyentes [36; 132; 126; 117; 98; 125].

i) Espectrometría de masas con ICP

Mediante esta técnica se puede determinar la actividad de los isótopos del uranio siendo muy utilizada en estudios medioambientales. Sin embargo, para alcanzar unos límites de detección sensibles, es necesario preconcentrar el uranio presente en la muestra con diferentes técnicas y métodos analíticos [133]. De estas técnicas, una de las más utilizadas es la extracción cromatográfica con las columnas UTEVA y TEVA [124; 134; 132; 126].

9.2. Método radioquímico

El método radioquímico utilizado para la separación del uranio de otros emisores alfa ha sido el de la extracción líquido-líquido con acetato de etilo (Figura 9.1). El método comienza con la adición de 250 mg de clorhidrato de hidroxilamina y evaporación a sequedad de la disolución clorhídrica. Este paso permite reducir el posible Pu (IV) y

Pu (VI) presentes en la disolución a Pu (III), de forma que éste no pueda pasar a la fase orgánica [107; 111]. El residuo obtenido se disuelve en ácido nítrico al 5% en volumen del cual es extraído con acetato de etilo [135]. Para favorecer la extracción del uranio de la disolución nítrica al acetato de etilo, se le adiciona una disolución saturada de nitrato de aluminio con ácido tartárico, de forma que se produce el efecto salino [136].

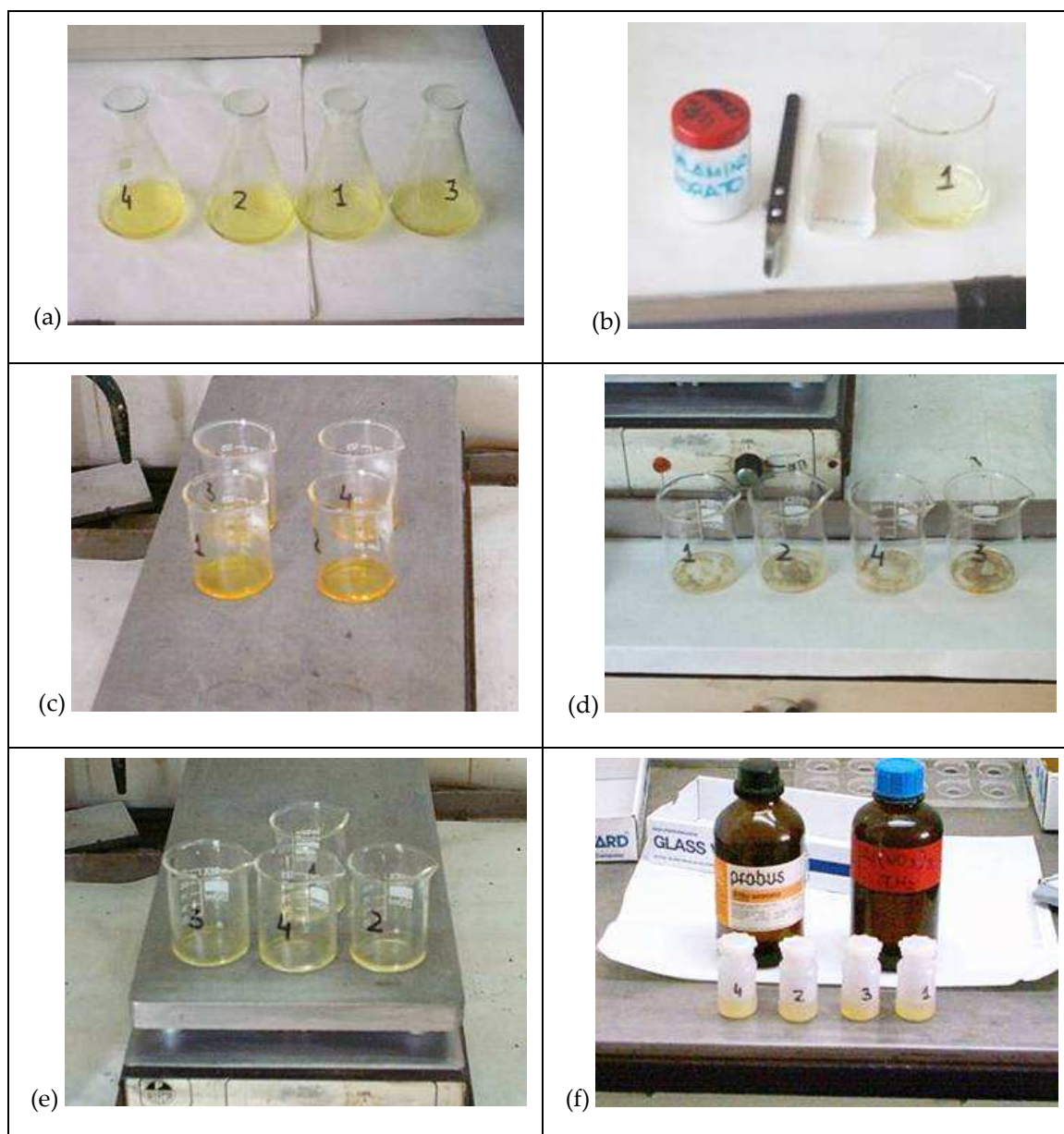


Figura 9.1. *Diferentes pasos del método radioquímico del uranio total: a) alícuota de partida formada por la disolución clorhídrica y portador de hierro; b) pesada de los 250 mg de clorhidrato de hidroxilamina; c) evaporación a sequedad de la disolución clorhídrica con el clorhidrato de hidroxilamina; d) residuo obtenido tras la evaporación a sequedad de la disolución; e) disolución del residuo obtenido con HNO₃ al 5% en volumen, realizado en caliente; f) frasco de 70 mL después de arrastrar el residuo del vaso de precipitados con una disolución saturada de nitrato de aluminio y ácido tartárico, y haber realizado la adición de la fase orgánica.*

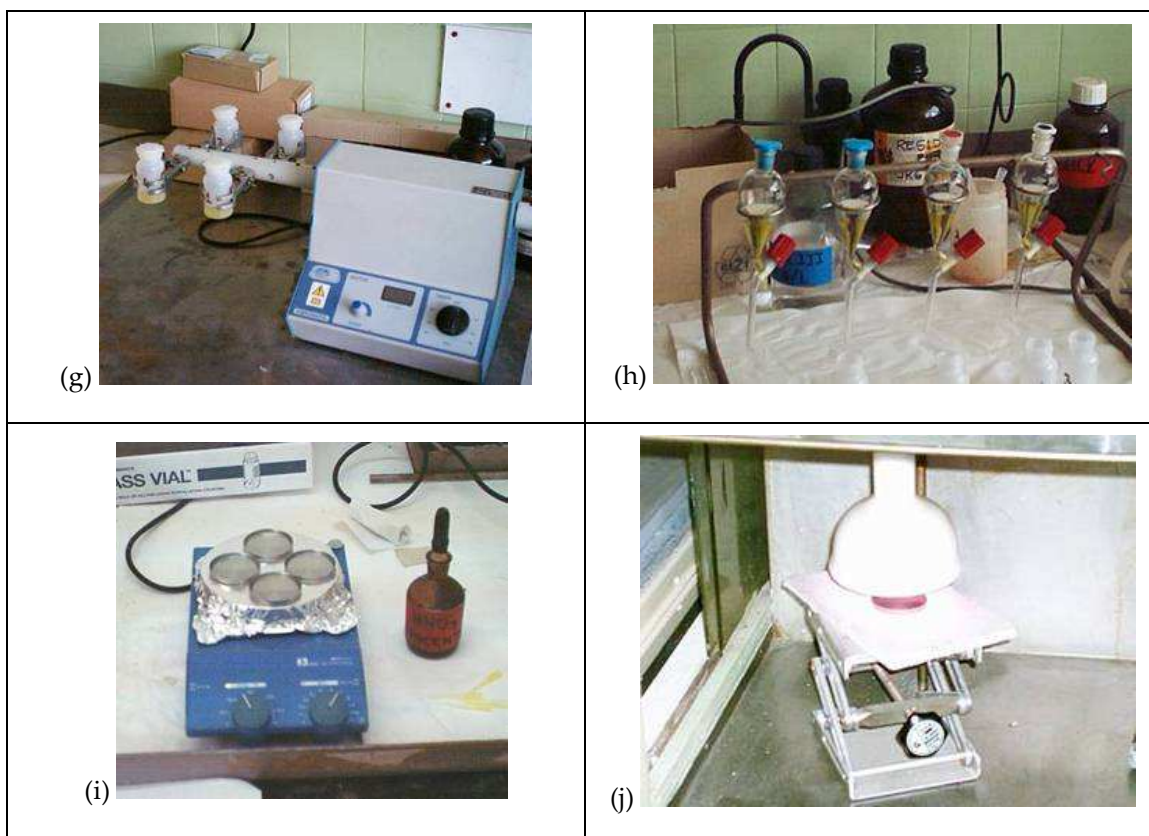


Figura 9.1 (continuación). *Diferentes pasos del método radioquímico del uranio total: g) agitación de los frascos de 70 mL en un vibroagitador; h) decantación de la fase orgánica; i) evaporación a sequedad de una alícuota de la fase orgánica y j) calcinación de la plancheta de acero inoxidable bajo una lámpara de infrarrojos.*

Una vez extraído el uranio de la fase orgánica, se han propuesto dos formas de acondicionamiento en la plancheta de acero inoxidable:

- Evaporación a sequedad de una alícuota de la fase orgánica en la plancheta de acero inoxidable.
- Reextracción del uranio con agua desionizada [135], ya que al no existir efecto salino, el uranio es más estable en la fase acuosa.

9.3. Reactivos, materiales y equipos

9.3.1. Reactivos

- a) Ácido clorhídrico 1 M;

- b) clorhidrato de hidroxilamina ((NH₂OH)Cl);
- c) ácido nítrico 5% en volumen;
- d) nitrato de aluminio (Al(NO₃)₃·9H₂O);
- e) ácido tartárico (CH₂SH-COOH);
- f) acetato de etilo (CH₃COOC₂H₅).

9.3.2. *Materiales*

- a) Placa calefactora;
- b) lámpara de infrarrojos;
- c) planchetas de acero inoxidable tipo beta;
- d) desecador;
- e) material de uso corriente en el laboratorio.

9.3.3. *Equipos*

- a) Balanza analítica;
- b) vibroagitador para botes y para embudos de decantación;
- c) contador proporcional de flujo continuo de gas de bajo fondo.

9.4. **Determinación de la actividad de las muestras**

La determinación de la actividad, eficiencia de recuento, incertidumbre de la actividad y actividad mínima detectable, se realiza empleando las mismas expresiones que en el caso del plutonio total (véase sección 8.4).

La fuente de calibración utilizada para determinar la eficiencia de recuento se preparó evaporando a sequedad una disolución de referencia de ²⁴¹Am. Teniendo en cuenta que los principales emisores alfa en las muestras de agua son los del uranio natural, esto es, ²³⁸U, ²³⁵U y ²³⁴U. En la tabla 9.1 se presentan las principales energías de los isótopos de uranio natural y la del ²⁴¹Am, como se observa, las energías de emisión del ²⁴¹Am son superiores a la de los diferentes isótopos del uranio. Para poder evaluar la diferencia entre las eficiencias, se determinó la eficiencia de un contador proporcional con un patrón de ²⁴¹Am obteniéndose (26,12 ± 0,22)% y con otro de uranio natural obteniéndose (23,36 ± 0,54)%. Por tanto, al determinar la actividad utilizando la

eficiencia del ^{241}Am se obtendrán valores de actividad menores al ser menor la eficiencia de un patrón de ^{241}Am . Sin embargo, no es incorrecta la hipótesis de partida de calcular la eficiencia del detector con ^{241}Am . En caso de querer conseguir una mayor exactitud en los resultados se recomienda determinar la eficiencia con un patrón de uranio natural.

Tabla 9.1
Energías e intensidad de emisión del ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U y ^{241}Am [23].

Radionucleido	Energía (keV)	Intensidad de emisión (%)
^{238}U	4151 ± 5	20,9 ± 2,7
	4198 ± 5	79,0 ± 2,7
^{235}U	4214,7 ± 1,9	5,7 ± 0,6
	4325,8 ± 0,7	4,4 ± 0,5
	4366,1 ± 2,0	17 ± 2
	4397,8 ± 1,3	55 ± 3
	4414 ± 4	2,1 ± 0,2
	4502 ± 2	1,7 ± 0,2
	4556 ± 2	4,2 ± 0,3
	4569 ± 13	5,0 ± 0,5
^{234}U	4722,4 ± 1,4	28,4 ± 0,9
	4774,6 ± 1,4	71,38 ± 0,16
^{241}Am	5485,80 ± 0,12	84,45 ± 0,10
	5442,86 ± 0,12	13,23 ± 0,10

9.5. Determinación del rendimiento del método radioquímico

El estudio del rendimiento del proceso radioquímico del uranio total, se determinó realizando el método radioquímico con un trazador de uranio enriquecido (véase anejo 11) de $28,60 \pm 0,72 \text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$ realizando el ensayo por duplicado. El acondicionamiento en la plancheta de acero inoxidable se realizó evaporando a sequedad la disolución orgánica de acetato de metilo y oxidando la materia orgánica con HNO_3 . En la tabla 9.2 se presentan los resultados obtenidos en este estudio.

Tabla 9.2
Actividad y recuperación del uranio al aplicar el método radioquímico propuesto.

Referencia	cpm	Peso (mg)	Actividad (Bq)	Recuperación (%)
U-1	313,8	0,0	28,2 ± 1,0	98,52
U-2	308,8	0,0	28,2 ± 1,0	98,46

Las incertidumbres están expresadas para $k=1$.

Los resultados obtenidos permiten concluir que:

- el uranio es recuperado en un 98,5%;
- al evaporar la alícuota de la fase orgánica (acetato de etilo), no se obtiene residuo en la plancheta y por tanto, no es necesaria la corrección de la pérdida de eficiencia por autoabsorción;
- los resultados muestran una precisión elevada.

9.6. Estudio de la selectividad

El estudio de la selectividad del método radioquímico del uranio total se realizó adicionando trazadores de los emisores alfa en estudio a una disolución HCl 1 M. Los emisores alfa empleados en este estudio fueron: ^{230}Th , ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{210}Po y ^{226}Ra (véase anejo 11). En la tabla 9.3, se presentan los resultados obtenidos en este estudio.

Tabla 9.3
Selectividad del método del uranio total.

Isótopo	Actividad inicial (Bq)	cpm	Actividad (Bq)	% Desc.	Factor de descont.
^{230}Th	$29,31 \pm 0,73$	4,07	$0,345 \pm 0,013$	98,8	$8,49 \cdot 10^1$
		4,25	$0,391 \pm 0,014$	98,7	$7,50 \cdot 10^1$
^{239}Pu	$37,42 \pm 0,94$	0,77	$0,0740 \pm 0,0027$	99,8	$5,06 \cdot 10^2$
		0,507	$0,0471 \pm 0,0017$	99,9	$7,95 \cdot 10^2$
^{241}Am	$23,15 \pm 0,58$	0,25	$0,02221 \pm 0,00082$	99,9	$1,04 \cdot 10^3$
		0,443	$0,0400 \pm 0,0015$	99,8	$5,78 \cdot 10^2$
^{210}Po	$12,20 \pm 0,31$	0,274	$0,02326 \pm 0,00085$	99,8	$5,25 \cdot 10^2$
		0,278	$0,02366 \pm 0,00087$	99,8	$5,16 \cdot 10^2$
^{226}Ra	$67,0 \pm 1,7$	0,653	$0,0589 \pm 0,0022$	99,9	$1,14 \cdot 10^3$
		0,723	$0,0674 \pm 0,0025$	99,9	$9,94 \cdot 10^2$

Las incertidumbres están expresadas para $k=1$.

Los resultados permiten llegar a las siguientes conclusiones:

- Se han obtenido unos factores de descontaminación satisfactorios para el ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{239}Pu y ^{241}Am .
- El ^{230}Th es el emisor alfa estudiado que tiene el factor de descontaminación más bajo, sin embargo es satisfactorio ya que se obtiene una descontaminación del 98,7%.

- En ninguna de las muestras se obtuvo residuo en la plancheta por lo que no fue necesaria la corrección de la eficiencia por autoabsorción.

9.7. Reextracción del uranio con agua

Como se comentó anteriormente, el uranio es extraído con acetato de etilo en una disolución saturada de nitrato de aluminio con ácido tartárico. Por tanto, si una vez extraído el uranio se realiza una reextracción con agua, el uranio pasaría a la fase acuosa al no existir el efecto salino ni el medio ácido. La relación de fases utilizada ha sido de 1:2 [135]. En este apartado se muestran los resultados obtenidos al realizar la reextracción con agua. El proceso seguido fue el siguiente:

1. Se extrae el uranio con acetato de etilo de una disolución de nitrato de aluminio con ácido tartárico.
2. Se toman 8 mL de la fase orgánica y se pasan a un embudo de decantación limpio y seco.
3. Se adicionan 15 mL de agua desionizada y se agita durante 5 minutos.
4. Se pasan los 15 mL a un vaso de precipitados de 150 mL.
5. Se lava dos veces la fase orgánica con 5 mL de agua desionizada y se juntan los lavados con el líquido resultante de la reextracción.
6. Se evapora la disolución hasta pequeño volumen.
7. Se pasa la disolución a una plancheta de acero inoxidable y se evapora a sequedad.
8. Se calcina la plancheta bajo una lámpara de infrarrojos.

En la tabla 9.4 se presentan los resultados obtenidos en la reextracción del uranio con agua. El trazador de uranio utilizado volvió a ser la disolución de uranio enriquecido de $28,60 \pm 0,72 \text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$. Se observa como la recuperación es cuantitativa por los rendimientos obtenidos en la fase acuosa (100%) y por el porcentaje remanente en la fase orgánica que es inferior al 0,01%. Por tanto, este método puede ser utilizado también para acondicionar la muestra a la plancheta de acero inoxidable.

Tabla 9.4*Recuperaciones obtenidas en la reextracción con agua desionizada.*

Fase	cpm	Peso (mg)	Actividad (Bq)	Recuperación (%)
Fase acuosa	381,4	0,0	28,63 ± 0,83	100,1
	406,0	0,0	28,54 ± 0,82	99,8
Fase orgánica	0,061	0,0	0,00260 ± 0,00011	0,01
	0,063	0,0	0,00322 ± 0,00015	0,01

Las incertidumbres están expresadas para $k=1$.

Una vez comprobado que el uranio es recuperado cuantitativamente con la reextracción con agua, se estudió la selectividad de dicho proceso. En este estudio, únicamente se ensayó el ^{230}Th , en el apartado 9.6, se comprobó que ningún otro emisor alfa pasaba a la fase orgánica (véase tabla 9.3). Los resultados obtenidos para el ^{230}Th con la reextracción con agua se presentan en la tabla 9.5.

Tabla 9.5*Recuperaciones obtenidas en la reextracción con agua desionizada.*

Referencia	cpm	Peso (mg)	Actividad (Bq)	Separación (%)	Factor de descontaminación
Th-1	0,941	0,0	0,0696 ± 0,0020	98,3	$5,86 \cdot 10^1$
Th-2	1,15	0,0	0,0876 ± 0,0025	97,9	$4,66 \cdot 10^1$

Las incertidumbres están expresadas para $k=1$.

Los resultados obtenidos indican que no se consigue ninguna mejora en la selectividad del método ya que se vuelve a obtener un 98,2 de descontaminación equivalente al obtenido en el apartado 9.6.

9.8. Método para realizar la electrodeposición del uranio en plancheta de acero inoxidable

En este apartado se describe el proceso que debe ser llevado a cabo para realizar la electrodeposición del uranio en una plancheta de acero inoxidable. El objetivo de este proceso es que mediante el método propuesto de separación radioquímica del uranio,

se pueda realizar una espectrometría alfa mediante detector de semiconductor de barrera de silicio. La medida mediante este tipo de detector exige que el uranio esté electrodepositado siguiendo el proceso que se va a describir a continuación. Este proceso será utilizado en la aplicación del método que será desarrollado en un apartado posterior.

En la figura 9.2 se presenta el disco de acero inoxidable de 2,5 cm de diámetro sobre el que se realizó la electrodeposición del uranio.



Figura 9.2. Disco de acero inoxidable en el que se realizó la electrodeposición del uranio.

El método seguido para realizar la electrodeposición del uranio fue el siguiente:

1. Se realiza el método del uranio total hasta obtener la disolución orgánica de acetato de etilo.
2. Se lleva a sequedad la disolución orgánica y se disuelve en 4 mL de HNO_3 concentrado llevándose de nuevo a sequedad.
3. Se disuelve el residuo con 5 mL de HCl 0,5 M adicionándose 1 mL de Na_2SO_4 0,3 N cuando el volumen de la disolución evaporada es de 1 mL y se lleva a sequedad.
4. Se adicionan 0,3 mL de H_2SO_4 concentrado para disolver el residuo adicionándose a continuación 4 mL de H_2O desionizada.
5. Se añaden 2 gotas de azul de timol 0,2% adicionando NH_4OH concentrado hasta que el indicador vire a color amarillo.

6. Se pasa la disolución a la célula electrolítica y se lava el vaso con H_2SO_4 1% y se adicionan 3 gotas de NH_4OH en exceso.
7. Se electrodeposita a 1,7 mA durante 1 hora, adicionándose 1 mL de NH_4OH antes de terminar el proceso.
8. Se lava la plancheta y se aloja en un desecador hasta su medida.

9.9. Método radioquímico propuesto para la determinación del uranio total

A la vista de los resultados obtenidos en el rendimiento del método, su selectividad y los dos procesos de acondicionamiento en la plancheta de acero inoxidable (evaporación a sequedad de una alícuota de la fase orgánica y reextracción con agua), se ha seleccionado el método de la extracción del uranio con acetato de etilo de una disolución nítrica, utilizando una disolución saturada de nitrato de aluminio y ácido tartárico para favorecer el efecto salino. El acondicionamiento seleccionado ha sido el de evaporación a sequedad de una alícuota de la fase orgánica en la plancheta de acero inoxidable. Un esquema del método se presenta en la figura 9.3.

Se ha comprobado que el rendimiento del método propuesto fue satisfactorio, del 98,5%, y se ensayó la selectividad del método para ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{239}Pu y ^{241}Am . Se comprobó que para estos ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{239}Pu y ^{241}Am se obtenían unos factores de descontaminación muy elevados, superiores a 500, mientras que para el ^{230}Th era inferior pero satisfactorio, esto es, 79,95.

Se ensayó la reextracción del uranio a la fase acuosa con agua desionizada comprobándose que el rendimiento era cuantitativo (100%). Por otra parte, se comprobó que para el ^{230}Th se obtenía el mismo porcentaje de separación que en el caso de evaporar la alícuota de la fase orgánica. En el caso de la evaporación a sequedad de una alícuota de la fase orgánica se obtuvo un 98,7% y en la reextracción con agua un 98,2%. Se seleccionó la evaporación a sequedad de la fase orgánica en la plancheta de acero inoxidable, debido a que las ventajas de este acondicionamiento eran las mismas

que en el caso de la reextracción con agua desionizada necesitando esta más tiempo de preparación.

Por otra parte, se ha presentado el proceso necesario para realizar la electrodeposición del uranio en una plancheta de acero inoxidable, necesario para poder medir el uranio en un detector de semiconductor de barrera de silicio con el objetivo de obtener una espectrometría alfa y conocer de esta manera su composición isotópica.

En el anejo 7 se detalla el método propuesto para la separación radioquímica del uranio total.

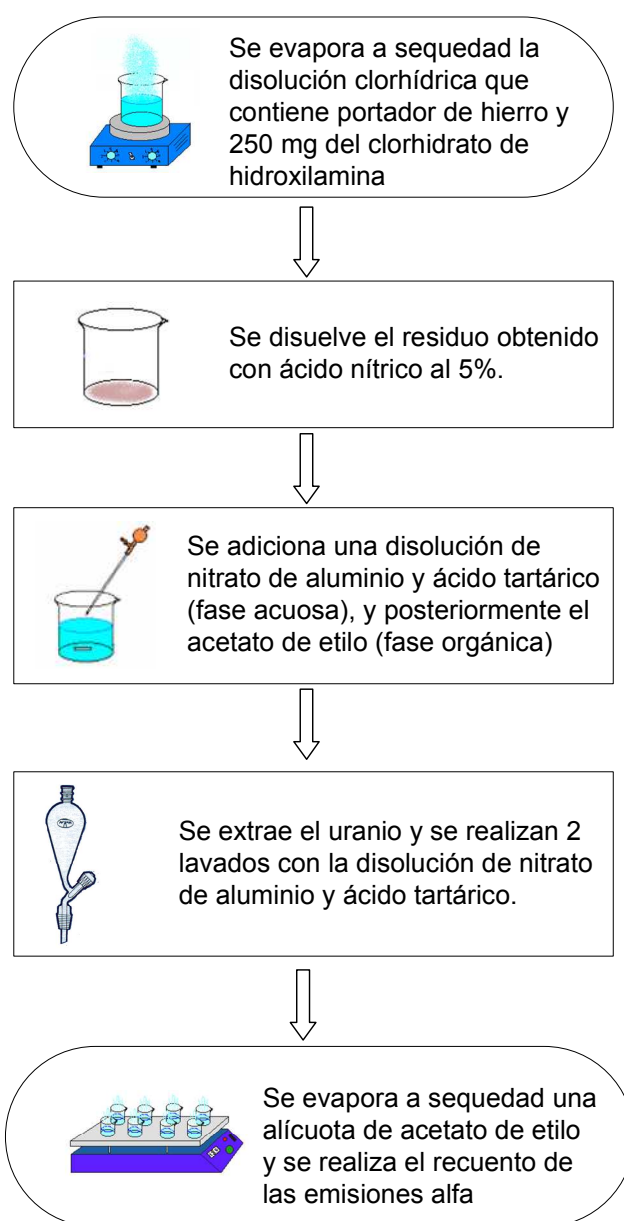
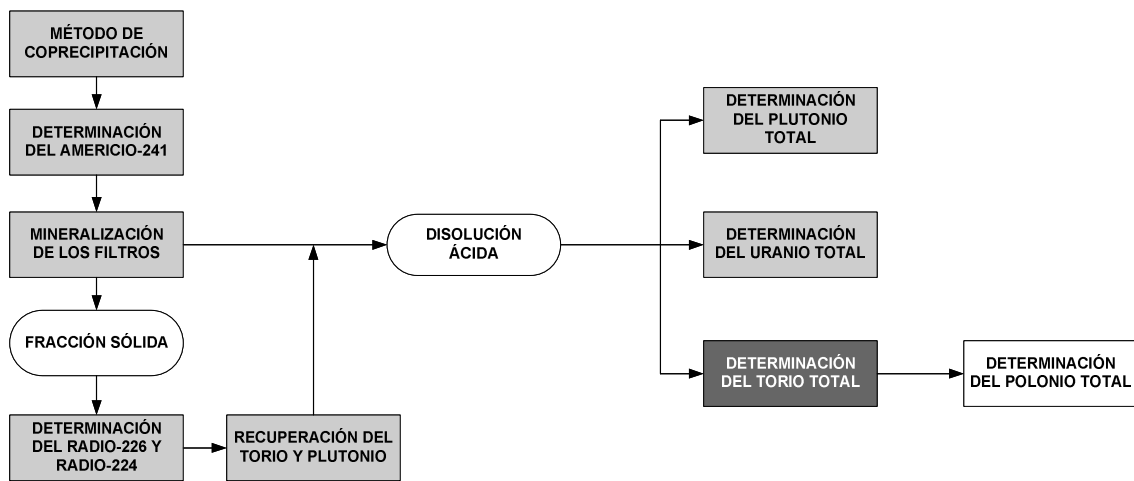


Figura 9.3. Esquema del método radioquímico del uranio total.

**10. PROCEDIMIENTO RADIOQUÍMICO PARA LA
DETERMINACIÓN DEL TORIO TOTAL**



- A** Etapa desarrollada en el presente capítulo.
- B** Etapa desarrollada en capítulos anteriores.

10.1. Introducción

Los principales isótopos del torio en la naturaleza provienen de las series radiactivas naturales del ^{238}U , ^{235}U y ^{232}Th . El ^{232}Th ($T_{1/2}=1,41\cdot 10^{10}$ años), ^{228}Th ($T_{1/2}=1,91$ años) y ^{227}Th ($T_{1/2}=18,72$ días) pertenecen a la serie radiactiva natural del ^{232}Th ; el ^{234}Th ($T_{1/2}=24,1$ días) y ^{230}Th ($7,54\cdot 10^4$ años) a la del ^{238}U y ^{231}Th ($T_{1/2}=1,06$ días) a la del ^{235}U [137].

El torio se encuentra en la naturaleza como Th (IV), y posee una elevada tendencia a adsorberse en partículas, por lo que su presencia en la fracción disuelta del agua es escasa siendo su concentración de actividad en torno a $0,05 \text{ mBq}\cdot\text{L}^{-1}$ [138]. Esta propiedad influye en su transporte en el medio dentro de la fracción particulada de las aguas, lo que le hace ser un elemento muy interesante para realizar dataciones de sedimentos marinos [139]. En el caso de estudios de tasas de arrastre en fondos marinos y reposición de capas sedimentarias se emplea el ^{230}Th [140], el ^{228}Th en datación de crustáceos marinos [137] y el ^{234}Th en estudios de movimiento de partículas cerca de la costa [141].

Los principales métodos para la determinación de la concentración de actividad del torio son los siguientes:

a) Coprecipitación

El principal método para la coprecipitación del torio es mediante la formación del hidróxido de hierro (III) con FeCl_3 y NH_4OH a un pH comprendido entre 7,5 y 8,0 [36; 28; 142]. Asimismo el torio es coprecipitado con MnO_2 [139]. Estos métodos de coprecipitación se emplean junto con otros métodos de separación para poder preconcentrar al torio previo a su aislamiento final.

b) Extracción líquido-líquido

El torio, en forma de Th (IV), se puede separar mediante el empleo de éteres de corona como el HPBI (3-fenil-4-benzoil-5-isoxadona) [131], con β -dikenonas como el TTA (1-(2-tenoil)-3,3,3-trifluoroacetona) [143-145], éter dietílico [146], TBP (fosfato de tributilo) [147], TOPO (óxido de tri-N-octilfosfina), HDEHP (ácido de di-2-etilhexilfosfórico) y TLA (tri-lauril-amina) [148].

c) *Resinas de intercambio iónico*

El torio puede ser separado de una disolución de HNO_3 mediante el empleo de columnas de intercambio aniónico Dowex AG 1x8 ó RAD AG 1x8 y eluido de dichas columnas con una disolución de HCl [36; 149-151; 98]. En el caso de muestras ambientales, en numerosas ocasiones se recurre a preconcentrar el torio con $\text{Fe}(\text{OH})_3$ como paso previo al paso por la columna [139; 152; 153; 145]. También se pueden separar el torio con resinas catiónicas eluyéndose con ácido oxálico [154].

d) *Cromatografía de extracción*

Existen métodos de separación radioquímica del torio mediante cromatografía de extracción mediante el empleo de resinas del tipo UTEVA y TRU comercializadas por la empresa Eichrom [43]. El torio queda retenido en la columna UTEVA junto con el uranio y se eluye con una disolución de HCl [138]. Al igual que en el caso del intercambio iónico, existen métodos en los que previamente a la extracción cromatográfica, se realiza una preconcentración con $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 y con $\text{Nd}(\text{OH})_3$ [140]. Existen métodos en los que se emplean compuestos muy específicos como el o-valinsemicarbamato, que se inmovilizan con el polímero amberlite XAD-4 [155; 133].

e) *Espectrometría gamma*

Mediante espectrometría gamma se pueden determinar las concentraciones de actividad del ^{234}Th , ^{232}Th , ^{231}Th y ^{228}Th . La concentración de actividad del ^{234}Th se puede determinar a partir de los fotopicos de 63,3 y 92,3 keV [57]. El ^{232}Th a partir de sus descendientes, el ^{212}Pb (238 keV) y ^{228}Ac (912 keV) [156]. Asimismo, el ^{228}Th se puede determinar mediante sus descendientes el ^{212}Pb (238 keV) o ^{208}Tl (583,1 keV) [137; 157] y el ^{231}Th a partir de sus emisiones con el fotopico de 84,2 keV [158]

f) *ICP-masas*

Las ventajas de esta técnica analítica son que permite un análisis multielemental, es idónea para proporcionar rápidamente resultados, alcanza límites de detección sensibles, está libre de interferencias espectrales y proporciona una información isotópica directamente [159-161]. Sin embargo, esta técnica únicamente es válida para radionucleidos con períodos de semidesintegración superiores a 10^4 años como es el

caso del ^{232}Th y ^{230}Th [162]. Debido a la baja concentración del torio en el agua, habitualmente se recurre a técnicas de preconcentración y separación tales como el empleo de columnas de intercambio iónico [140], extracción cromatográfica con columnas TEVA y UTEVA [163] y extracción líquido-líquido con HPMTFP (1-fenil-3-metil-4-trifluoroacetil-5-pirazolona) disuelto en DIBK (diisobutilquenona) [164].

g) *Centelleo líquido*

El ^{228}Th puede determinarse mediante recuento Cerenkov. El recuento Cerenkov consiste en la medida de la radiación ultravioleta visible cuando una partícula beta atraviesa un medio a una velocidad superior que la de la luz en ese medio [11]. Para el caso del agua (índice de refracción de 1,33), la energía de la partícula beta debe ser superior a 263 keV. En el caso del ^{228}Th no se produce, pero sí que sucede con sus descendientes: ^{212}Bi , ^{212}Pb y ^{208}Tl [137]. Previamente a la medida es necesario realizar la separación radioquímica del torio por cualquiera de los métodos descritos anteriormente. Existen además métodos que utilizan cócteles selectivos para el torio como el Thorex [165; 166].

h) *Espectrometría alfa*

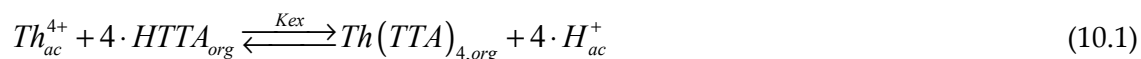
Una vez separado el torio mediante coprecipitación, extracción líquido-líquido, extracción cromatográfica o columnas de intercambio iónico, éste se puede electrodepositar en una plancheta de acero inoxidable y medir mediante un detector de semiconductor de barrera de silicio [167; 168]. Para poder determinar el rendimiento químico del proceso se recurre al empleo de dos trazadores: el ^{239}Th que es emisor alfa [140; 169], o el ^{234}Th que es emisor beta/gamma [150].

10.2. Método radioquímico

El método que se ha puesto a punto en este capítulo para la determinación de la concentración de actividad del torio total, ha sido el de la extracción líquido-líquido con TTA en benceno. Se ha tratado tanto de conseguir un método operativamente sencillo, como de acortar el tiempo en la preparación de las muestras. Para ello, se ha

tomado como base los métodos en los que se utiliza el TTA en benceno, reduciendo los pasos y variando algunas etapas, como precipitaciones y paso por columnas [170; 143], de forma que se consiguiera un elevado rendimiento y una buena selectividad frente a otros posibles emisores alfa presentes en la muestra.

La reacción de extracción del torio con el TTA disuelto en benceno de una disolución nítrica sucede según la reacción [131]:



El torio forma en solución acuosa los siguientes complejos con el nitrato:



de donde se puede deducir que la concentración total del torio es:

$$Th_T = [Th^{4+}] + [Th(NO)^{3+}] + [Th(NO)_2^{2+}] = [Th^{4+}] + \left\{ 1 + \beta_1 \cdot [NO_3^-] + \beta_2 \cdot [NO_3^-]^2 \right\}, \quad (10.3)$$

donde β_1 y β_2 son las constantes de estabilidad del torio en el anión nitrato en medio acuoso, cuyos valores son $\log \beta_1 = 0,1$ y $\log \beta_2 = 0,8$. La constante de distribución del torio en la reacción de extracción es:

$$D_0 = \left(\frac{P_{HA}}{K_{HA}} \right)^4 \frac{K_{ex} \cdot [TTA^-]^4}{\left\{ 1 + \beta_1 [NO_3^-] + \beta_2 [NO_3^-]^2 \right\}}, \quad (10.4)$$

donde P_{HA} (cuyo valor es $\log P_{HA}=1,85$) y K_{HA} (cuyo valor es $pK_A = 6,25$) indican el coeficiente de reparto y la constante de disociación del TTA. La concentración del TTA⁻ en la fase acuosa viene expresada por la siguiente ecuación:

$$[TTA^-] = \frac{C_{HTTA}}{\frac{(P_{HA} + 1) \cdot [H^+]}{K_{HA}} + 1}, \quad (10.5)$$

donde C_{HTTA} es la concentración inicial del HTTA.

La extracción del torio con el TTA disuelto en benceno, se realiza controlando el pH de la disolución nítrica entre 1 y 4 para evitar la coextracción del uranio en la fase orgánica. Si el pH de la disolución es 0,5 o 5, únicamente se extraería el 50% del torio, y en caso de ser el pH superior a 6 únicamente se extraería el 25% [144]. Por tanto, para

conseguir el máximo rendimiento para separar el torio y obtener la mayor selectividad frente a otros elementos como el aluminio, uranio, actinio, etc., es necesario realizar la extracción con un ajuste previo del pH entre 1,0 y 1,5 [171]. Por otra parte, en el caso de querer obtener la máxima selectividad frente al uranio es necesario que el pH de la disolución sea 1,0 [111]. Una vez que el torio es extraído en la fase orgánica es posible realizar dos tipos de acondicionamiento:

- Evaporación a sequedad de la fase orgánica y posterior ataque ácido [141; 172].
- Reextracción mediante HNO_3 2 M [143; 111].

De estos dos métodos únicamente se utilizará el de la reextracción con HNO_3 2 M debido a la elevada toxicidad del benceno. Por tanto, el método que se va a desarrollar en el presente capítulo será el de la extracción de torio con TTA disuelto en benceno de una disolución nítrica, previo ajuste del pH y posterior reextracción con HNO_3 2 M. En los siguientes apartados se presenten los diferentes ensayos realizados durante la puesta a punto del método.

10.3. Estudio del rendimiento y selectividad del método radioquímico propuesto variando el pH y la concentración de un reductor previo a la extracción

Los dos aspectos más relevantes a considerar en la puesta a punto del método del torio total mediante la extracción líquido-líquido con TTA en benceno son el pH de la disolución nítrica de partida y los estados de oxidación de los posibles emisores alfa antes de realizar la extracción líquido-líquido. Respecto al pH, se comprobó experimentalmente que el rendimiento de separación para el torio a pH 1,0, 1,25 y 1,5, sin adición de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, era cuantitativo, obteniéndose un 99,36%, 98,97% y 99,79%, respectivamente. Sin embargo, hay emisores alfa como el polonio que es extraído cuantitativamente en un rango de pH comprendido entre 1,5 y 2,0 [111]. Asimismo, el uranio y el plutonio cuando se encuentran en estado de oxidación +4, también son coextraídos con el TTA en benceno [1; 170; 143]. Por tanto, se van a variar dos factores, el pH de la disolución nítrica de partida y la concentración de un agente reductor, el

clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), para ajustar las valencias de los emisores alfa en estudio. La cantidad de clorhidrato de hidroxilamina que se utilizó en este ensayo fue de 250 mg y 500 mg. Los emisores alfa estudiados fueron: uranio enriquecido, ^{210}Po , ^{239}Pu , ^{226}Ra y ^{241}Am . En la tabla 10.1 se presentan los cuatro métodos ensayados. Los diferentes métodos ensayados se realizaron mediante el siguiente procedimiento:

1. Se parte de una disolución de HCl 1 M a la que se adicionan 5 mg de portador de Fe (III) y la cantidad variable del clorhidrato de hidroxilamina, llevándose la disolución a sequedad.
2. Se disuelve el residuo con una disolución de HNO_3 al pH ensayado (1 – 1,5) y, posteriormente, se ajusta a dicho pH con un pHmetro.
3. Se pasa la disolución a un frasco de 70 mL con 10 mL de TTA disuelto en benceno (10% p/v) y se lava dos veces con una disolución de HNO_3 preparada al pH ensayado.
4. Se reextraen los elementos presentes en la fase orgánica en dos etapas con HNO_3 2 M.
5. Se evapora la disolución obtenida a sequedad en una plancheta de acero inoxidable y se realiza su recuento en un contador de flujo continuo de gas.

Tabla 10.1
Recuperación del método radioquímico del torio.

Método	Concentración de $(\text{NH}_2\text{OH})\text{Cl}$	pH
A	0,72 M	1,0
B	0,36 M	1,0
C	0,72 M	1,25
D	0,36 M	1,25

En la tabla 10.2 se presentan el porcentaje de recuperación obtenido en los 4 métodos ensayados. Asimismo, en la tabla 10.3 se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la selectividad de los cuatro métodos para: uranio enriquecido, ^{210}Po , ^{239}Pu , ^{226}Ra y ^{241}Am (véase anejo 11).

Las conclusiones que se obtienen con los resultados obtenidos son las siguientes:

- *Torio*: se observa como en todos los métodos ensayados, la recuperación es cuantitativa, por lo que ni la variación del pH ni la variación de la concentración del reductor son limitantes en el rendimiento de separación.
- *Uranio*: las mejores selectividades se obtienen para los casos de los métodos B y D, en los que la concentración del clorhidrato de hidroxilamina era 0,36 M pero el pH utilizado fue de 1,0 y 1,25.
- *Polonio*: como queda de manifiesto en los resultados obtenidos, el polonio es dependiente tanto del pH como de la concentración del reductor. Se observa como a pH 1,25 y a cualquier concentración del reductor, el polonio es coextraído en la fase orgánica. Por otra parte, a pH 1,0 al aumentar la concentración del reductor la selectividad aumenta. Por tanto, de los cuatro métodos ensayados se ha seleccionado como más idóneo el método A.
- *Plutonio*: en el caso del plutonio la máxima selectividad se consigue al aumentar la concentración del reductor independientemente del pH utilizado. Por tanto, los métodos idóneos son el método A y C.

Tabla 10.2

Recuperación (%) de ^{230}Th de los 4 métodos en estudio.

Método	Peso (mg)	Actividad inicial (Bq)	Actividad (Bq)		Recuperación (%)
A	0,0	7,59 ± 0,17	7,71	± 0,32	101,5
	0,0		7,43	± 0,37	97,8
B	0,0	7,59 ± 0,17	7,56	± 0,31	99,5
	0,0		7,19	± 0,29	94,7
C	0,5	7,59 ± 0,17	7,58	± 0,40	99,8
	0,0		7,50	± 0,31	98,8
D	2,4	13,23 ± 0,40	13,75	± 0,51	104
	1,7		13,37	± 0,49	101

Las incertumbres están expresadas para k=1

Tabla 10.3
Recuperación (%) de ^{230}Th de los 4 métodos en estudio.

Método	Elemento	Peso (mg)	Actividad Inicial (Bq)	Actividad (Bq)	Separación (%)	Factor de descont.
A	Uranio	0,0	28,60 ±	0,873 ± 0,040	96,9	3,28·10 ¹
		0,0	0,72	0,675 ± 0,035	97,6	4,24·10 ¹
	^{210}Po	0,0	5,91 ± 0,17	0,1576 ± 0,0066	97,3	3,75·10 ¹
		0,0		0,1315 ± 0,0053	97,8	4,49·10 ¹
	^{239}Pu	0,0	4,18 ± 0,10	0,0301 ± 0,0016	99,3	1,39·10 ²
		0,0		0,0273 ± 0,0011	99,3	1,53·10 ²
	^{226}Ra	0,0	19,62 ±	0,422 ± 0,022	97,8	4,65·10 ¹
		0,0		0,41	0,509 ± 0,021	97,4
	^{241}Am	0,0	50,1 ± 4,5	0,00655 ± 0,00036	100,0	7,65·10 ³
		0,0		0,00680 ± 0,00028	100,0	7,37·10 ³
B	Uranio	0,3	28,60 ±	0,2021 ± 0,0084	99,3	1,42·10 ²
		0,0	0,72	0,1322 ± 0,0054	99,5	2,16·10 ²
	^{210}Po	0,0	5,91 ± 0,17	1,613 ± 0,074	72,7	3,66·10 ⁰
		0,0		1,595 ± 0,082	73,0	3,71·10 ⁰
	^{239}Pu	0,0	4,18 ± 0,10	0,064 ± 0,062	98,5	6,55·10 ¹
		0,0		0,0315 ± 0,0016	99,2	1,33·10 ²
	^{226}Ra	0,0	9,12 ± 0,41	0,00325 ± 0,00013	100,0	2,81·10 ³
		0,2		0,013 ± 0,062	99,9	6,89·10 ²
	^{241}Am	0,4	50,1 ± 4,5	0,151 ± 0,007	99,7	3,32·10 ²
		0,1		0,391 ± 0,064	99,2	1,28·10 ²
C	Uranio	0,1	28,61 ±	1,750 ± 0,095	93,9	1,63·10 ¹
		0,0	0,72	2,45 ± 0,10	91,4	1,17·10 ¹
	^{210}Po	0,2	5,91 ± 0,17	0,497 ± 0,026	91,6	1,19·10 ¹
		0,0		0,985 ± 0,041	83,3	6,00·10 ⁰
	^{239}Pu	0,5	37,5 ± 3,8	0,0397 ± 0,0017	99,0	1,05·10 ²
		0,5		0,02060 ± 0,00083	99,5	2,03·10 ²
	^{226}Ra	0,0	66,8 ± 4,2	0,1502 ± 0,0081	98,4	6,08·10 ¹
		0,2		0,1439 ± 0,0059	98,4	6,34·10 ¹
	^{241}Am	0,3	21,78 ± 1,6	0,0183 ± 0,0010	100,0	2,74·10 ³
		0,0		0,02054 ± 0,00084	100,0	2,44·10 ³
D	Uranio	3,6	28,61 ±	0,1727 ± 0,0064	99,38	1,60·10 ²
		4,2	0,72	0,1623 ± 0,0060	99,41	1,71·10 ²
	^{210}Po	0,8	5,91 ± 0,17	4,47 ± 0,16	53,42	2,14·10 ⁰
		1,1		4,87 ± 0,18	49,26	1,97·10 ⁰
	^{239}Pu	3,6	37,5 ± 3,8	0,819 ± 0,030	97,81	4,57·10 ¹
		2,4		0,908 ± 0,033	97,58	4,13·10 ¹
	^{226}Ra	1,5	66,8 ± 4,2	0,874 ± 0,032	98,70	7,69·10 ¹
		1,2		1,842 ± 0,068	97,25	3,64·10 ¹
	^{241}Am	3,5	21,78 ± 1,6	0,0313 ± 0,0012	99,86	6,94·10 ²
		1,8		0,01967 ± 0,00073	99,91	1,11·10 ³

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

- *Radio*: los resultados obtenidos muestran como las selectividades son bajas para el método A (97,6%) y método D (90,55%). Esta baja selectividad en realidad no es debida al radio sino a la presencia de sus descendientes: ^{218}Po , ^{214}Po y ^{210}Po . Este hecho fue comprobado repitiendo las medidas en el tiempo sin observarse aumento en el recuento, hecho que advertiría de la presencia de radio por el crecimiento de sus descendientes de vida corta. Por tanto, cualquiera de los métodos podría ser utilizado. Por otra parte, en el método completo el radio ya habría sido separado en una etapa previa, y no habría presencia de éste en la disolución ácida de partida.
- *Americio*: se observa como la selectividad de todos los métodos es muy alta por lo que se podría utilizar cualquier método.

Por tanto, teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, se concluye que el método más idóneo es el método A, esto es, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,72 M con ajuste a pH 1,0. Es importante tener presente que este método no produce residuo en la plancheta por lo que no es necesaria la corrección de la eficiencia por autoabsorción.

10.4. Seguimiento del método radioquímico en el método completo empleando ^{234}Th como trazador

10.4.1. Introducción

Una vez seleccionado el método A, se realizó dicho método con el proceso completo, iniciado desde el método de coprecipitación, junto con los restantes emisores alfa en estudio, esto es, uranio enriquecido, ^{210}Po , ^{239}Pu , ^{226}Ra y ^{241}Am . Los resultados obtenidos en la recuperación del ^{230}Th al aplicar el método propuesto se presentan en la tabla 10.4. Como se observa, los resultados obtenidos son inferiores a los esperados y a los de estudios anteriores, en los que todo el torio era recuperado por el método radioquímico propuesto. Por tanto, las razones de estos resultados anómalos se pueden deber a pérdidas durante alguna de las etapas previas a la separación de torio, o a un enmascaramiento por un complejo que forme el torio con algún anión presente en la disolución de partida. Al ser el ^{234}Th un emisor beta/gamma, es posible determinar su

actividad bien midiendo sus emisiones beta en un contador proporcional o bien sus fotones gamma con un detector de germanio. Al no tener el ^{234}Th emisiones alfa, se puede emplear junto con el ^{230}Th , sin que se produzcan interferencias en la medida de éste. Por tanto, se decidió seguir el proceso mediante espectrometría gamma por ser más rápida y sencilla su aplicación. La separación del ^{234}Th se realizó a partir de una disolución de uranio natural suministrada por el Proyecto de Reelaboración Hidrometalúrgica y Residuos Radiactivos del CIEMAT. El método utilizado para la separación del ^{234}Th se presenta en el anejo 8.

Tabla 10.4

Resultados obtenidos de ^{230}Th en el método completo.

Tanda	Actividad inicial (Bq)	Peso (mg)	cpm	Actividad (Bq)	Recuperación (%)
Th-1	16,33 ± 0,16	0,0	17,7	4,09 ± 0,22	25,0
Th-2		0,0	37,4	9,64 ± 0,51	59,0
Th-3		0,0	18,8	4,70 ± 0,20	28,8
Th-4		0,0	35,9	8,86 ± 0,41	54,2
Valores medios				6,8 ± 2,8	41,8

Las incertidumbres están expresadas para $k=1$.

10.4.2. Seguimiento del trazador de ^{234}Th durante el método del torio total

En la tabla 10.5 se presentan los resultados de los rendimientos obtenidos para las diferentes alícuotas tomadas durante la realización del método del torio total. Para poder estudiar los resultados de los rendimientos de las diferentes etapas el método, se han detallado en una serie de diagramas (figuras 10.1 a 10.3). En la parte izquierda de cada figura se presenta un esquema del método general y a la derecha un detalle con los rendimientos de las diferentes etapas en las que se realizaron medidas del ^{234}Th . Los rendimientos reflejados en las diferentes tablas de dichas figuras son referidos a la actividad del trazador de ^{234}Th empleado al comienzo del método.

En la figura 10.1 se han representado los rendimientos obtenidos en los filtros del método de coprecipitación, en la digestión ácida de los mismos y en el método del radio total. Como se observa el torio es recuperado cuantitativamente en el método de coprecipitación, ya que se obtuvo un rendimiento del 0,34% en el filtrado del método

Tabla 10.5

Resultados obtenidos en el seguimiento de las diferentes etapas del método de los principales emisores alfa con trazador de ^{234}Th .

Figura	Referencia	Alícuota (g)	Actividad inicial (Bq)	Actividad (Bq)	Rendimiento (%)
10.1	I-FIL-1	25,1	$8,44 \cdot 10^2 \pm 3,57 \cdot 10^1$	$< 5,33 \cdot 10^0$	0,63
	I-FIL-2	24,8		$< 4,10 \cdot 10^{-1}$	0,05
	DIG-1	121,8	$1,83 \cdot 10^4 \pm 7,48 \cdot 10^2$	$8,82 \cdot 10^3 \pm 4,49 \cdot 10^2$	48,19
	DIG-2	123,6		$8,27 \cdot 10^3 \pm 3,68 \cdot 10^2$	45,18
	AEDT-1	25,8	$1,68 \cdot 10^4 \pm 6,88 \cdot 10^2$	$7,48 \cdot 10^3 \pm 3,12 \cdot 10^2$	44,58
	AEDT-2	24,9		$8,20 \cdot 10^3 \pm 3,54 \cdot 10^2$	48,86
10.2	PRE-1	20,9	$1,64 \cdot 10^4 \pm 6,72 \cdot 10^2$	$7,17 \cdot 10^3 \pm 3,08 \cdot 10^2$	42,73
	PRE-2	21,2		$8,00 \cdot 10^3 \pm 3,44 \cdot 10^2$	47,66
	FLIX-1	152,4	$1,68 \cdot 10^4 \pm 6,88 \cdot 10^2$	$< 4,82 \cdot 10^1$	0,29
	FLIX-2	158,9		$2,23 \cdot 10^1 \pm 2,32 \cdot 10^2$	0,14
	REC-1	60,5	$1,68 \cdot 10^4 \pm 6,88 \cdot 10^2$	$7,68 \cdot 10^3 \pm 3,33 \cdot 10^2$	45,76
	REC-2	61,0		$8,78 \cdot 10^3 \pm 3,83 \cdot 10^2$	52,33
	FILTRO-1	P ¹	$1,64 \cdot 10^4 \pm 6,72 \cdot 10^2$	$1,09 \cdot 10^2 \pm 5,18 \cdot 10^0$	0,65
	FILTRO-2	P ¹		$< 1,53 \cdot 10^2$	0,93
10.3	REF-1	11,0	$1,64 \cdot 10^4 \pm 6,72 \cdot 10^2$	$3,59 \cdot 10^1 \pm 5,17 \cdot 10^0$	0,22
	REF-2	11,0		$3,04 \cdot 10^1 \pm 4,72 \cdot 10^0$	0,19
	LAV-1	19,7	$1,64 \cdot 10^4 \pm 6,72 \cdot 10^2$	$3,30 \cdot 10^2 \pm 1,73 \cdot 10^1$	2,01
	LAV-2	19,8		$2,70 \cdot 10^2 \pm 1,26 \cdot 10^1$	1,65
	ORG-1	25	$1,59 \cdot 10^4 \pm 6,52 \cdot 10^2$	$1,37 \cdot 10^1 \pm 2,23 \cdot 10^{-1}$	0,09
	ORG-2	25		$1,18 \cdot 10^1 \pm 2,09 \cdot 10^0$	0,07
	REEX-1	42,0	$1,59 \cdot 10^4 \pm 6,52 \cdot 10^2$	$8,70 \cdot 10^3 \pm 3,69 \cdot 10^2$	54,75
	REEX-2	42,3		$1,02 \cdot 10^4 \pm 4,86 \cdot 10^2$	64,35

Las incertidumbres están expresadas para $k=2$.

¹ Geometría de medida consistente en un filtro.

de coprecipitación lo implica una recuperación del 99,66% (I-FIL). Asimismo, después de realizar la digestión ácida de los filtros (DIG) se obtiene un rendimiento del 46,68%, valor que es equivalente al del apartado 5.4. "Coeficientes de reparto". Por otra parte, el rendimiento obtenido en la disolución resultante en el método del radio total, 46,72%, es también equivalente al mostrado en el apartado 5.4. "Coeficientes de reparto".

En la figura 10.2 se detallan los rendimientos obtenidos en las diferentes etapas del proceso para la recuperación del torio de la disolución obtenida en el método del radio total. Los aspectos a reseñar en base a los resultados obtenidos son los siguientes:

- Todo el torio presente en la disolución del método del radio total es retenido en el precipitado de hidróxido de hierro (PRE) ya que se obtuvo un 45,20%, aspecto que queda verificado al no encontrarse torio en el filtrado (FLIX) ya que el rendimiento fue de 0,22%.
- El proceso del lixiviado del precipitado consigue arrastrar satisfactoriamente el torio (REC) al obtenerse un rendimiento del 49,04%. Este hecho fue comprobado midiendo el filtro resultante en dicho proceso (FILTRO) ya que se comprobó la ausencia del ^{234}Th al obtenerse un rendimiento del 0,79%.
- Como se observa, el rendimiento obtenido en el precipitado (PRE) es ligeramente inferior al de la disolución clorhídrica del lixiviado (REC). Este hecho se debe a pequeñas diferencias existentes entre la geometría de calibración y la de las muestras preparadas. En el caso de la geometría de medida se impregnó con el patrón toda la superficie del filtro, mientras que en la muestra fue ligeramente inferior al quedar sin cubrir la parte ocupada por el embudo de filtración.

En la figura 10.3 se presentan los rendimientos obtenidos en las diferentes etapas del método del torio total. Como fue comprobado anteriormente, todo el torio es recuperado en la digestión ácida y proceso de recuperación del torio de la disolución obtenida en el método del radio total (REEX). Sin embargo los rendimientos alcanzados en el método de extracción líquido-líquido del torio son inferiores a los esperados, esto es 59,55%. Al observar los rendimientos obtenidos en el refinado (REF), disoluciones de lavado (LAV) y fase orgánica (ORG), no se justifican dichas pérdidas, ya que los rendimientos obtenidos son inferiores al 2%. En un primer momento se pensó en la posible presencia de algún compuesto que acomplejase al torio en la fase acuosa y evitara su paso a la fase orgánica. Los posibles aniones acomplejantes serían el AEDT, acetato, sulfato o amonio que provendrían del proceso de recuperación del torio de la disolución obtenida en el método del radio total. Esta hipótesis fue rechazada ya que se realizó el método del torio total utilizando únicamente la disolución obtenida en el proceso de recuperación del torio del método del radio total, obteniéndose un rendimiento del 101,65% y 100,16% en dos muestras trazadas con ^{234}Th .

La solución al problema descrito en el párrafo anterior, fue que el torio quedaba retenido en la parte inferior del vaso de precipitados en el que se concentró por evaporación la disolución constituida por la disolución clorhídrica obtenida en la digestión ácida de los filtros y en la recuperación del torio del método del radio total.

En la tabla 10.6 se presentan los resultados de la actividad del trazador de ^{234}Th una vez realizado el arrastre del contenido del fondo del vaso con ayuda de una varilla policia y HCl 4 M en caliente. Como se observa, el porcentaje obtenido es junto con el del método del torio total equivalente al contenido inicial. El hecho de que el torio quedaba retenido en el fondo del vaso de precipitados, también quedó comprobado con el segundo seguimiento descrito en el párrafo anterior en el que como fue comentado se obtuvo el 100,9% del torio y en cuyo caso no se evaporó la disolución clorhídrica de partida.

Tabla 10.6

Resultados obtenidos en la actividad del trazador de ^{234}Th recuperado del fondo del vaso de precipitados donde se evaporó la disolución inicial a pequeño volumen.

Referencia	Alícuota	Actividad inicial (Bq)	Actividad (Bq)	Rendimiento (%)
VASO-1	10	$1,59 \cdot 10^4 \pm 6,52 \cdot 10^2$	$7,68 \cdot 10^3 \pm 2,90 \cdot 10^2$	44,40
VASO-2	10		$7,96 \cdot 10^3 \pm 3,17 \cdot 10^2$	50,06

Las incertidumbres están expresadas para $k=1$.

10.6. Determinación de la actividad de las muestras

10.6.1. Cálculo de la actividad del torio total

La actividad de una muestra (A) se determina mediante la siguiente expresión:

$$A = \frac{cpm_m - cpm_f}{60 \cdot E \cdot fa \cdot r_q \cdot V} \quad (10.6)$$

donde,

cpm_m es la tasa de recuento de la muestra, en cuentas por minuto;

cpm_f es la tasa de recuento del fondo, en cuentas por minuto;

E es la eficiencia de recuento, en tanto por uno;

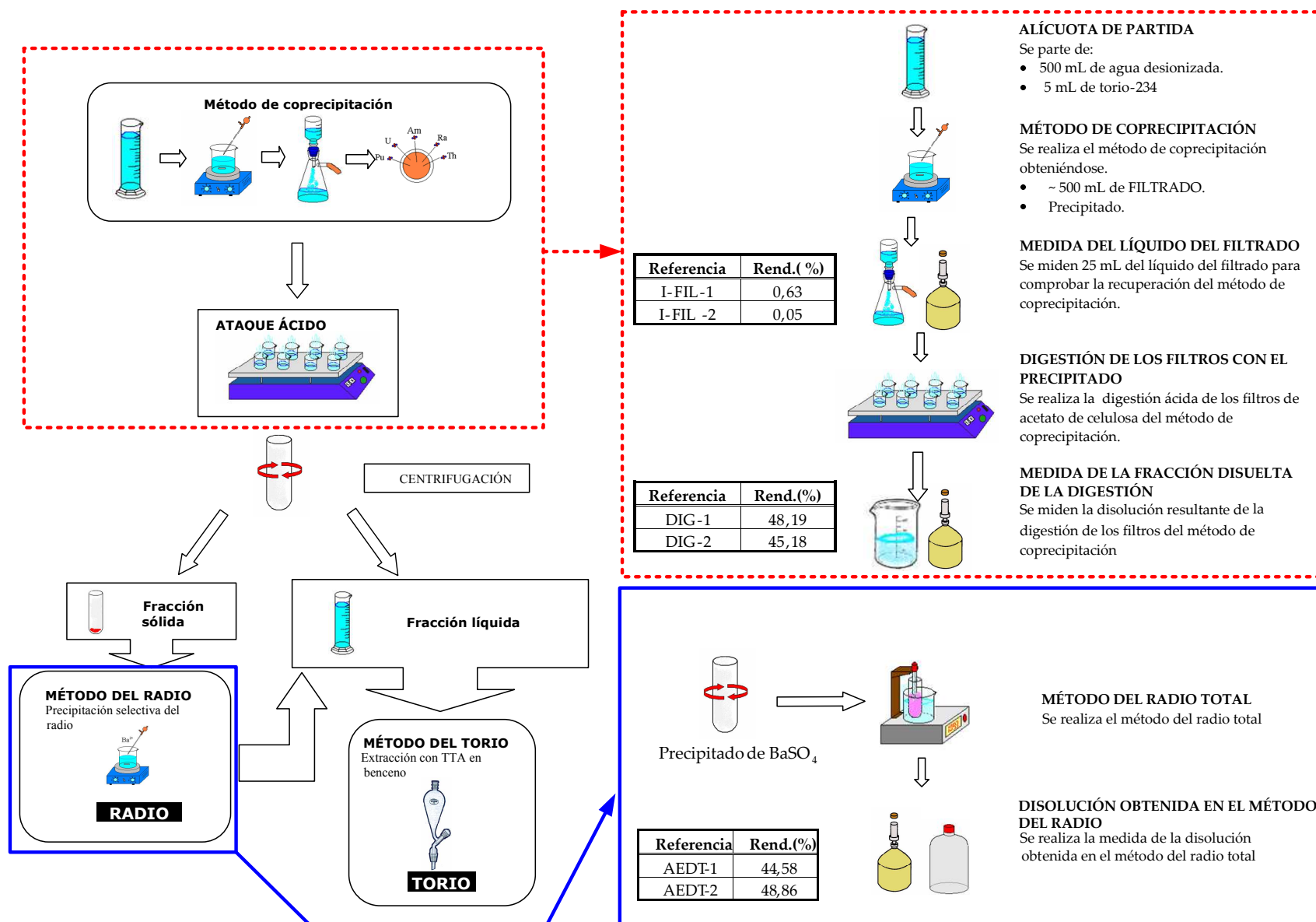


Figura 10.1. Rendimientos obtenidos en el método de coprecipitación, digestión de los filtros y disolución del método del radio total.

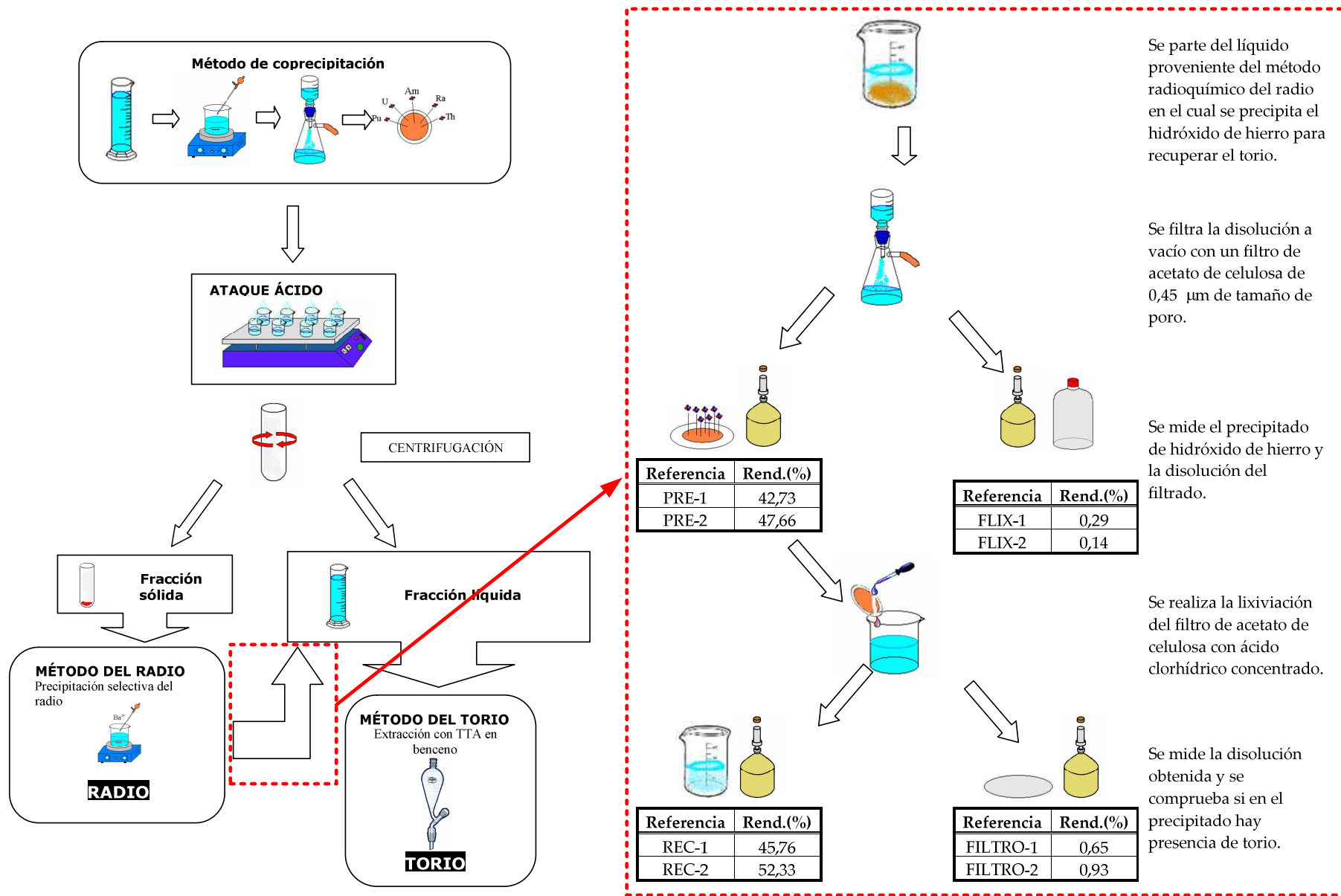


Figura 10.2. Rendimientos alcanzados en el método para la recuperación del torio de la disolución obtenida en el método del radio total.

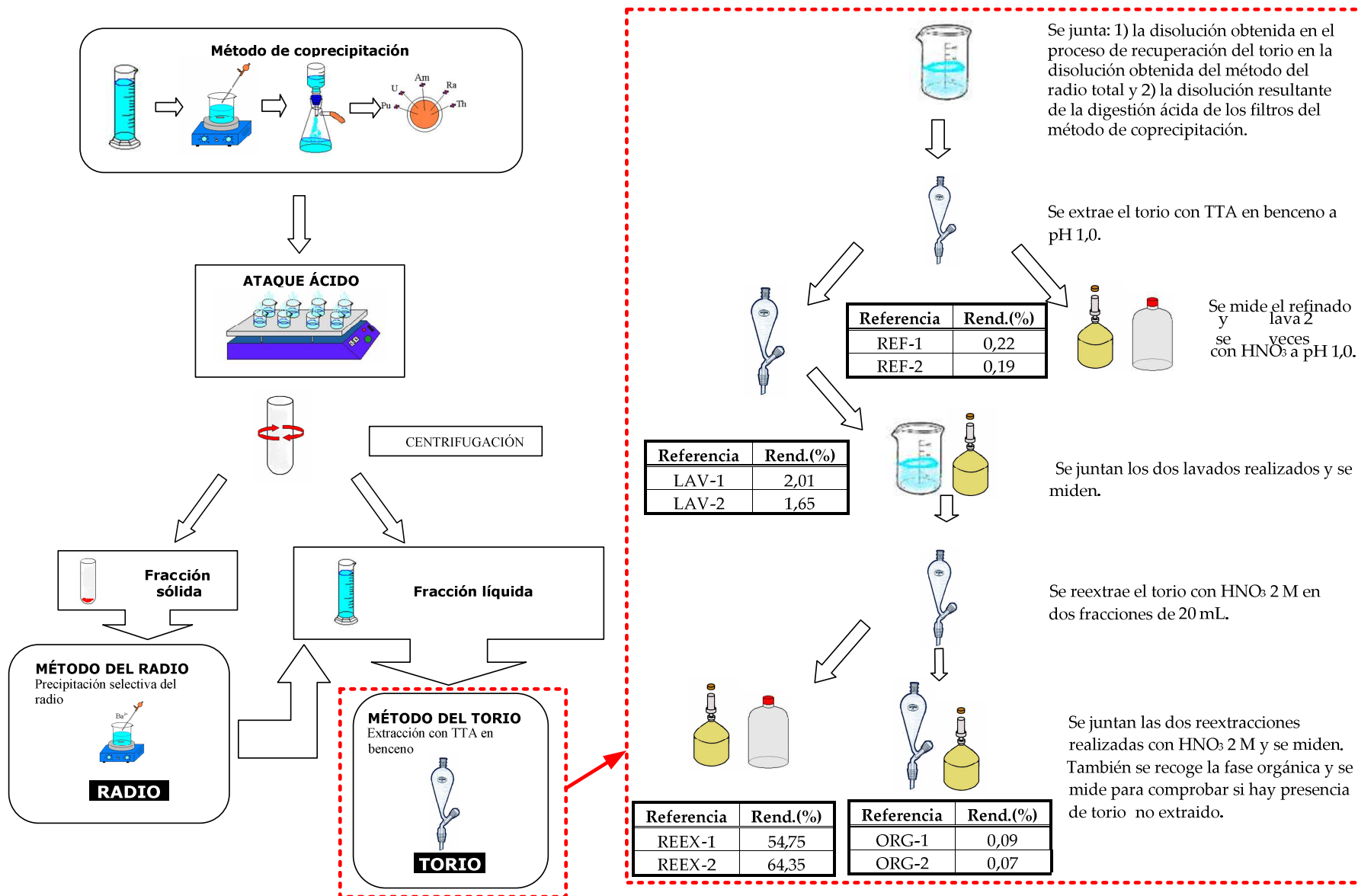


Figura 10.3. Rendimiento obtenido en el método del torio total.

f_a es el factor de autoabsorción;

r_q es el rendimiento químico del proceso radioquímico determinado a partir del ^{234}Th adicionado, como el cociente entre la actividad obtenida al final del método y la adicionada inicialmente, en tanto por uno;

V es el volumen de muestra, en litros.

La fuente de calibración utilizada para determinar la eficiencia de recuento del sistema de medida se preparó evaporando a sequedad una disolución de referencia de ^{241}Am . En la tabla 10.7 se presentan las energías de los principales isótopos del torio que son emisores alfa y que provienen de las series radiactivas naturales, esto es, ^{227}Th , ^{228}Th , ^{230}Th y ^{232}Th . Como se observa en dicha tabla, las energías de los isótopos del torio son en algunos casos superiores y en otros inferiores por lo que se puede determinar la eficiencia de recuento empleando una fuente de calibración de ^{241}Am .

Tabla 10.7

Energías e intensidad de emisión del ^{227}Th , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th y ^{241}Am [23].

Radionucleido	Energía (keV)	Intensidad de emisión (%)
^{227}Th	$5708,8 \pm 1,6$	$8,3 \pm 0,3$
	$5713,2 \pm 1,6$	$4,89 \pm 0,20$
	$5977,72 \pm 0,10$	$23,5 \pm 0,9$
	$6038,01 \pm 0,15$	$24,2 \pm 0,9$
^{228}Th	$5340,38 \pm 0,22$	$26,2 \pm 0,2$
	$5423,28 \pm 0,22$	$73,2 \pm 0,2$
^{230}Th	$4620,5 \pm 1,5$	$23,4 \pm 0,1$
	$4687,0 \pm 1,5$	$76,3 \pm 0,3$
^{232}Th	3954 ± 8	23 ± 2
	4013 ± 3	77 ± 2
^{241}Am	$5485,80 \pm 0,12$	$84,45 \pm 0,10$
	$5442,86 \pm 0,12$	$13,23 \pm 0,10$

10.6.2. Estimación de la incertidumbre de la actividad del torio total

La incertidumbre expandida de la actividad de la muestra, $U(A)$, es la siguiente expresión:

$$U(A) = k \cdot A \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{c}\right)^2 + \left(\frac{u(E)}{E}\right)^2 + (u(r_q))^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \quad (10.7)$$

donde,

$U(A)$ es la incertidumbre expandida asociada a la actividad de la muestra, en Bq·L⁻¹;

k es el factor de cobertura;

c son las cuentas de la muestra, en cuentas;

y el resto de términos han sido definidos anteriormente.

Las incertidumbres que se han tenido en cuenta son las de la medida, la de la eficiencia, la del rendimiento químico y la del volumen del que se ha partido. La incertidumbre debido a la eficiencia se estima según la siguiente expresión:

$$u(E) = \sqrt{(1/cpm_p) + u(p)^2} \quad (10.8)$$

donde,

$u(E)$ es la incertidumbre de la eficiencia de recuento,

$u(p)$ es la incertidumbre de la fuente de calibración.

La incertidumbre del rendimiento químico, es la debida a la medida por espectrometría gamma o contador proporcional.

10.6.3. Cálculo de la actividad mínima detectable del torio total

La actividad mínima detectable de la muestra (AMD) se determina con la siguiente expresión [30]:

$$AMD = \frac{3,29 \cdot \sqrt{\frac{cpm_f}{T_m} + \frac{cpm_f}{T_f}} + 2,7 \cdot \left(\frac{1}{T_m} + \frac{1}{T_f} \right)}{60 \cdot E \cdot fa \cdot r_q \cdot V} \quad (10.9)$$

donde,

AMD es la actividad mínima detectable de la muestra, en Bq·L⁻¹;

T_m es el tiempo de medida de la muestra, en minutos;

T_f es el tiempo de medida del fondo, en minutos;

y el resto de los términos han sido definidos anteriormente.

10.7. Conclusiones y método propuesto para el torio total

A partir de los resultados obtenidos en los diferentes estudios presentados en este capítulo, se ha podido establecer el método más idóneo para la separación radioquímica del torio total. El método consiste en la extracción líquido-líquido del torio con TTA disuelto en benceno de una disolución nítrica a pH 1,0 con una reacción de reducción previa con clorhidrato de hidroxilamina y reextracción con HNO₃ 2 M.

Durante el estudio se comprobó como la extracción líquido-líquido con TTA en benceno para el torio de una disolución de HNO₃ con un rango de pH comprendido entre 1,0 y 1,5 proporciona una recuperación cuantitativa del torio aunque es un método poco selectivo. Por ello, se decidió realizar un estudio variando el pH de la disolución nítrica y la valencia de los emisores alfa con el empleo de clorhidrato de hidroxilamina como agente reductor. Las variaciones realizadas fueron:

- pH: se utilizaron disoluciones de HNO₃ con pH 1,0 y 1,25.
- Clorhidrato de hidroxilamina: 250 mg y 500 mg.

Se realizaron cuatro métodos con las cuatro posibles combinaciones, resultando que el método más selectivo era aquel en el que se empleaba una disolución nítrica a pH 1,0 y 500 mg de clorhidrato de hidroxilamina. Se observó asimismo que en ninguno de los métodos ensayados se obtenía ningún residuo en la plancheta por lo que no es necesaria la corrección de la actividad por autoabsorción. Sin embargo, al realizar el método completo para la determinación de los principales emisores alfa se comprobó que se producían resultados inferiores a los esperados junto con alguna dispersión entre los mismos. Por esta razón, se decidió realizar un seguimiento del proceso utilizando como trazador una disolución de ²³⁴Th, empleado por su fácil seguimiento por espectrometría gamma. Por una parte, se comprobó que no se producía ningún enmascaramiento con aniones procedentes del método radioquímico del radio. Finalmente, se comprobó que el torio quedaba adherido al vaso de precipitados aún

realizando lavados en dicho vaso. Debido a esta razón, se ha decidido en este método utilizar como trazador el ^{234}Th , de forma que se pueda determinar el rendimiento químico a partir de él. Este empleo de trazador se aconseja ya que no se puede asegurar que no se produzcan pérdidas de torio cuando se realiza una preconcentración de la disolución de partida por evaporación, proceso que es necesario realizar en el método completo.

En el anejo 9 se detalla el método radioquímico para la separación del torio mediante el método propuesto en el presente capítulo. En la figura 10.4 se presentan los diferentes pasos del método propuesto.

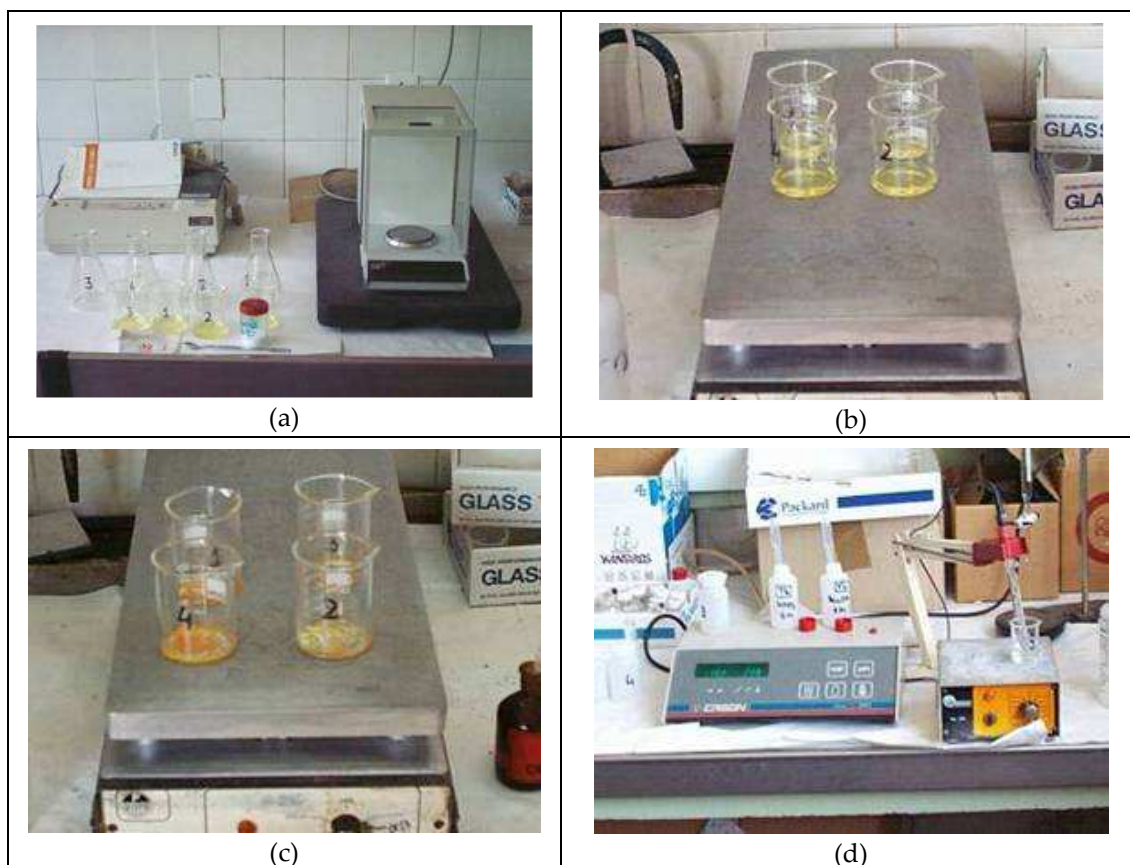


Figura 10.4. Diferentes pasos del método radioquímico del torio total: a) toma de la alícuota y adición del clorhidrato de hidroxilamina, b) evaporación de la disolución, c) residuo obtenido tras la evaporación a sequedad de la disolución, d) ajuste del pH de la disolución nítrica a 1,0.

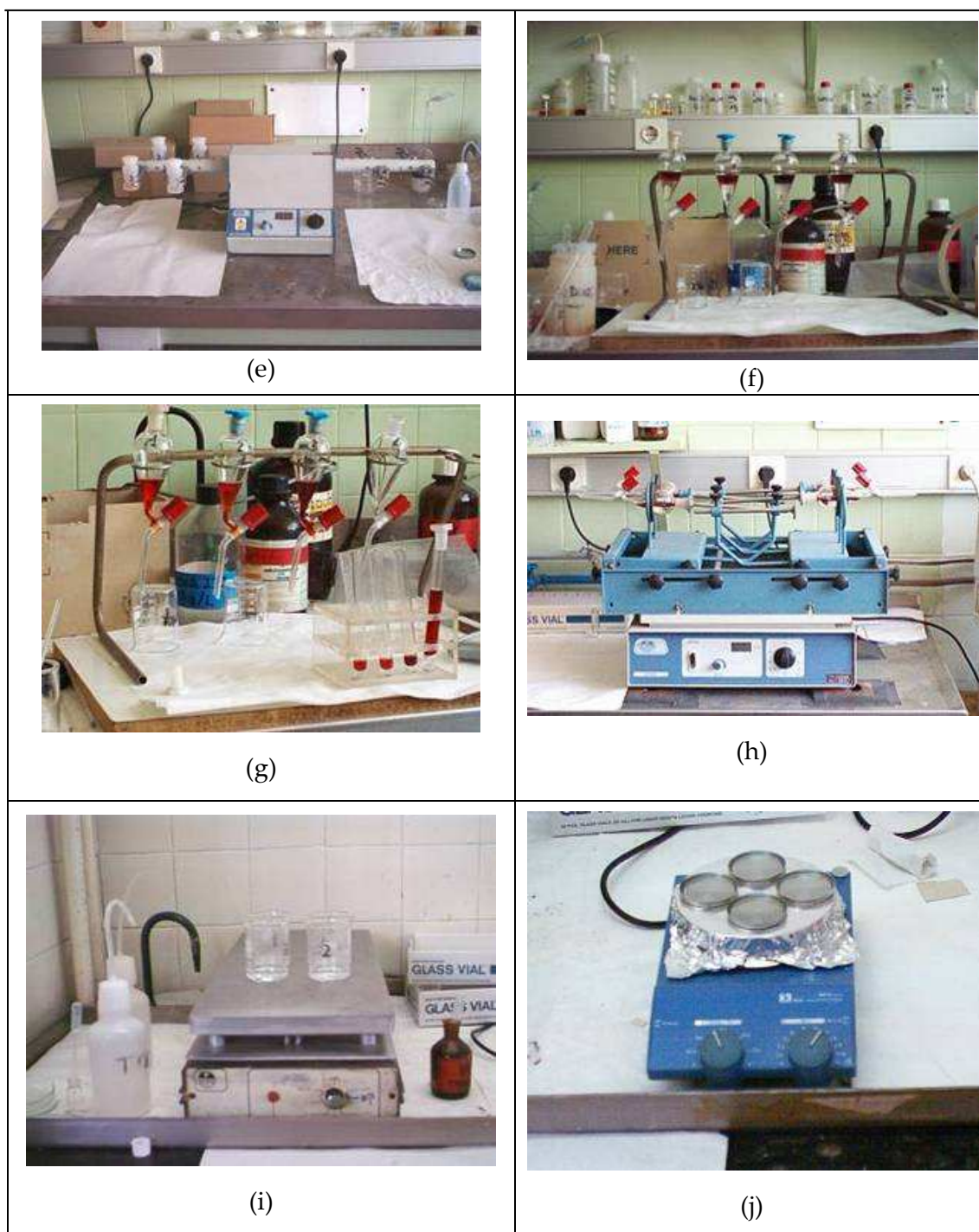
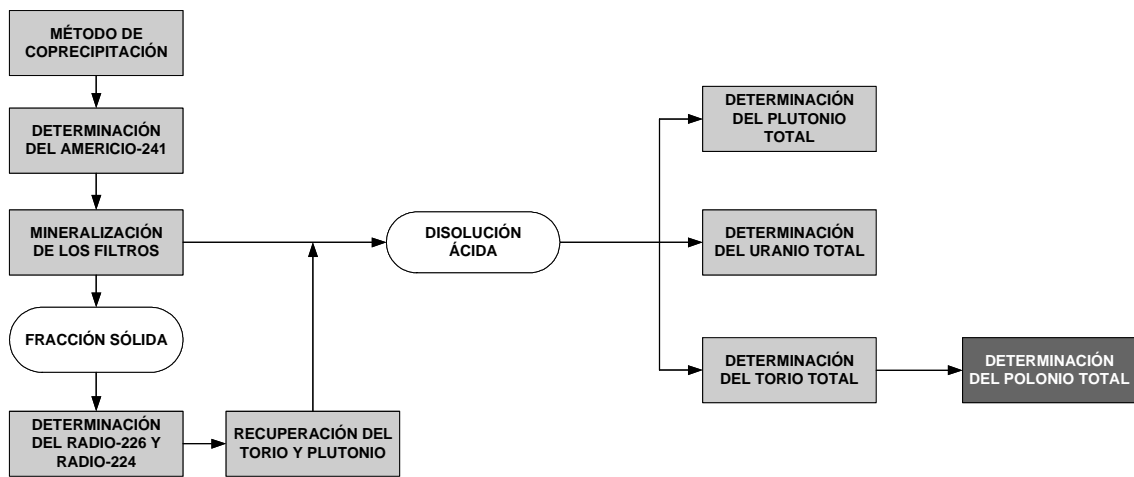


Figura 10.4 (Continuación). Diferentes pasos del método radioquímico del torio total: e) agitación de los botes de 70 mL, f) decantación de la fase orgánica en un embudo de decantación, g) separación de la fase orgánica previo a la reextracción con HNO₃, h) reextracción del torio con HNO₃ 2 M, i) evaporación de la disolución nítrica obtenida en la reextracción a sequedad, j) evaporación a sequedad de la disolución en plancheta de acero inoxidable tipo beta.

**11. PROCEDIMIENTO RADIOQUÍMICO PARA LA
DETERMINACIÓN DEL POLONIO TOTAL**



- A** Etapa desarrollada en el presente capítulo.
- B** Etapa desarrollada en capítulos anteriores.

11.1. Introducción

El polonio se encuentra en la naturaleza en rocas y suelos, así como en la atmósfera y en las aguas naturales como resultado de la desintegración del ^{222}Rn y de la consecuente deposición de éste [173-176]. Otras fuentes naturales son las erupciones volcánicas, fuegos, quema de combustibles fósiles, migración de la sal del mar y resuspensión de partículas sólidas [177-180]. Asimismo, el polonio es utilizado en estudios medioambientales para la caracterización de masas de aire, de forma que se pueda conocer el origen y la edad de las mismas [181]. Debido a lo comentado anteriormente, el polonio es uno de los elementos que más contribución tiene en el cáncer de pulmón, sobre todo, al inhalarse en el humo de los cigarrillos [182; 183].

Los principales isótopos del polonio son el ^{210}Po ($t_{1/2} = 138$ días), ^{214}Po ($t_{1/2} = 165$ μs) y ^{218}Po ($t_{1/2} = 3,05$ min) provenientes todos ellos de la serie radiactiva natural del ^{238}U ; el ^{215}Po ($t_{1/2} = 1,78$ ms) proveniente de la serie radiactiva del ^{235}U ; y ^{216}Po ($t_{1/2} = 145$ ms) y ^{212}Po ($t_{1/2} = 300$ ns) provenientes de la serie radiactiva natural del ^{232}Th . Todos estos isótopos son emisores alfa, siendo el ^{210}Po el que más interés tiene en los estudios medioambientales debido a su contribución a la dosis interna y a su mayor período de semidesintegración y a su importancia en la determinación del ^{210}Pb . Debido a esta razón, los métodos radioquímicos presentes en la bibliografía son para este isótopo del polonio:

a) Coprecipitación

El polonio puede ser separado mediante coprecipitación, si bien la mayoría de estos métodos son utilizados para preconcentrarlo y, posteriormente, separarlo con otros métodos radioquímicos. De entre todos los métodos de coprecipitación destacan el hidróxido de hierro [178]; carbonato de calcio y oxiclورو de bismuto después de la adición de portadores de plomo y bismuto [184; 175]; y la formación del quelato insoluble formado por el pirrolidín diocarbamato de amonio (APDC) y el cobalto [177]. Por otra parte, existen métodos en los que sí que se realiza la separación completa del

polonio como es el caso de la coprecipitación del polonio en el precipitado que forma el telurio con cloruro estannoso [185].

b) Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido más empleada es la que utiliza el APDC disuelto en metilisobutilquenona [111; 176]. Asimismo existen cócteles de centelleo como el POLEX, que permiten separar el polonio mediante extracción líquido-líquido y medir directamente su concentración de actividad por centelleo líquido [181].

c) Extracción cromatográfica

Mediante la resina Sr.Spec de la compañía Eichrom, es posible separar el polonio de sus interferentes. La columna consiste en un éter de corona (bis-4-4'(5')-t-butil-ciclohexano-18-corona-6) fijado en el soporte CG-71 (polimetacrilato) [186].

d) Columnas de intercambio iónico

El polonio puede ser separado mediante el empleo de resinas aniónicas Dowex o mediante resinas catiónicas tales como la Bio-Rad AG50Wx8 [179].

e) Autodeposición en un disco metálico

El método utilizado por excelencia para separar el polonio es el que emplea la autodeposición de éste en un metal con un potencial redox inferior al suyo. Los metales que cumplen esta condición son: plata, cobre, acero inoxidable y níquel [187]. Aunque existen métodos para realizar la autodeposición en discos de cobre [173], el principal método fue el desarrollado por Flynn consistente en la reducción del Fe (III) a Fe (II) y posterior autodeposición del polonio en un disco de plata partiendo de una disolución clorhídrica [188]. Este es el método utilizado por la mayoría de laboratorios de radiactividad ambiental para la determinación del ^{210}Po .

11.2. Métodos radioquímicos ensayados

Se han ensayado diferentes métodos radioquímicos para la determinación del polonio total:

- Método de la autodeposición del polonio en un disco de plata.
- Método de coprecipitación mediante el quelato insoluble de pirrolidín ditiocarbamato de amonio (APDC) con cobalto.
- Método de coprecipitación en el precipitado formado por el telurio con el cloruro estannoso.

Como fue comentado en la introducción, el método más utilizado para la determinación del polonio es la autodeposición en disco de plata. En el caso de este método, el único aspecto a estudiar fue el de adaptar físicamente el disco para realizar tanto la separación como la posterior medida.

En el caso de los dos métodos de coprecipitación se estudió la manera de reducir las etapas de los métodos para poderse realizar en el transcurso de una jornada laboral. De esta forma, el método podría ser aplicado, como los restantes métodos propuestos en esta memoria, para poder informar de si es el polonio el emisor alfa que causa un valor del índice de actividad superior a $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$.

En los siguientes apartados se detallan los ensayos y resultados obtenidos con los tres métodos citados anteriormente.

11.3. Método de la autodeposición del polonio en un disco de plata

Este método de separación del polonio es una deposición espontánea del polonio en un disco de plata debido al potencial redox del polonio [188]. El método radioquímico comienza con la adición de 5 mL de HCl concentrado mediante el cual se disuelve en primer lugar el residuo inicial del que se parte tras la evaporación a sequedad de la disolución de una muestra. En un apartado posterior se detallará la composición exacta de la disolución llevada a sequedad. Durante esta evaporación a sequedad no se debe alcanzar una temperatura superior a 150°C ya que el polonio es volátil y se sufrirían pérdidas por volatilización. Una vez disuelto el residuo se adiciona 1 g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$

que elimina las posibles interferencias de Fe (III) y Cr (VI) que de estar presentes en disolución impedirían la total autodeposición del polonio en el disco de plata. Un posible exceso de $\text{HN}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ no afecta al rendimiento final de separación en el proceso radioquímico. Asimismo, también es adicionado portador de bismuto cuyo cometido es evitar que el ^{212}Bi , descendiente del ^{232}Th se deposite en el disco de plata.

Un factor crítico del método es el pH cuyo valor debe ser inferior a 2,5 para asegurar una recuperación cuantitativa del polonio. Este pH sería el que tiene la disolución clorhídrica de partida tras la disolución de los 5 mL de HCl a 50 mL. El volumen de 50 mL asegura también una recuperación total del torio, ya que por ejemplo con 70 mL el rendimiento es inferior.

Otro factor a controlar es la temperatura a la que se realiza la autodeposición, que debe estar comprendida entre 80 y 90°C, ya que a una temperatura inferior el rendimiento no es cuantitativo. Por ejemplo, si el proceso se realiza a 25°C el rendimiento es del 40%.

Finalmente, también se tiene que tratar de evitar la presencia de burbujas de aire en la superficie del disco de plata ya que éstas impiden físicamente la deposición espontánea del polonio.

Como se comentó en el apartado anterior, el principal aspecto que debe establecerse es la forma de fijar el disco de plata en un soporte y como situar éste último en el vaso de precipitados. Habitualmente, en los laboratorios que emplean este método se utiliza la propia celda en la que se realiza la electrodeposición para realizar la espectrometría alfa. Debido a que la filosofía general de los métodos propuestos es la de que sean fácilmente aplicables por cualquier laboratorio se trató de buscar la forma más sencilla de realizar la autodeposición. Para ello, se pegó el disco de plata en la superficie de una tira de metacrilato con un pegamento que resistiera las condiciones del método. En la figura 11.1 se presentan algunas de las etapas del método empleado y el anejo 10 se detalla el método empleado.

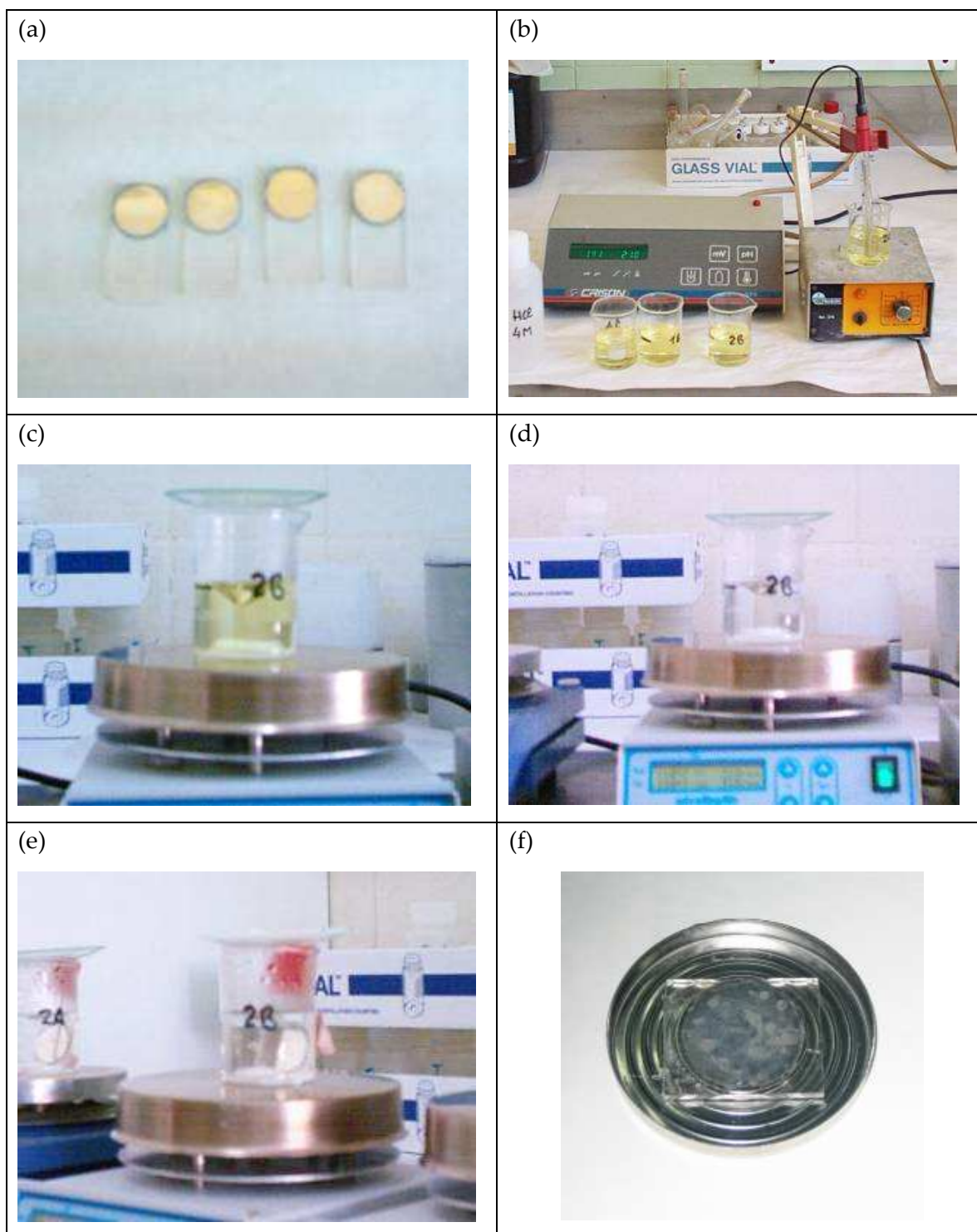


Figura 11.1. Diferentes pasos del método de la autodeposición del polonio en disco de plata: a) colocación de los discos de plata en la tira de metacrilato; b) ajuste del pH previo a la deposición espontánea; c) agitación de la disolución de partida antes de la adición de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, citrato sódico y portador de Bi^{3+} ; d) Cambio de color de amarillo a transparente después de la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} ; e) agitación de la disolución durante 75 minutos a 90°C y f) geometría de medida.

La determinación de la eficiencia de recuento del sistema detector se realizó ubicando un disco de plata situado sobre una placa de metacrilato en una plancheta de acero inoxidable de geometría beta (véase figura 11.1.f). Debido a que la energía media del ^{241}Am ($5479,98 \pm 0,17$ keV) es muy semejante a la del ^{210}Po ($5304,38 \pm 0,10$ keV), las fuentes de calibración se prepararon evaporando 1 mL de una disolución de referencia de ^{241}Am de 1389 dpm·mL⁻¹ en un disco de acero de las mismas dimensiones que el de plata y pegado en una tira de metacrilato.

La eficiencia media obtenida para 8 detectores de centelleo sólido de ZnS(Ag) fue de $45,83 \pm 0,61$ % y para 10 detectores de un contador proporcional fue de $35,75 \pm 0,22$ %.

11.3.1. Rendimiento del método radioquímico

Para determinar el rendimiento del método se ha utilizado una disolución de ^{210}Po de $12,17 \pm 0,20$ Bq·mL⁻¹. En la tabla 11.1 se presenta los resultados obtenidos en dos muestras preparadas con el método descrito. Como se observa, el rendimiento del método indica una recuperación cuantitativa ya que se obtuvo un 98,55%.

Tabla 11.1
Rendimiento del método radioquímico del polonio total mediante autodeposición en disco de plata.

Referencia	Actividad inicial (Bq)	cpm	Actividad (Bq)	Rendimiento (%)
Po-1	$12,17 \pm 0,20$	688,8	$11,80 \pm 0,33$	96,1
Po-2		670,7	$12,29 \pm 0,36$	101,0

Las incertidumbres están expresadas para $k=1$.

11.3.2. Selectividad del método radioquímico

En el estudio de la selectividad del método de la autodeposición en disco de plata, se partió de una disolución cuya composición se detalla en la tabla 11.2. El ^{226}Ra fue eliminado del estudio al tener la disolución ^{214}Po y ^{218}Po , que se generan a partir de la desintegración del ^{222}Rn . Como se observa en la tabla 11.2, la selectividad del método es elevada para los trazadores ensayados.

Tabla 11.2

Composición de la disolución utilizada en el estudio de la selectividad del método del polonio total y porcentaje de separación y factor de descontaminación obtenidos.

Isótopo	Volumen (mL)	Actividad (Bq)	Porcentaje de separación (%)	Factor de descontaminación
Uranio	1	28,6	99,95	$2,21 \cdot 10^3$
^{241}Am	1	23,15	99,94	$1,79 \cdot 10^3$
^{239}Pu	1	21,10	99,94	$1,63 \cdot 10^3$
^{230}Th	0,25	3,3	99,61	$2,55 \cdot 10^2$

Las incertidumbres están expresadas para $k=1$.

11.3.3. Incorporación del método del ^{210}Po en el método de determinación de los principales emisores alfa

Una vez que se comprobó que el rendimiento y la selectividad del método son satisfactorios, se planteó cual debería ser el momento en que se debía realizar el método propuesto dentro del proceso general. Las posibilidades fueron las siguientes:

- En el refinado obtenido en el método del uranio total, aunque en este caso no es aconsejable debido a que la composición de la disolución es nitrato de aluminio con ácido tartárico que produciría un residuo muy elevado al ser evaporada. Por tanto, el método del polonio total no partirá de este refinado y quedará descartado de este estudio.
- En el refinado procedente del método del plutonio total, que aunque no es una disolución acuosa pura debido a la presencia de una pequeña fracción de TTA en xileno, es apropiada para su empleo. Además de lo indicado anteriormente, la disolución tiene un medio HNO_3 0,75 M que facilita el tratamiento de la misma.
- En el refinado obtenido en el método del torio, que es una disolución de HNO_3 a pH 1 sin prácticamente presencia de la fase orgánica y también facilita el tratamiento de la muestra.

Por tanto, se ensayó el método en las disoluciones obtenidas en los refinados del método del torio y plutonio. En el caso del refinado del método del torio el porcentaje

del torio en la disolución es del 97,6% (véase capítulo 10) y en el del plutonio total un 99,6% (véase capítulo 8).

El proceso realizado consistió en evaporar el refinado obtenido en ambos métodos radioquímicos. En el caso del plutonio total, debido a la presencia de una pequeña fracción de TTA en xileno, fue necesario oxidar la materia orgánica con HNO₃ concentrado. Una vez obtenido el residuo, se disolvió en ambos casos con 5 mL de HCl concentrado, siguiendo a continuación con el método propuesto. En la tabla 11.3 se presentan los rendimientos para el polonio al realizar el método de separación en los refinados provenientes de los métodos del torio y plutonio. La actividad del trazador de ²¹⁰Po empleada en ambos casos fue de 10,89 ± 0,33 Bq. Los resultados obtenidos son coherentes con la cantidad de torio de la que se partió, por lo que cualquiera de los dos métodos ensayados sería satisfactorio. Sin embargo, debido a que el refinado proveniente del método del plutonio total tiene que ser tratado con HNO₃ concentrado y, por tanto, necesita un consumo de tiempo apreciable, se decidió que es más idóneo el empleo del refinado del método del torio total.

Tabla 11.3

Rendimientos obtenidos en la aplicación del método de autodeposición en los refinados de los métodos de torio y plutonio total.

Proceso	Referencia	cpm	Actividad (Bq)	Recuperación (%)	Recuperación media (%)
Refinado del método del torio	Po-To-1	80,6	10,64 ± 0,32	97,8	97,9
	Po-To-2	78,3	10,68 ± 0,28	98,1	
Refinado del método del plutonio	Po-Pu-1	117,9	10,92 ± 0,33	100,4	100,8
	Po-Pu-2	119,6	11,03 ± 0,29	101,3	

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

11.4. Método de la coprecipitación del polonio mediante el quelato insoluble de pirrolidín ditiocarbamato de amonio (APDC) con cobalto

Se basa en la precipitación del quelato insoluble que forma el pirrolidín ditiocarbamato de amonio (APDC) con cobalto. En dicho quelato quedan coprecipitados el plomo y el polonio cuantitativamente [177].

El método consiste en una adición de la cantidad necesaria de portador de cobalto ($0,72 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) y de APDC ($5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), formándose el quelato insoluble que es separado de la disolución mediante filtración. En la figura 11.2 se presenta un filtro de nitrato de celulosa con el quelato insoluble de CoAPDC de color verde. En el anejo 10 se detalla el método radioquímico utilizado.



Figura 11.2. Quelato insoluble de CoAPDC.

11.4.1. Rendimiento del proceso

Con el fin de determinar el rendimiento del proceso, se procedió ensayar el método con una disolución que contenía $4,10 \pm 0,12 \text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$ de ^{210}Po . Aunque el residuo final de la plancheta es bajo, de aproximadamente $4,5 \text{ mg}$, es necesario realizar la corrección de la pérdida de eficiencia con una curva de autoabsorción. Debido a que una vez realizado el método radioquímico es fácil volver al medio inicial de la disolución de partida, se realizó dos veces consecutivas el método propuesto con la misma disolución. De esta forma, es posible conocer si todo el polonio queda coprecipitado en el quelato insoluble o bien si el proceso no es cuantitativo en el caso de existir presencia de este en el segundo precipitado. La actividad determinada en este proceso ha sido realizada utilizando la eficiencia del detector para el ^{241}Am . En la tabla 11.4 se presentan los resultados obtenidos en este ensayo. Como se observa, prácticamente todo el polonio es retenido en el primer quelato insoluble de CoAPDC, ya que en el segundo proceso sólo hay un $1,59 \%$ y un $0,98\%$ respecto del primer proceso.

Tabla 11.4

Actividades obtenidas en la realización del método de coprecipitación con el quelato insoluble de CoAPDC.

Referencia	Proceso	Peso (mg)	cpm	Actividad ¹ (Bq)
Po-1	1	4,33	56,647	3,69 ± 0,15
	2	4,32	0,9328	0,0593 ± 0,0024
Po-2	1	4,35	55,991	3,57 ± 0,14
	2	4,32	0,5458	0,0358 ± 0,0014

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

¹ La actividad fue determinada empleando la eficiencia de los detectores para una geometría beta.

11.4.2. Selectividad del método radioquímico

La selectividad del método radioquímico de la coprecipitación del polonio con CoAPDC se realizó utilizando trazadores de uranio enriquecido, ²³⁹Pu, ²³⁰Th y ²⁴¹Am (véase anejo 11). El ²²⁶Ra fue descartado de este ensayo por la presencia de sus descendientes el ²¹⁸Po y ²¹⁴Po. En la tabla 11.5 se presentan los resultados obtenidos. Como se observa, el método tiene una selectividad baja para los emisores alfa estudiados salvo para el americio. Debido a esta baja selectividad se puede concluir que la coprecipitación de polonio con CoAPDC puede ser empleada para preconcentrar el polonio sin que pueda ser empleada como único método de separación.

Tabla 11.5

Selectividad del método radioquímico del polonio con el método de coprecipitación del polonio en el quelato insoluble de CoAPDC.

Elemento	Actividad inicial (Bq)	Peso (mg)	cpm	Actividad (Bq)	Separación (%)	Factor de descontaminación
Uranio	5,72 ± 0,18	4,37	37,68	2,74 ± 0,12	52,10	2,08·10 ⁰
		4,33	35,87	2,61 ± 0,11	54,37	2,19·10 ⁰
²³⁹ Pu	0,859 ± 0,033	4,36	6,243	0,454 ± 0,023	47,15	1,89·10 ⁰
		4,30	5,803	0,422 ± 0,025	50,87	2,04·10 ⁰
²³⁰ Th	1,633 ± 0,049	4,36	5,090	0,370 ± 0,015	77,34	4,41·10 ⁰
		4,35	2,448	0,178 ± 0,010	89,10	9,17·10 ⁰
²⁴¹ Am	5,02 ± 0,14	4,32	0,967	0,0702 ± 0,0032	98,60	7,14·10 ¹
		4,36	0,527	0,0383 ± 0,0016	99,23	1,31·10 ²

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

11.5. Método de coprecipitación del polonio en el precipitado formado por el telurio con cloruro estannoso

Este método se basa en retener cuantitativamente al ^{210}Po mediante el precipitado formado con cloruro estannoso [185]. El método comienza con una alícuota de la muestra que está en medio HCl 1 N. A continuación se adiciona portador de telurio ($2\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) y $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ al 20% que actúa como reductor. En el siguiente paso se adiciona HBO_3 y unas gotas de HF. El HBO_3 impide que el HF que está en disolución, pueda atacar a la sílice del vaso de precipitados. El HF adicionado va a servir para acomplejar a los emisores alfa presentes en la disolución de forma que estos no causen interferencias en la posterior medida [111]. Finalmente, se adiciona la disolución de SnCl_2 al 10% que hace que precipite el telurio en forma de un precipitado negro. En la figura 11.3 se presentan diferentes etapas del método radioquímico y el anejo 10 se detalla el método empleado.

11.5.1. Rendimiento del método radioquímico

Para determinar el rendimiento del proceso radioquímico, se partió de una disolución de $4,10 \pm 0,12\text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$. Debido a que con el método propuesto no coprecipitan ni el hierro ni los macroconstituyentes del agua [185] y, por tanto, el peso del precipitado final únicamente va a ser debido al precipitado formado, se decidió preparar una fuente de calibración con una disolución de ^{210}Po , en la cual se englobase el rendimiento químico del proceso, la eficiencia y autoabsorción producida por el precipitado. En la tabla 11.6 se presentan los resultados obtenidos en las dos muestras preparadas para la determinación de la eficiencia del proceso.

El rendimiento del proceso radioquímico descrito es del 91,22% (tabla 11.6). Como se comentó en el párrafo anterior, mediante este ensayo, se ha buscado un factor que englobase el rendimiento químico, eficiencia de detección y autoabsorción conjuntamente calculado a partir de la actividad inicial de partida y que se refleja en la tabla 11.6 como eficiencia del proceso. Por tanto, el valor de eficiencia que se utilizará para el cálculo de la actividad es de 15,16%.

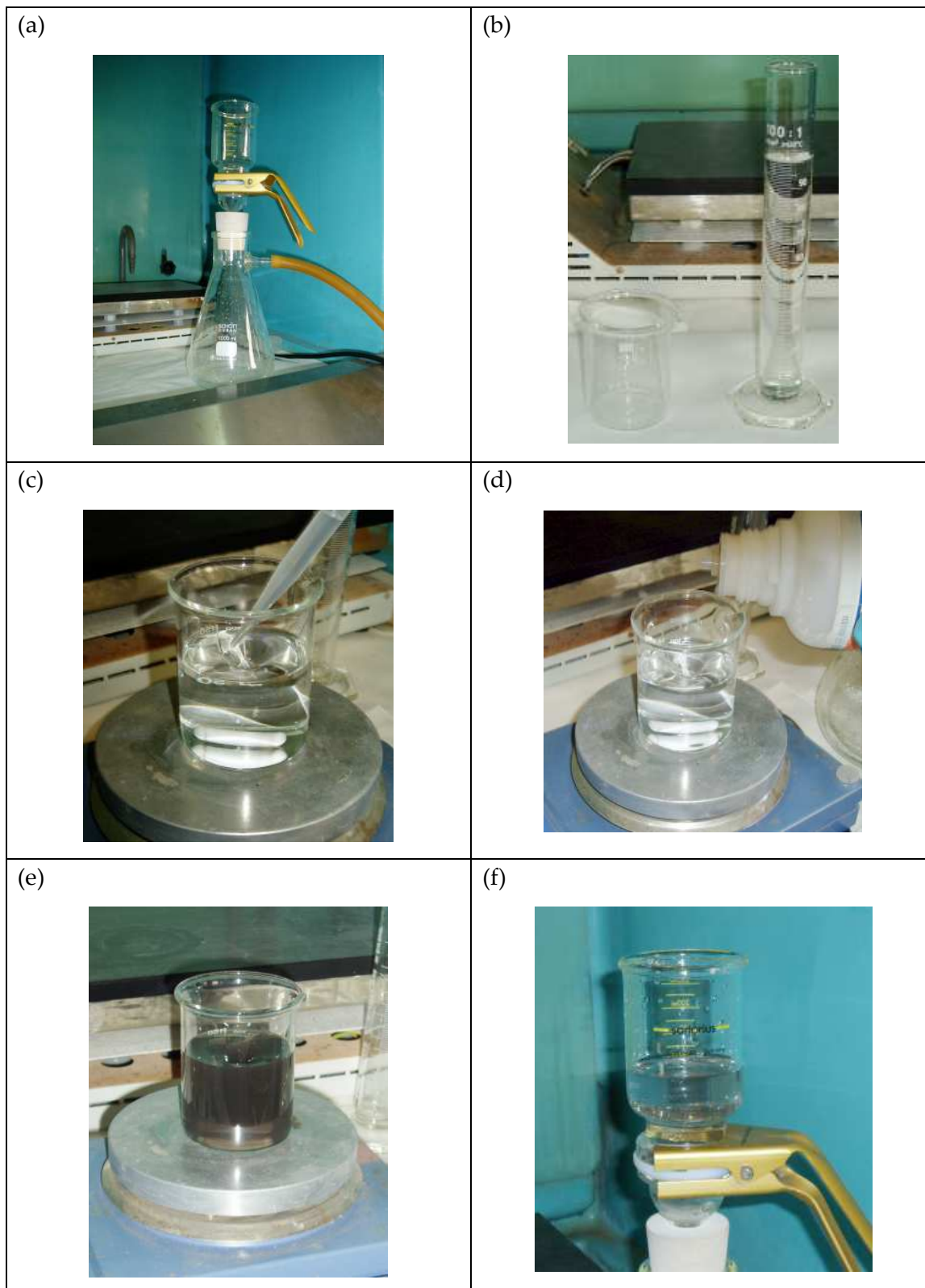


Figura 11.3. Diferentes pasos del método del polonio total mediante la coprecipitación en el precipitado de telurio con cloruro estannoso: a) filtración de la disolución de cloruro estannoso; b) disolución de partida de 100 mL en HCl 1 N; c) adición de los diferentes volúmenes de portador de telurio, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ y HBO_3 ; d) adición del HF concentrado; e) formación del precipitado de cloruro estannoso tras la adición del $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y f) filtración del precipitado

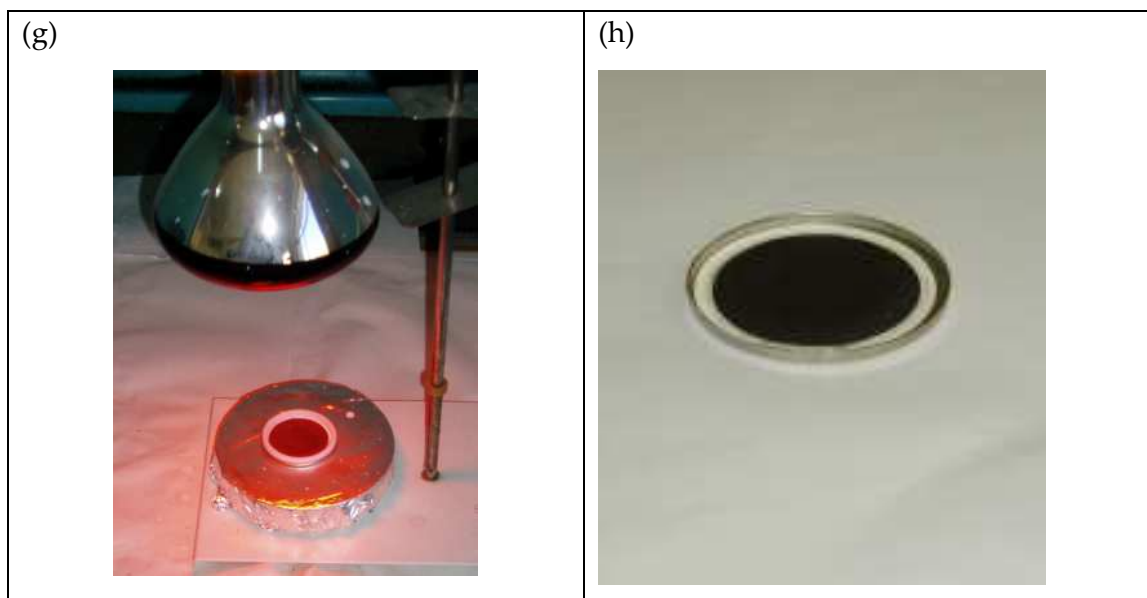


Figura 11.3 (Continuación). Diferentes pasos del método del polonio total mediante la coprecipitación en el precipitado de telurio con cloruro estannoso: g) secado del precipitado y h) precipitado final.

Tabla 11.6

Rendimiento del método radioquímico de la coprecipitación del polonio en el precipitado de telurio con cloruro estannoso.

Referencia	Actividad inicial (Bq)	cpm	Peso (mg)	Actividad (Bq)	Rendimiento químico (%)	Eficiencia del proceso (%)
Po-1	4,10 ± 0,12	37,065	4,67	3,71 ± 0,14	90,49	15,06 ± 0,27
Po-2		37,532	4,65	3,77 ± 0,13	91,95	15,25 ± 0,25

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

11.5.2. Selectividad del método

Para determinar la selectividad del método radioquímico de la coprecipitación del polonio en el precipitado formado por el telurio con cloruro estannoso, se utilizaron trazadores de uranio enriquecido, ^{239}Pu , ^{230}Th y ^{241}Am (véase anejo 11). El ^{226}Ra fue rechazado del estudio por las mismas razones que las comentadas en los apartados 11.3.3 y 11.4.2. En la tabla 11.7 se presentan los resultados obtenidos en este ensayo. Como se observa, el método radioquímico es selectivo para el uranio y ^{241}Am , sin embargo, la selectividad para el ^{230}Th y ^{239}Pu fue inferior a ésta. Por tanto, en caso de aplicar el método, se debe corregir la contribución de estos emisores alfa en el cálculo de la actividad final.

Tabla 11.7

Selectividad del método radioquímico de la coprecipitación del polonio en el precipitado de telurio con cloruro estannoso.

Elemento	Actividad Inicial (Bq)	Peso (mg)	cpm	Actividad (Bq)	Separación (%)	Factor de Descont.
Uranio	5,72 ± 0,18	4,61	0,2060	0,0143 ± 0,0011	99,75	4,00·10 ²
		4,65	0,1880	0,0130 ± 0,0010	99,77	4,40·10 ²
²³⁹ Pu	0,859 ± 0,033	4,58	0,0675	0,0736 ± 0,0036	91,43	1,16·10 ¹
		4,62	0,8113	0,0743 ± 0,0037	91,32	1,15·10 ¹
²³⁰ Th	1,633 ± 0,049	4,58	0,6197	0,0558 ± 0,0027	96,58	2,23·10 ¹
		4,56	0,6025	0,0541 ± 0,0027	96,57	3,02·10 ¹
²⁴¹ Am	5,02 ± 0,14	4,58	0,0911	0,00166 ± 0,00020	99,97	3,02·10 ³
		4,63	0,0876	0,00243 ± 0,00031	99,95	2,08·10 ³

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

11.6. Determinación de la actividad de las muestras

11.6.1. Cálculo de la actividad del polonio total

La actividad de una muestra se determina mediante la siguiente expresión:

$$A = \frac{cpm_m - cpm_f}{60 \cdot E \cdot V} \cdot e^{-\ln 2 \cdot t / T^{1/2}} \quad (11.1)$$

donde,

A es la actividad de la muestra, en Bq·L⁻¹;

cpm_m es la tasa de recuento de la muestra, en cuentas por minuto;

cpm_f es la tasa de recuento del fondo, en cuentas por minuto;

t es el tiempo transcurrido desde la precipitación hasta la medida de la plancheta, en días;

$T^{1/2}$ es el período de semidesintegración del ²¹⁰Po, 138,4 días;

E es la eficiencia del proceso, que engloba la eficiencia de recuento, el rendimiento químico del proceso y la autoabsorción, al haberse preparado un patrón con el espesor obtenido en el precipitado formado en el método radioquímico, en tanto por uno;

V es el volumen de muestra, en litros.

Como se observa en la expresión 11.1, es necesario corregir la desintegración del ^{210}Po . Sin embargo no es necesaria la corrección de la actividad en el caso de la posible presencia de ^{218}Po y ^{214}Po , ya que sus periodos semidesintegración son de 16,4 μs y 3,05 ms, por lo que tras dos horas tras la precipitación no habrá presencia de ellos.

11.6.2. Estimación de la incertidumbre de la actividad del polonio total

La incertidumbre expandida de la actividad de la muestra, $U(A)$, es la siguiente expresión:

$$U(A) = k \cdot A \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{c}\right)^2 + \left(\frac{u(E)}{E}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \quad (11.2)$$

donde,

$U(A)$ es la incertidumbre expandida asociada a la actividad de la muestra, en $\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$;

k es el factor de cobertura;

c son las cuentas de la muestra, en cuentas;

y el resto de términos han sido definidos anteriormente.

Las incertidumbres que se han tenido en cuenta son las de la medida, la de la eficiencia y la del volumen del que se ha partido. La incertidumbre debido a la eficiencia se estima según la expresión:

$$u(E) = \sqrt{\left(1/cpm_p\right) + u(p)^2} \quad (11.3)$$

donde,

$u(E)$ es la incertidumbre de la eficiencia de recuento,

$u(p)$ es la incertidumbre de la fuente de calibración.

La incertidumbre del rendimiento químico, es la debida a la medida mediante contador proporcional.

11.6.3. Actividad mínima detectable del polonio total

La actividad mínima detectable de la muestra (AMD) se determina con la siguiente expresión [30]:

$$AMD = \frac{3,29 \cdot \sqrt{\frac{cpm_f}{T_m} + \frac{cpm_f}{T_f}} + 2,7 \cdot \left(\frac{1}{T_m} + \frac{1}{T_f} \right)}{60 \cdot E \cdot V} \cdot e^{-\ln 2 \cdot t / T^{1/2}} \quad (11.4)$$

donde,

AMD es la actividad mínima detectable de la muestra, en Bq·L⁻¹;

T_m es el tiempo de medida de la muestra, en minutos;

T_f es el tiempo de medida del fondo, en minutos;

y el resto de los términos han sido definidos anteriormente.

11.7. Conclusiones y método propuesto para el polonio total

A partir de los resultados obtenidos en los diferentes estudios presentados en este capítulo, se ha podido establecer cuál y en qué condiciones, es el método más idóneo para la separación del polonio total. En total, se han ensayado tres métodos para la separación radioquímica del polonio total:

- Método de la autodeposición del polonio en un disco de plata.
- Método de coprecipitación mediante el quelato insoluble de pirrolidín ditiocarbamato de amonio (APDC) con cobalto.
- Método de coprecipitación en el precipitado que forma el telurio con el cloruro estannoso.

En el anejo 10 se detallan los tres métodos utilizados para la determinación del polonio total, junto a los reactivos empleados en cada uno de ellos.

Los resultados obtenidos en el método de coprecipitación en el quelato de CoAPDC, no fueron satisfactorios, ya que si bien el rendimiento de recuperación del polonio fue cuantitativo, la selectividad fue baja. La cuantitividad del método fue comprobada repitiendo dos veces consecutivas el método y comprobando la ausencia del polonio en el segundo precipitado.

En el caso del método de autodeposición del polonio en un disco de plata, los resultados confirmaron la selectividad y rendimiento encontrados en la bibliografía consultada para el método ensayado. Los inconvenientes que tiene este método son los siguientes:

- es necesario disponer de una lámina de plata que debe ser troquelada perfectamente con el fin de conseguir discos con una geometría reproducible;
- es conveniente ajustar los discos de plata en un soporte adecuado, como el de metacrilato empleado en este capítulo, ya que el polonio podría autodepositarse incorrectamente produciéndose pérdidas imposibles de evaluar;
- es necesario realizar una geometría de calibración de ^{241}Am igual a la empleada en las muestras, siendo ésta poco común y de difícil elaboración;
- por todo lo anterior, éste método requiere personal técnico muy cualificado que pueda realizar los procesos anteriores correctamente.

El método de coprecipitación del polonio en el precipitado que forma el telurio con el cloruro estannoso, tiene la ventaja de su fácil aplicación y una elevada recuperación del polonio. Sin embargo, la selectividad es inferior a la obtenida en el método de autodeposición en disco de plata. En el caso del ^{239}Pu se obtuvo una separación media del 91,38%, y para el caso del ^{230}Th de un 96,63%. Debido a que estas separaciones son aceptables y se obtuvieron resultados reproducibles en ellas, se puede determinar un factor que permita cuantificar la influencia de dichos interferentes en el cálculo de la actividad del polonio total. Por otra parte, debido a que la posible presencia de estos emisores alfa es escasa en la naturaleza, ya que el plutonio es artificial y la concentración del torio es muy baja en la fracción disuelta, es correcto el empleo de este método siempre que se tenga en consideración la posible presencia de plutonio y torio en la muestra. Por tanto, el método será el empleado para la determinación de la concentración de actividad del polonio total.

En la figura 11.4 se presenta el esquema del método del polonio y en el anejo 10 se detallan los diferentes pasos del método radioquímico propuesto.

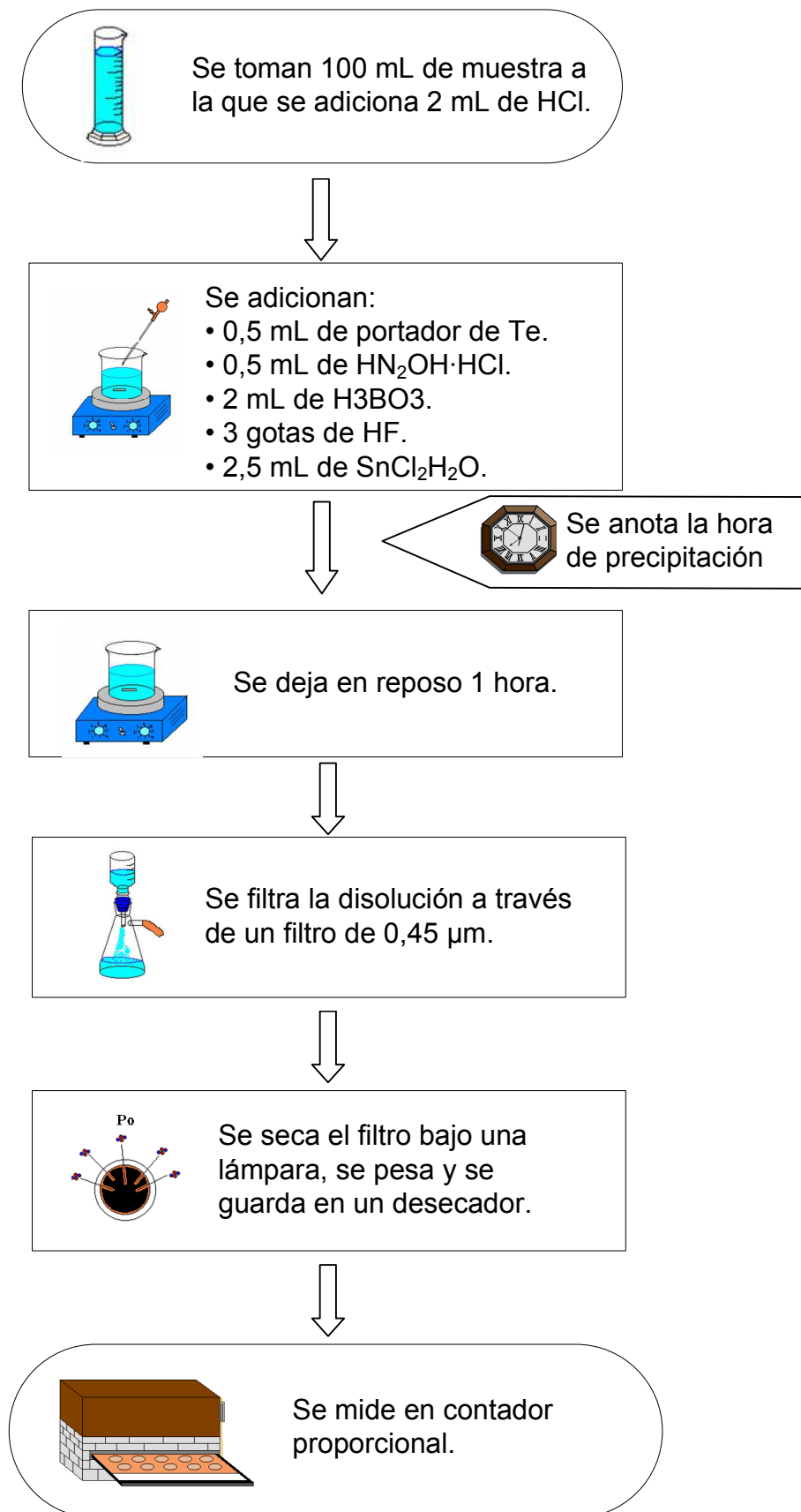


Figura 11.4. Esquema del método propuesto para la determinación del polonio total.

**12. DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO QUÍMICO,
INTERFERENCIAS Y VALIDACIÓN INTERNA Y EXTERNA
DEL MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS
PRINCIPALES EMISORES ALFA**

12.1. Introducción

El método para la determinación de la actividad de los principales emisores alfa en agua permite determinar la concentración de actividad del ^{241}Am , radio total, uranio total, plutonio total, torio total y polonio total. Estos métodos de separación tienen como principales características:

- reducir considerablemente los tiempos de preparación de los métodos utilizados habitualmente en los laboratorios que se dedican a la radiactividad ambiental, ajustándolos a una jornada laboral;
- facilitar los procesos de separación para que puedan ser aplicados de una forma sencilla, sin que sea necesario instrumental específico ni personal especializado;
- acortar el tiempo de recuento de las muestras en los sistemas detectores utilizados.

Al tratarse de actividades totales, la concentración de actividad se ha referido a ^{241}Am , obteniéndose el índice de actividad de un emisor alfa concreto, tal y como se realiza en el índice de actividad alfa total.

Por tanto, la principal ventaja de los métodos presentados en esta memoria es que son de gran utilidad, ya que permiten en poco tiempo conocer cuál o cuáles son los emisores alfa a los que es debida una actividad del índice de actividad alfa total superior al nivel de referencia de $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ con una precisión y exactitud suficiente. Esta exactitud y precisión va a depender en el caso de los métodos radioquímicos:

- del rendimiento del proceso,
- de la selectividad del método frente a otros emisores alfa.

Para evaluar el rendimiento del proceso se recurre al empleo de trazadores estables o radiactivos que tengan una emisión diferente a la alfa, pudiendo ser, por tanto, emisores beta o gamma. Respecto a la selectividad del proceso, los métodos radioquímicos tratan de aislar suficientemente al emisor alfa de forma que sus líneas

de emisión no sean interferidas por las de otros emisores alfa presentes cuando se realiza la medida por espectrometría alfa.

En el caso del rendimiento en el método descrito en esta memoria, únicamente en el caso del radio y torio se han empleado trazadores para evaluar el rendimiento químico. Por un lado, en el caso del radio, se ha empleado el propio portador de bario utilizado en el método radioquímico siendo, en este caso, el trazador estable y en el torio total se ha empleado ^{234}Th como trazador radiactivo utilizando sus emisores beta-gamma. En el caso de los restantes métodos, para determinar el rendimiento químico del proceso se ha recurrido a repetir el método hasta comprobar la recuperación del mismo. Mediante la determinación de esta recuperación, en los casos en que fuera necesario, se aplicaría un factor de corrección.

Para evaluar la selectividad de los diferentes métodos se ha comprobado como interferían los restantes emisores alfa. En el caso de la medida habitual por espectrometría alfa con detector de semiconductor de barrera de silicio, al disponer dicho detector de una resolución de unos 20 keV, si las líneas de emisión de dos isótopos están separadas suficientemente, no es necesaria la separación. Sin embargo, estas medidas requieren tiempos de recuento elevados. En el caso del método propuesto, las medidas se realizan en contador proporcional o detector de centelleo sólido de ZnS(Ag) que al disponer de una alta eficiencia de detección permiten reducir el tiempo de medida considerablemente. El problema de estos detectores es que miden todas las emisiones alfa que caen dentro de la ventana establecida entre la diferencia de potencial a la que trabaja el detector. Por tanto, es necesario que la muestra únicamente contenga el emisor alfa que se quiere determinar.

Sin embargo, el conseguir unos factores de descontaminación elevados es directamente proporcional al tiempo que se consume en realizar el método. Por tanto, el objetivo de la selectividad en el método para la determinación de los principales emisores alfa es que ésta sea tal, que se consigan separaciones elevadas y en el caso necesario, corregir la posible influencia de un emisor alfa mediante un factor de corrección.

Por tanto, en este capítulo se presentan los rendimientos y selectividades de los métodos seleccionados como idóneos para cada uno de los emisores alfa en estudio.

Una vez determinados dichos valores, se establecen las expresiones para el cálculo de las actividades, la incertidumbre asociada y la actividad mínima detectable. A partir de dichas expresiones, se ha determinado la actividad de los emisores alfa en estudio en unas muestras que contenían dichos emisores con una actividad conocida. Esta prueba, se utilizó como validación interna del método. Para realizar la validación externa, se presentan los resultados obtenidos en la participación en ejercicios de intercomparación e intercambio de muestras cruzadas con otros laboratorios de radiactividad ambiental.

12.2. Evaluación de los rendimientos y corrección de los interferentes en las diferentes etapas del método de los principales emisores alfa

12.2.1. Introducción

Con el fin de evaluar el rendimiento y la corrección de las interferencias en el método para la determinación de los principales emisores alfa en muestras de agua, es necesario establecer dos fases en dicha evaluación:

- una primera fase que corresponde a la recuperación de los emisores alfa en el método de coprecipitación de alfa total y el obtenido en la digestión ácida de los filtros que contienen los precipitados y, finalmente, los obtenidos en la recuperación del torio y plutonio en el método del radio total. Mediante el establecimiento de estos rendimientos se podrá conocer exactamente cual es la cantidad inicial de la que se parte en cada método radioquímico de forma individual;
- una segunda fase en la que se evaluará el rendimiento de cada método y la corrección que debe ser aplicada sobre los posibles interferentes.

12.2.2. Porcentaje de los diferentes emisores alfa en la disolución ácida y el precipitado de $BaSO_4$

En la tabla 12.1 se presentan los rendimientos obtenidos en las etapas previas a la separación radioquímica de los emisores alfa en estudio. En la segunda columna se

detallan los rendimientos obtenidos en el método de coprecipitación. La diferencia respecto al 100% se puede atribuir principalmente a las pérdidas del precipitado en el proceso de filtración ya que una pequeña parte queda adherida al embudo de filtración. En la tercera y cuarta columnas se presentan los rendimientos obtenidos en las dos fracciones resultantes de la digestión ácida de los filtros que se contienen los precipitados del método de coprecipitación. En la quinta columna se recogen los dos rendimientos alcanzados tras realizar la recuperación del torio y plutonio en la disolución del método del radio total. Finalmente, en la sexta columna, se ha calculado el rendimiento de cada emisor alfa teniendo en cuenta los valores de las columnas precedentes. Estos resultados serán considerados como los rendimientos de partida en cada uno de los métodos que se establecerán en el último punto del presente apartado. Respecto a estos resultados hay que tener presente que:

- en el caso del americio, se considerará como rendimiento de partida el del método de coprecipitación (segunda columna de la tabla 12.1) y no el del porcentaje de partida debido a que se utilizan los filtros con los precipitados del método de coprecipitación para realizar la medida por espectrometría gamma;
- el porcentaje de partida para el radio será el determinado para el precipitado de sulfato de bario ya que es del que se parte. En el caso de ser necesario tener en cuenta su concentración de actividad para corregir las interferencias se tomará la de la disolución ácida;
- en el caso del torio y plutonio se ha sumado el porcentaje obtenido en la fracción líquida tras la digestión ácida y la de la recuperación de dichos elementos del precipitado de BaSO_4 ;
- para el polonio y uranio, el porcentaje de partida se ha tomado como el resultante en la fracción líquida tras la digestión ácida;
- como se observa, la suma de la fracción líquida y sólida (columnas tercera y cuarta) no es exactamente el 100%. La razón de este valor es que al realizar la digestión ácida y determinar la actividad de la fracción sólida y líquida, se produjeron pequeñas pérdidas. Estas pérdidas en el caso de la fracción líquida se debieron a la preparación en la plancheta de acero inoxidable al necesitar cambiar el medio de la disolución de HCl a HNO_3 , ya que el HCl ataca la

plancheta de acero inoxidable. En el caso de la fracción sólida, se produjeron las pérdidas durante la centrifugación del precipitado.

Tabla 12.1

Rendimientos obtenidos en las etapas previas a la separación radioquímica de los emisores alfa en estudio.

Elemento	Método de coprecipitación	Fracción líquida	Fracción sólida	Recuperación del Th y Pu	Rendimiento disolución ácida
Americio	99,7 ± 2,4	94,4 ± 5,6	2,97 ± 0,46		
Plutonio	99,0 ± 1,7	82,2 ± 2,3	15,6 ± 1,3	63,3 ± 2,0	91,1 ± 2,9
Polonio	98,94 ± 0,10	94,7 ± 1,3	0,75 ± 0,10		93,7 ± 1,3
Radio	99,7 ± 3,0	4,28 ± 0,48	91,9 ± 1,1		
Torio	99,64 ± 0,56	48,8 ± 1,8	47,6 ± 3,0	93,64 ± 0,67	93,1 ± 3,4
Uranio	98,68 ± 0,46	97,6 ± 6,2	0,234 ± 0,075		96,3 ± 6,1

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

12.2.3. Corrección de los interferentes en cada uno de los métodos radioquímicos

En la tabla 12.2 se presentan los porcentajes que deberían ser corregidos en la determinación de cada método radioquímico para cada emisor alfa cuando se calcule la actividad de las muestras. Los porcentajes han sido determinados en base a los obtenidos como iniciales en la tabla 12.1.

En el caso del ²⁴¹Am, no se han tenido en cuenta las posibles interferencias debidas a otros emisores alfa. La razón se debe a que al ser determinado mediante espectrometría gamma y no existir interferentes en el fotopico de 59,4 keV, se puede medir en presencia de los demás emisores alfa.

Tabla 12.2

Porcentajes de interferencia de los emisores alfa en los diferentes métodos radioquímicos.

Elemento Método	Americio	Radio	Plutonio	Uranio	Torio	Polonio
Radio total	0,00317 ±0,00060		0,109 ± 0,012	-	0,0559 ± 0,016	-
Plutonio total	0,0104 ± 0,0021	0,0101 ± 0,0025		0,041 ± 0,013	2,83 ± 0,70	0,339 ± 0,033
Uranio total	0,117 ± 0,048	0,00401 ± 0,00060	0,140 ± 0,044		1,16 ± 0,11	0,1792 ± 0,0033
Torio total	0,0126 ± 0,0082	0,101 ± 0,018	0,624 ± 0,047	2,56 ± 0,49		2,27 ± 0,29
Polonio total	0,0346 ± 0,0093	-	7,83 ± 0,25	0,223 ± 0,021	-	

Las incertidumbres están expresadas para k=1.

Se ha establecido el criterio de considerar únicamente en el cálculo de la actividad de aquellos interferentes cuyo porcentaje sea superior al 0,5%. Dichos porcentajes son los que se presentan en negrilla en la tabla 12.2. En el caso del polonio total, es necesario considerar los siguientes aspectos:

- el método radioquímico del polonio total se realiza a continuación del método del torio total;
- del porcentaje inicial de partida se determina del que resulta al final de la extracción utilizando para ello los factores de descontaminación del torio total;
- al haberse separado el torio en el método del polonio total no debe tenerse en cuenta en el cálculo de los porcentajes debidos a los interferentes;
- por otra parte, el radio no fue tenido en cuenta debido a la presencia de polonio en la disolución del trazador utilizada.

12.2.4. Rendimientos de los diferentes métodos radioquímicos

En la tabla 12.3 se presentan los rendimientos de los diferentes métodos puestos a punto en esta memoria investigadora. Para determinar los rendimientos se ha tenido en cuenta el porcentaje inicial de partida según lo indicado en el apartado 12.2.2. En el caso del método del polonio, además, se ha tenido en cuenta el porcentaje como interferente en el método del torio total ya que es del refinado obtenido de donde se parte para realizar su separación radioquímica. Los rendimientos reflejados en la tabla 12.3 se han determinado a partir del rendimiento de la disolución ácida (columna 6 de la tabla 12.1) y los rendimientos de cada método concreto, determinados en sus puestas a punto, y que han sido detallados en el capítulo correspondiente a dicho método (columna 2 de la tabla 12.3). En el caso de los métodos del radio y torio no se han indicado sus rendimientos debido a que:

- en el método del radio total se utiliza el portador de bario para determinar el rendimiento químico;
- en el método del torio total, tal y como se indicó en el capítulo 10, se utiliza como trazador ^{234}Th debido a que las pérdidas producidas no son reproducibles.

La ventaja de utilizar el ^{234}Th es que se pueden medir sus emisiones beta simultáneamente con un contador proporcional, por lo que no se aumenta el tiempo de ejecución del método.

Tabla 12.3
Rendimiento de los diferentes métodos radioquímicos.

Método radioquímico	Rendimiento método	Rendimiento final
Americio-241	$99,7 \pm 2,4$	$99,7 \pm 2,4$
Plutonio total	$100,5 \pm 1,2$	$92,4 \pm 3,2$
Uranio total	$98,60 \pm 0,82$	$95,0 \pm 6,0$
Polonio total	$91,2 \pm 1,0$	$82,9 \pm 1,5$

Las incertidumbres están expresadas para $k=1$.

12.3. Expresiones de cálculo para la determinación de las actividades, incertidumbres y actividades mínimas detectables (AMD) de los diferentes emisores alfa

12.3.1. Cálculo de la actividad

En este apartado se van a presentar las expresiones utilizadas para determinar la actividad de los diferentes emisores alfa. Para dicho cálculo se tendrán en cuenta tanto los rendimientos como los porcentajes de los interferentes.

a) Determinación del americio-241

La determinación de la actividad, incertidumbre y AMD del ^{241}Am se realiza según lo indicado en el apartado 4.3. No es necesaria la corrección de interferentes, ya que al realizarse la medida por espectrometría gamma, no hay interferentes en el fotopico de 59,4 keV. Por otra parte, el rendimiento del método será el del método de coprecipitación ya que la geometría de medida es el filtro con los dos precipitados provenientes del método de coprecipitación.

b) Método del radio total

Respecto al rendimiento químico del radio total, este se realiza a partir del peso del precipitado final ya que se utiliza el portador de bario debido a que su concentración inicial es conocida. Por otra parte, como se observa en la tabla 12.2 no es necesaria la corrección de ningún interferente al ser sus contribuciones inferiores al 0,5%. Por tanto, la expresión de la actividad, incertidumbre y AMD será la ya presentada en el apartado 6.4.

c) *Restantes métodos*

En la tabla 12.4 se presentan las expresiones necesarias para el cálculo de la actividad, incertidumbre asociada a la actividad y actividad mínima detectable para el plutonio total, uranio total, torio total y polonio total. Asimismo, para el caso de que exista una interferencia en el método superior a 0,5% (tabla 12.2) se presentan las cuentas del emisor alfa interferente, que son necesarias para la determinación de la AMD. Por otra parte, en la tabla 12.5 se detallan los diferentes términos empleados en la tabla 12.4.

12.4. Validación interna del método para la determinación de la actividad de los principales emisores alfa en agua

La validación interna del método para la determinación de la actividad de los principales emisores alfa en agua se realizó a partir de una disolución que contenía una mezcla de los emisores alfa en estudio. Los certificados de los diferentes emisores alfa empleados en este estudio se recogen en el anejo 11. Los seis métodos desarrollados en esta memoria se prepararon por octuplicado para estudiar tanto la precisión como la exactitud de cada método (tabla 12.6). La precisión ha sido estimada mediante la dispersión obtenida en los 8 valores de actividad. Asimismo, la exactitud se ha estudiado a partir de la diferencia relativa entre el valor inicial y final una vez aplicado el método. En la tabla 12.6 se presentan los siguientes valores:

- Método: es el método radioquímico realizado.
- Actividad inicial (Bq): es la actividad inicial del trazador empleado.
- Actividad final (Bq): es la actividad obtenida para el trazador utilizado en el método empleado.
- Dispersión: es la dispersión entre las actividades obtenidas determinada según la expresión:

$$d = \frac{\sigma_{N-1}}{\bar{A}} \cdot 100, \quad (12.1)$$

donde,

d es la dispersión entre las actividades, en tanto por ciento;

σ_{N-1} es la desviación estándar, en Bq;

\bar{A} es la media de las actividades, en Bq.

Tabla 12.4. Expresiones para el cálculo de la actividad, estimación de la incertidumbre y cálculo de la actividad mínima detectable para el plutonio total, uranio total, torio total y polonio total, respectivamente.

Método	Expresión	Fórmula
Plutonio total	Actividad	$A_{PuF} = \frac{A_{Pu}}{r_{Pu}} - (A_{ThF} \cdot fc_{Th})$
	Incertidumbre	$u(A_{PuF}) = \sqrt{\left(\frac{u(A_{Pu})}{r_{Pu}}\right)^2 + \left(\frac{A_{Pu} \cdot u(r_{Pu})}{r_{Pu}^2}\right)^2 + (u(A_{ThF}) \cdot fc_{Th})^2 + (A_{ThF} \cdot u(fc_{Th}))^2}$
	AMD	$AMD = \frac{3,29 \cdot \sqrt{\left(\frac{c_F}{t_M} + \frac{c_{Th}}{t_M} + \frac{c_F}{t_F}\right)} + 2,7 \cdot \left(\frac{1}{t_F} + \frac{1}{t_M}\right)}{60 \cdot fa \cdot ef \cdot V}$
		$c_{Th} = A_{Th} \cdot 60 \cdot ef \cdot fa \cdot r_{Th} \cdot V$
Uranio total	Actividad	$A_{UF} = \frac{A_U}{r_U} - (A_{ThF} \cdot fc_{Th})$
	Incertidumbre	$u(A_{UF}) = \sqrt{\left(\frac{u(A_U)}{r_U}\right)^2 + \left(\frac{A_U \cdot u(r_U)}{r_U^2}\right)^2 + (u(A_{ThF}) \cdot fc_{Th})^2 + (A_{ThF} \cdot u(fc_{Th}))^2}$
	AMD	$AMD = \frac{3,29 \cdot \sqrt{\left(\frac{c_F}{t_M} + \frac{c_{Th}}{t_M} + \frac{c_F}{t_F}\right)} + 2,7 \cdot \left(\frac{1}{t_F} + \frac{1}{t_M}\right)}{60 \cdot fa \cdot ef \cdot V}$
		$c_{Th} = A_{Th} \cdot 60 \cdot ef \cdot fa \cdot r_q \cdot V$

Tabla 12.4 (continuación). Expresiones para el cálculo de la actividad, estimación de la incertidumbre y cálculo de la actividad mínima detectable para el plutonio total, uranio total, torio total y polonio total, respectivamente.

Método	Expresión	Fórmula
Torio total	Actividad	$A_{ThF} = A_{Th} - (A_{UF} \cdot fc_U + A_{PoF} \cdot fc_{Po})$
	Incertidumbre	$u(A_{ThF}) = \sqrt{u(A_{Th})^2 + (A_{UF} \cdot u(fc_U))^2 + (fc_U \cdot u(A_{UF}))^2 + (A_{PoF} \cdot u(fc_{Po}))^2 + (fc_{Po} \cdot u(A_{PoF}))^2}$
	AMD	$AMD = \frac{3,29 \cdot \sqrt{\left(\frac{c_F}{t_M} + \frac{c_U}{t_M} + \frac{c_{Po}}{t_M} + \frac{c_F}{t_F}\right)} + 2,7 \cdot \left(\frac{1}{t_F} + \frac{1}{t_M}\right)}{60 \cdot fa \cdot ef \cdot r_q \cdot V}$
		$c_U = \frac{A_U \cdot 60 \cdot ef \cdot fa \cdot V}{r_U}$
		$c_{Po} = \frac{A_{Po} \cdot 60 \cdot ef \cdot fa \cdot V}{r_{Po}}$
Polonio total	Actividad	$A_{PoF} = \frac{A_{Po}}{r_{Po}} - (A_{PuF} \cdot fc_{Pu})$
	Incertidumbre	$u(A_{PoF}) = \sqrt{\left(\frac{u(A_{Po})}{r_{Po}}\right)^2 + \left(\frac{A_{Po} \cdot u(r_{Po})}{r_{Po}^2}\right)^2 + (u(A_{PuF}) \cdot fc_{Pu})^2 + (A_{PuF} \cdot u(fc_{Pu}))^2}$
	AMD	$AMD = \frac{3,29 \cdot \sqrt{\left(\frac{c_F}{t_M} + \frac{c_{Pu}}{t_M} + \frac{c_F}{t_F}\right)} + 2,7 \cdot \left(\frac{1}{t_F} + \frac{1}{t_M}\right)}{60 \cdot fa \cdot ef \cdot V}$
		$c_{Pu} = \frac{A_{Pu} \cdot 60 \cdot ef \cdot fa \cdot V}{r_{Pu}}$

Tabla 12.5

Términos empleados en las expresiones necesarias para el cálculo de la actividad, incertidumbre y actividad mínima detectable.

Sigla	Definición
AMD	Actividad mínima detectable del método correspondiente, en $Bq \cdot L^{-1}$.
A_{Po}	Actividad del polonio según lo indicado en el apartado 11.6, en $Bq \cdot L^{-1}$.
A_{PoF}	Actividad final del polonio, en $Bq \cdot L^{-1}$.
A_{Pu}	Actividad del plutonio según lo indicado en el apartado 8.4, en $Bq \cdot L^{-1}$.
A_{PuF}	Actividad final del plutonio, en $Bq \cdot L^{-1}$.
A_{Th}	Actividad del torio según lo indicado en el apartado 10.6, en $Bq \cdot L^{-1}$.
A_{ThF}	Actividad final del torio, en $Bq \cdot L^{-1}$.
A_U	Actividad del uranio según lo indicado en el apartado 9.4, en $Bq \cdot L^{-1}$.
A_{UF}	Actividad final del uranio, en $Bq \cdot L^{-1}$.
C_F	Cuentas netas del fondo, en cpm.
C_{Po}	Cuentas netas debidas al polonio como interferente en el método correspondiente, en cpm.
C_{Pu}	Cuentas netas debidas al plutonio como intereferente en el método correspondiente, en cpm.
C_{Th}	Cuentas netas debidas al torio como interferente en el método correspondiente, en cpm.
C_U	Cuentas netas debidas al uranio como interferente en el método correspondiente, en cpm.
ef	Eficiencia de recuento del detector utilizado, en tanto por uno.
fa	Factor de autoabsorción determinado a partir de la curva de autoabsorción.
f_{CPo}	Factor de corrección de la interferencia producida por el polonio en el método correspondiente según lo indicado en la tabla 12.2.
f_{CPu}	Factor de corrección de la interferencia producida por el plutonio en el método correspondiente según lo indicado en la tabla 12.2.
f_{CTh}	Factor de corrección de la interferencia producida por el torio en el método correspondiente según lo indicado en la tabla 12.2.
f_{CU}	Factor de corrección de la interferencia producida por el uranio en el método correspondiente según lo indicado en la tabla 12.2.
r_{Po}	Rendimiento del método del polonio según lo indicado en la tabla 12.3.
r_{Pu}	Rendimiento del método del plutonio según lo indicado en la tabla 12.3.
r_{Th}	Rendimiento químico del método determinado a partir del trazador de ^{234}Th , en tanto por uno.
r_U	Rendimiento del método del uranio total según lo indicado en la tabla 12.3.
w_{tF}	Tiempo de medida del fondo, en minutos.
t_M	Tiempo de medida de la muestra, en minutos.
$u(A_{Po})$	Incertidumbre de la actividad del polonio según lo indicado en el apartado 11.6.

Tabla 12.5 (continuación).

Términos empleados en las expresiones necesarias para el cálculo de la actividad, incertidumbre y actividad mínima detectable.

Sigla	Definición
$u(A_{PoF})$	Incertidumbre debida a la actividad final del polonio, en Bq·L ⁻¹ .
$u(A_{Pu})$	Incertidumbre de la actividad del plutonio según lo indicado en el apartado 8.4, en Bq·L ⁻¹ .
$u(A_{PuF})$	Incertidumbre de la actividad final del plutonio, en Bq·L ⁻¹ .
$u(A_{Th})$	Incertidumbre debida a la actividad del torio según lo indicado en el apartado 10.6, en Bq·L ⁻¹ .
$u(A_{ThF})$	Incertidumbre debida a la actividad final del torio, en Bq·L ⁻¹ .
$u(Au)$	Incertidumbre debida a la actividad del método del uranio según lo indicado en el apartado 9.4, en Bq·L ⁻¹ .
$u(A_{UF})$	Incertidumbre debida a la actividad final del uranio, en Bq·L ⁻¹ .
$u(f_{cPo})$	Incertidumbre debida al factor de corrección de la interferencia producida por el polonio en el método correspondiente, según lo indicado en la tabla 12.2.
$u(f_{cPu})$	Incertidumbre del factor de corrección de la interferencia producida por el plutonio en el método correspondiente según lo indicado en la tabla 12.2.
$u(f_{cTh})$	Incertidumbre debida al factor de corrección de la interferencia producida por el torio en el método correspondiente según lo indicado en la tabla 12.2.
$u(f_{cU})$	Incertidumbre del factor de corrección de la interferencia producida por el uranio en el método correspondiente, según lo indicado en la tabla 12.2.
$u(r_{Po})$	Incertidumbre debida al rendimiento del polonio según lo indicado en la tabla 12.3.
$u(r_{Pu})$	Incertidumbre debida al rendimiento del plutonio, según lo indicado en la tabla 12.3.
$u(r_U)$	Incertidumbre debida al rendimiento del uranio, según lo indicado en la tabla 12.3.
V	Volumen de la muestra, en litros.

- Diferencia (%): es la diferencia relativa entre la actividad inicial y final del trazador utilizado, determinada con la expresión:

$$D = \frac{A_i - A_0}{\left(\frac{A_i + A_0}{2}\right)} \cdot 100, \quad (12.2)$$

donde,

D es la diferencia relativa entre la actividad inicial y final, en tanto por ciento;

A_i es la actividad obtenida del trazador utilizado, en Bq;

A_0 es la actividad de partida del trazador utilizado, en Bq.

- Diferencia media (%): es la media de las diferencias obtenidas en las diferencias relativas.

Como se observa en la tabla 12.6 las diferencias medias para los métodos fueron inferiores al 2%, pudiéndose notar además como en el caso del plutonio y uranio los resultados obtenidos fueron por exceso, mientras que en los restantes métodos fueron por defecto. Por otra parte, se observa como las dispersiones entre las actividades obtenidas están comprendidas entre 1,48 y 5,05, siendo las dispersiones más elevadas para los métodos del plutonio total y torio total. El método más preciso fue el del uranio total y los dos más exactos el del torio total y radio isotópico, debido principalmente a que en ambos se utilizó un trazador para evaluar el rendimiento químico del proceso.

12.5. Validación externa del método para la determinación de la actividad de los principales emisores alfa en agua

12.5.1. Introducción

La validación externa del método para la determinación de los principales emisores alfa en agua se ha realizado mediante la participación en diferentes ejercicios de intercomparación y de intercambio de muestras cruzadas con otros laboratorios dedicados a la medida de radiactividad ambiental.

Con el fin de comprobar la aceptación o no de un resultado obtenido como fiable, se ha recurrido a la aplicación del test estadístico de la u , valor que es obtenido según la siguiente expresión [67]:

$$u = \frac{|A_R - A_0|}{2,58 \cdot \sqrt{u_{A_R}^2 + u_{A_0}^2}}, \quad (12.3)$$

donde,

u es el estadístico obtenido al aplicar el test;

A_R es la actividad de referencia, en Bq·L⁻¹;

Tabla 12.6

Resultados obtenidos al aplicar el método a 8 muestras con los diferentes emisores alfa en estudio.

Método	Actividad inicial (Bq)	Actividad final (Bq)	Dispersión	Diferencia (%)	Dif. Media (%)
Americio	100,3 ± 2,5	99,5 ± 3,6	3,30	-0,78	-1,48
		94,0 ± 3,6		-6,31	
		97,9 ± 3,6		-2,41	
		93,9 ± 3,6		-6,40	
		102,2 ± 3,7		1,88	
		101,8 ± 3,7		1,55	
		101,0 ± 3,7		0,76	
		100,1 ± 3,7		-0,15	
Radio total	19,6 ± 0,2	20,01 ± 0,61	2,51	1,98	-0,52
		20,09 ± 0,62		2,37	
		18,93 ± 0,58		-3,53	
		19,00 ± 0,58		-3,15	
		20,11 ± 0,62		2,51	
		19,19 ± 0,59		-2,18	
		19,27 ± 0,59		-1,79	
		19,54 ± 0,60		-0,39	
Plutonio total	16,36 ± 0,16	16,10 ± 0,48	3,85	-1,58	1,04
		17,38 ± 0,43		6,23	
		16,76 ± 0,50		2,42	
		16,30 ± 0,49		-0,37	
	8,180 ± 0,082	8,61 ± 0,26		5,28	
		8,15 ± 0,25		-0,40	
		8,37 ± 0,25		2,33	
		7,72 ± 0,23		-5,62	
Uranio total	28,6 ± 0,28	28,83 ± 0,87	1,48	0,79	1,41
		28,68 ± 0,86		0,28	
		29,93 ± 0,90		4,65	
		28,96 ± 0,87		1,24	
		29,08 ± 0,87		1,67	
		28,75 ± 0,86		0,51	
		28,62 ± 0,86		0,07	
		29,20 ± 0,88		2,10	
Torio total	16,33 ± 0,16	16,93 ± 0,86	5,05	3,68	-0,18
		15,26 ± 0,78		-6,56	
		17,65 ± 0,90		8,07	
		15,99 ± 0,87		-2,06	
		17,06 ± 0,82		4,46	
		16,14 ± 0,81		-1,16	
		15,81 ± 0,80		-3,18	
		15,57 ± 0,82		-4,66	
Polonio	10,89 ± 0,33	10,85 ± 0,29	2,84	-0,37	-1,79
		10,27 ± 0,27		-5,69	
		10,68 ± 0,28		-1,93	
		11,05 ± 0,3		1,47	
		11,01 ± 0,3		1,10	
		10,47 ± 0,28		-3,86	
		10,32 ± 0,27		-5,23	
		10,91 ± 0,29		0,18	

Las incertidumbres están expresadas para k=2.

A_o es la actividad obtenida al aplicar el método, en Bq·L⁻¹;

$u_{A_R}^2$ es la incertidumbre asociada a la actividad de referencia al cuadrado, en Bq·L⁻¹;

$u_{A_o}^2$ es la incertidumbre asociada a la actividad obtenida al aplicar el método al cuadrado, en Bq·L⁻¹.

Un valor de u inferior a 1,64 implica que no hay diferencias significativas entre el valor de referencia y el obtenido. Un valor comprendido entre 1,96 y 2,58 no implica diferencias significativas, pero si sugiere que se debe realizar una repetición de la medida de la muestra. Cuando el valor de u es superior a 3,29 significa que el valor es estadísticamente diferente.

12.5.2. Americio-241

La actividad del americio fue validada a partir de la “Intercomparación analítica entre laboratorios de radiactividad ambiental” del año 2003. Este ejercicio se enmarca dentro del programa periódico de campañas de intercomparación establecido por el CSN con la finalidad de garantizar la calidad radiológica de los diferentes Programas de Vigilancia Radiológica Ambiental y, además, de mejorar las capacidades nacionales en este campo. Entre las determinaciones a realizar en este ejercicio de intercomparación, está el ²⁴¹Am. La muestra fue medida en un detector de espectrometría gamma de germanio de alta pureza durante 215 horas. En la tabla 12.7 se presentan la actividad obtenida en la muestra analizada junto con el valor de referencia.

El valor del estadístico u obtenido para los resultados presentados en la tabla 12.7 es de 0,15 que indica un valor satisfactorio en la exactitud respecto del valor de referencia. Por otra parte en la figura 12.1 se observa como el resultado obtenido con el método propuesto está dentro del intervalo del valor de referencia y centrado con respecto a los obtenidos por los restantes laboratorios.

Tabla 12.7

Actividad del ²⁴¹Am de las muestras utilizadas en la validación externa.

Actividad de referencia (Bq)	Actividad obtenida (Bq)
0,0502 ± 0,0080	0,0537 ± 0,0037

Las incertidumbres están expresadas para $k=2$.

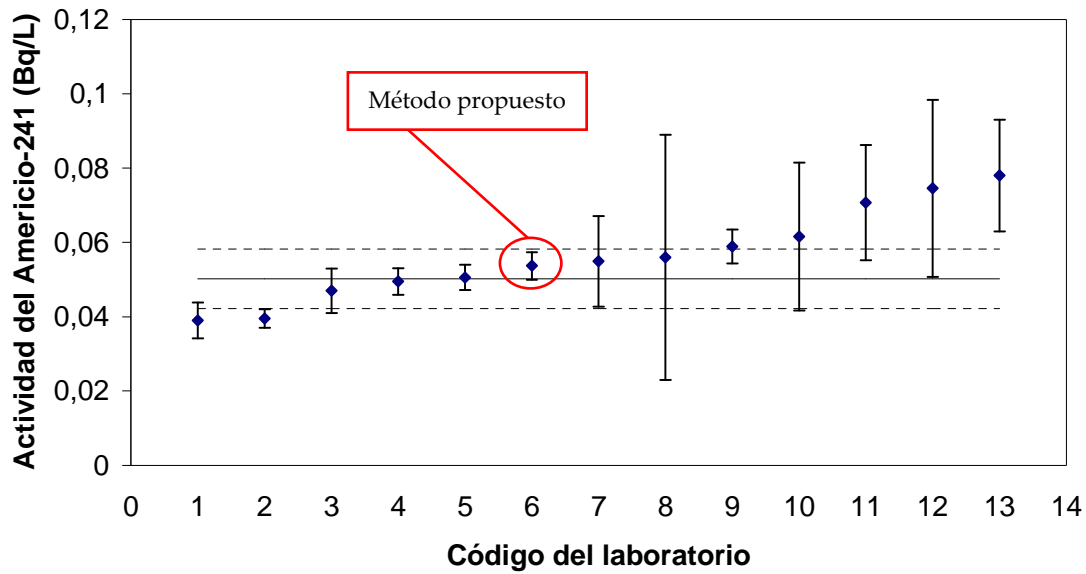


Figura 12.1. Resultados obtenidos para el ^{241}Am por los diferentes laboratorios participantes en la intercomparación del CSN de 2003.

12.5.3. Radio-226

Con el fin de realizar la validación externa del método del radio total e isotópico se participó en el "AQCS Proficiency Test, Determination of Radium and Uranium Radionuclides in water, 2003", dentro del programa de controles de calidad que desarrolla la Organización Internacional sobre la Energía Atómica (OIEA). Estas muestras fueron de dos tipos, de origen natural y preparadas en laboratorio, seleccionándose 5, 3 de origen natural y 2 sintéticas. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 12.8.

Tabla 12.8

Resultados obtenidos para el ^{226}Ra en la intercomparación con la Organización Internacional para la Energía Atómica.

Referencia	Actividad de referencia (Bq)	Actividad final (Bq)	Estadístico u
IAEA-423 [†]	8,7 ± 0,14	9,33 ± 0,82	0,29
IAEA-431 [†]	24,9 ± 0,39	23,7 ± 1,3	0,34
IAEA-426 [‡]	6,5 ± 2,7	7,45 ± 0,42	0,13
IAEA-427 [‡]	65 ± 17	68,4 ± 7,8	0,07
IAEA-428 [‡]	3,6 ± 1,1	3,00 ± 0,18	0,21

Las incertidumbres están expresadas para $k=2$.

[†] Muestra sintética.

[‡] Muestra de origen natural.

En la tabla 12.8 se observa como los resultados obtenidos y los de referencia son estadísticamente comparables ya que están solapados. Asimismo, se observa como los valores obtenidos en el estadístico u son inferiores a 2,5 lo que indica la aceptabilidad de los resultados obtenidos por el método.

12.5.4. Uranio total

Para realizar la validación del método del uranio total se participó en un ejercicio interlaboratorio en el que participaron 3 laboratorios nacionales. El ejercicio se realizó en tres muestras tomadas en tres pozos que suministran agua al estado mejicano de Chihuahua. Las muestras fueron enviadas a España por el Centro de Investigación de Materiales Avanzados de Chihuahua, para conocer la actividad del uranio contenido en las mismas y como estudio e intercambio de tecnología de técnicas analíticas para la determinación del uranio en muestras de agua. En la tabla 12.9 se presentan los resultados obtenidos en 3 métodos en los que se determinó el uranio total como la suma de los tres isótopos del uranio, esto es, ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U . Los métodos utilizados fueron:

- AS: separación radioquímica mediante el empleo de resinas de intercambio iónico y medida mediante detectores de semiconductor de barrera de silicio. Este método fue aplicado por el Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT.
- URAC: separación radioquímica mediante extracción con acetato de etilo propuesto en esta memoria y medida en contador proporcional.
- LSCSE: método de extracción secuencial con URAEX y trazador, y medida por centelleo líquido. Este método fue aplicado por el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Extremadura.

Tabla 12.9

Actividades de uranio total de los laboratorios participantes en el ejercicio de intercambio de muestras.

Método	Muestra 1 (Pozo 7)	Muestra 2 (Pozo 8)	Muestra 3 (Pozo de Sacramento Viejo)
AS	0,62 ± 0,012	0,93 ± 0,014	0,47 ± 0,007
URAC	0,491 ± 0,026	0,793 ± 0,039	0,373 ± 0,021
LSCSE	0,408 ± 0,022	0,620 ± 0,027	0,280 ± 0,018

Las incertidumbres están expresadas para $k=2$.

Para comparar los resultados de los tres tipos de análisis se realizó un análisis de la varianza para comprobar si las varianzas eran homogéneas [33]. El valor obtenido para F es de 0,964 y el $F_{crítico}$ es de 5,143 por lo que se acepta la hipótesis nula y se puede afirmar que las varianzas de los diferentes métodos ensayados son homogéneas. A continuación se realizó la prueba t de dos lados para dos muestras con varianzas comparables. Se comparó el método propuesto en esta memoria con los otros dos métodos. En ambos casos las medias fueron equivalentes ya que el valor obtenido del estadístico t al comparar el método AS (0,656) y el del método LSCSE (0,730) fueron inferiores al valor de $t_{crítico}$ (2,780). Por tanto, los resultados obtenidos con el método propuesto son equivalentes a los obtenidos por los otros dos laboratorios.

12.5.5. Plutonio total

El plutonio total fue validado mediante el ejercicio de intercomparación "Intercomparación analítica entre laboratorios de radiactividad ambiental" del año 2003, de la cual también se realizó la determinación del ^{241}Am . La muestra contenía $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ debido a que ambos isótopos son prácticamente imposibles de separar, siendo el resultado de referencia la suma de ambos isótopos. La muestra fue analizada por triplicado y los resultados obtenidos se recogen en la tabla 12.10. Como se observa en los resultados mostrados en la tabla 12.10, el valor obtenido es estadísticamente equivalente al de referencia ya que ambos valores están solapados. Por otra parte, el valor del estadístico u es 0,28 lo que indica que el valor puede ser considerado como aceptable. Asimismo, en la figura 12.2 se observa como la media de los resultados

obtenidos con el método propuesto está dentro del intervalo del valor de referencia y centrado con respecto a los obtenidos por los restantes laboratorios.

Tabla 12.10

Resultados obtenidos en la determinación de la actividad del $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ en la "Intercomparación analítica entre laboratorios de radiactividad ambiental".

Alícuota	Actividad obtenida ($\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$)	Actividad media ($\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$)	Actividad de referencia ($\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	$0,0443 \pm 0,0074$	$0,0437 \pm 0,0044$	$0,0498 \pm 0,0070$
2	$0,0422 \pm 0,0069$		
3	$0,0446 \pm 0,0075$		

Las incertidumbres están expresadas para $k=2$.

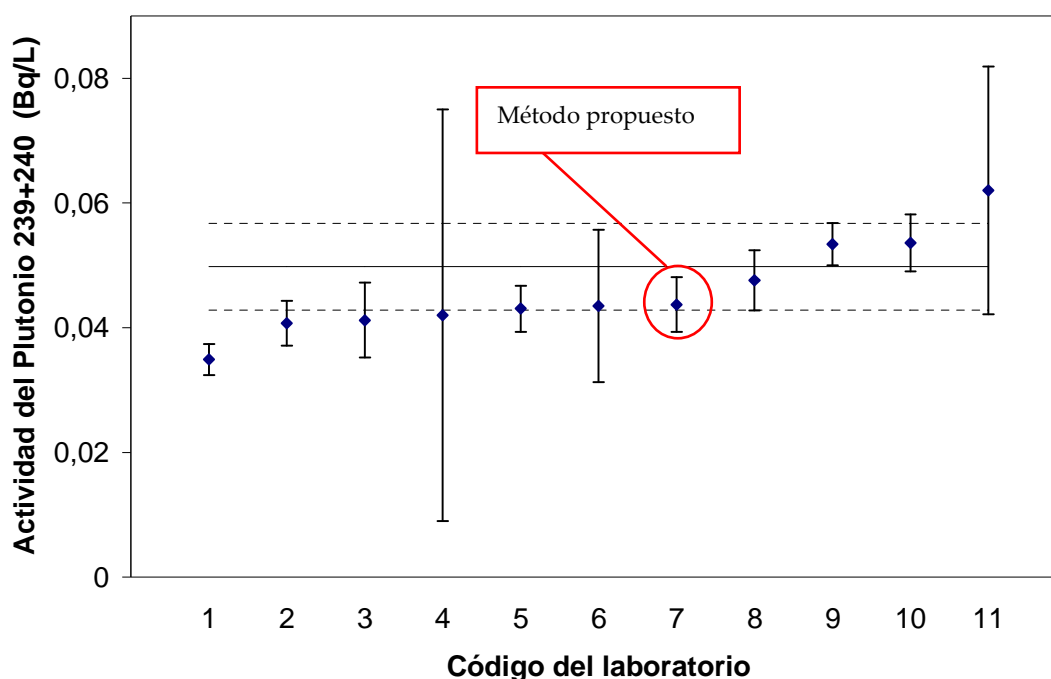


Figura 12.2. Resultados obtenidos para el $^{239+240}\text{Pu}$ por los diferentes laboratorios participantes en la intercomparación del CSN de 2003.

12.5.6. Polonio total

Con el fin de validar el método del polonio total, se decidió participar en el ejercicio de intercomparación "IAEA-CU-2007-09 Proficiency test on the determination of Po-210 in spiked water", realizado en el año 2007 por la OIEA, en la que participaron 127

laboratorios de 56 países. Se analizaron 5 muestras de agua desionizada a las que se les añadió una cantidad conocida de ^{210}Po . El objetivo de la intercomparación fue medir la capacidad de respuesta de los laboratorios participantes en cubrir una amenaza terrorista debido a la presencia de este radionucleido en agua, motivada por el envenenamiento de Alexander Litvinenko.

Como se observa en la tabla 12.11 todos los resultados son estadísticamente comparables, esto es, están solapados para un factor de cobertura de $k=2$. Asimismo, los resultados obtenidos en el estadístico u indican que los valores pueden ser considerados como aceptables. Por otra parte, en la figura 12.3 se observa como para la muestra *Sample 02* los resultados obtenidos con el método propuesto está dentro del intervalo del valor de referencia. La OIEA en el estudio de los resultados realizó una clasificación de los laboratorios en cuatro grupos:

- a) 86 laboratorios que podían hacer frente a una situación de emergencia por la calidad de sus resultados obtenidos;
- b) 35 laboratorios que debían mejorar la repetibilidad y reproducibilidad de sus métodos;
- c) 21 laboratorios cuyos resultados mostraban falsos positivos;
- d) 17 laboratorios cuyos resultados no eran aceptables.

Los resultados obtenidos por el método propuesto entraron dentro del grupo de los 86 laboratorios cuyos resultados eran satisfactorios.

Tabla 12.11

Resultados obtenidos en la intercomparación de ^{210}Po de la OIEA.

Referencia	Actividad de Referencia (Bq)	Actividad obtenida (Bq)	Estadístico u
Sample 01	$52,8 \pm 1,4$	$54,4 \pm 3,9$	0,15
Sample 02	$101,6 \pm 2,8$	$101,3 \pm 7,4$	0,01
Sample 03	$52,8 \pm 1,4$	$56,3 \pm 4,0$	0,32
Sample 04	$101,6 \pm 2,8$	$102,4 \pm 7,1$	0,04
Sample 05	$0,10 \pm 0,01$	$0,1273 \pm 0,0089$	0,79

Las incertidumbres están expresadas para $k=2$.

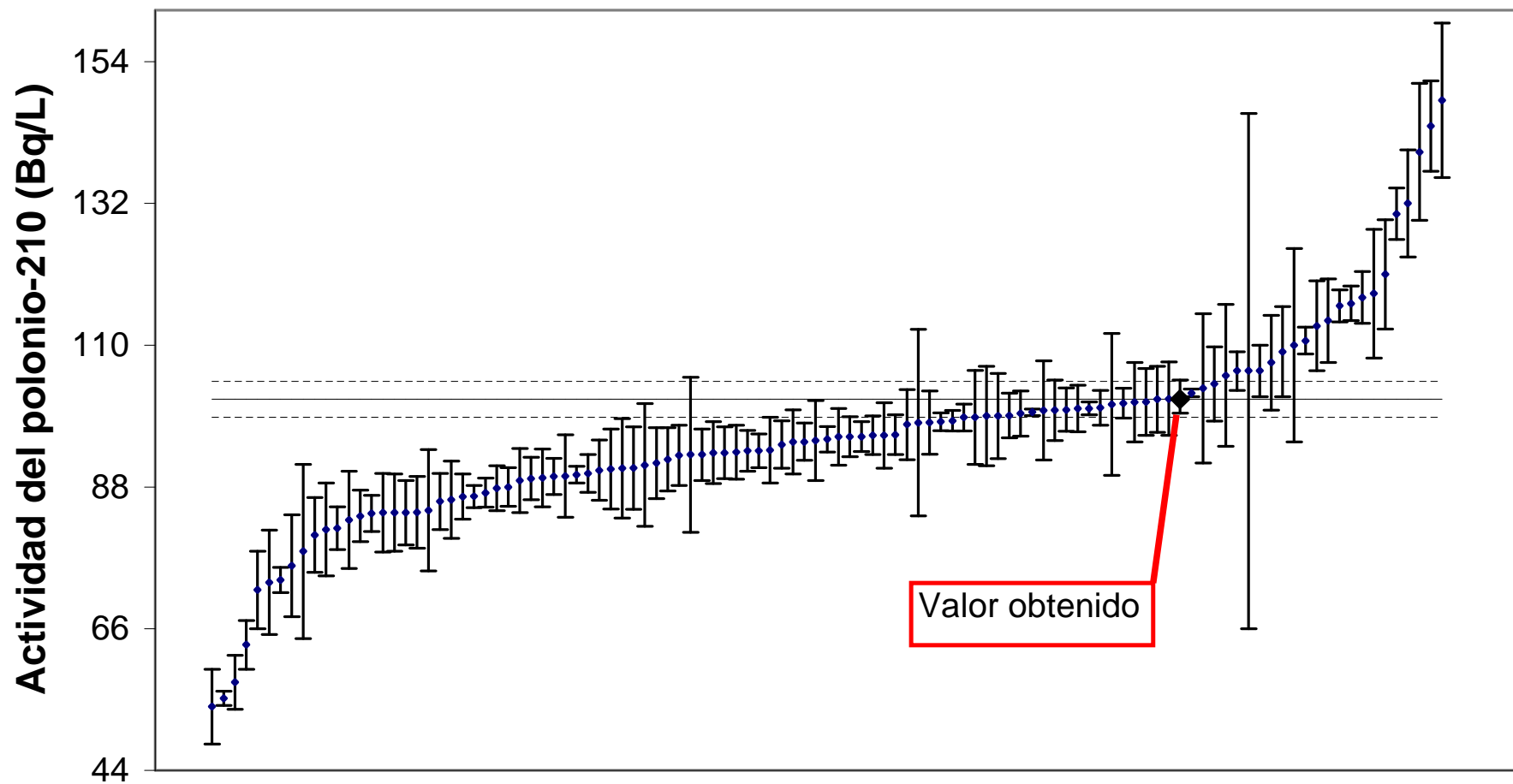


Figura 12.3. Resultados obtenidos para el ^{210}Po en la intercomparación IAEA-CU-2007-09 del OIEA del año 2007.

12.5.7. Torio total

Para comparar el método del torio total se realizó el análisis de una muestra cruzada con el laboratorio de la Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica (URA y VR) del CIEMAT. La muestra provenía es un agua subterránea de las minas de ENUSA que están situadas en Saelices el Chico en Salamanca. El valor de actividad el resultado del laboratorio del URA y VR fue de $1,15 \pm 0,45 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ y el resultado obtenido mediante el método propuesto fue de $1,02 \pm 0,15 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$. Los resultados son estadísticamente iguales ya que están solapados, por lo que se concluye que el método propuesto proporciona unos resultados reproducibles.

12.6. Cronograma del método para la determinación de la actividad de los principales emisores alfa en agua

Una de las ventajas del método para la determinación de la actividad de los principales emisores alfa es la disminución del tiempo necesario para determinar su actividad. Para poder tener una idea real de dicha ventaja, se ha realizado un cronograma en el que se detallan todos los procesos involucrados en el método (figura 12.4). Dichos procesos incluyen: las separaciones radioquímicas, etapas intermedias como evaporaciones, la medida de las muestras en los detectores correspondientes y el cálculo de la actividad. Del cronograma conviene aclarar los siguientes aspectos:

- Se ha seleccionado el lunes como día de inicio del método, aunque como es lógico, el tiempo será el equivalente comenzando cualquier día de la semana.
- Se ha considerado la realización de 4 muestras por tanda. La elección de este número de muestras se debe a que los equipos utilizados como centrífugas, agitadores de embudos de decantación y vibroagitadores suelen estar fabricados para 4 unidades.
- Al establecerse 4 muestras por tanda es posible la medida de las planchetas obtenidas en dos métodos radioquímicos, ya que el contador proporcional dispone de 10 detectores.

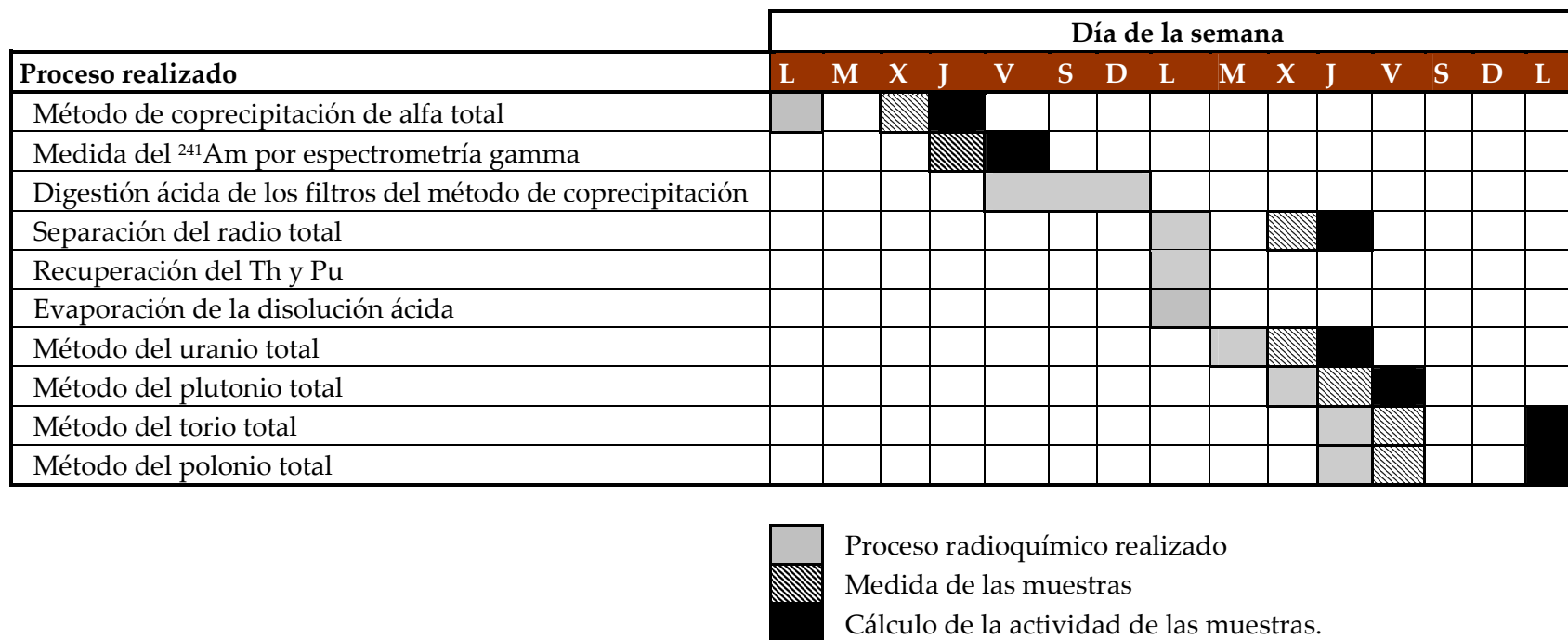


Figura 12.4. Cronograma de todos los procesos involucrados en el método para la determinación de los principales emisores alfa en muestras de agua: proceso de separación, medida y cálculo de la actividad de las muestras.

- El cronograma se ha elaborado considerando que es realizado por una única persona.

Por tanto, queda de manifiesto que desde que se comienza el método de coprecipitación hasta que se obtiene el último resultado transcurren 15 días. Este tiempo sería el que necesitaría una persona, para realizar la separación radioquímica, únicamente de un emisor alfa para su medida en un detector de semiconductor de barrera de silicio. Asimismo, con esta separación es posible no detectar un emisor alfa con la consecuente pérdida de esfuerzo y tiempo para afrontar un hipotético caso de incidente radiológico. Sin embargo, y como ha sido comentado en otras ocasiones durante la presente memoria, con el método propuesto, una vez conocido cual es el emisor y la actividad total de éste, se puede considerar la necesidad de realizar estas separaciones con vistas a conocer la composición isotópica del emisor alfa en cuestión.

12.7. Resumen de los resultados obtenidos

En este capítulo se ha evaluado en primer lugar el rendimiento químico y corrección de los interferentes que deben ser tenidos en cuenta en el cálculo de la actividad.

El rendimiento ha sido determinado teniendo en cuenta las diferentes pérdidas evaluadas en cada una de las etapas de los diferentes métodos puestos a punto. De esta forma, se ha llegado a establecer unos rendimientos químicos que pueden ser aplicados para el cálculo de la actividad de las muestras ya que tienen en cuenta las diferentes pérdidas que se producen durante el método radioquímico (tabla 12.3). En el caso del radio y torio, no se han determinado ya que se utilizan trazadores para evaluar dicho rendimiento. En el caso de la corrección de las interferencias, se han tenido en cuenta todos los factores de descontaminación de los métodos desarrollados (tabla 12.2).

Con los valores obtenidos en el rendimiento y las posibles interferencias, se ha llegado a unas expresiones que permiten calcular las actividades, incertidumbres y actividades

mínimas detectables. En el caso de la corrección de las interferencias, únicamente se han tenido en cuenta aquellas interferencias cuya influencia fuera superior a 0,5% para evitar de esta forma cálculos excesivamente complejos.

Una vez establecidas las expresiones de cálculo, se ha realizado una validación interna y externa. La validación interna se ha realizado aplicando el método a una muestra de agua desionizada que contenía todos los emisores alfa en estudio en una concentración de actividad conocida. Los resultados han demostrado que el método permite obtener unos resultados con la suficiente exactitud y precisión. Para la validación externa, se ha participado en ejercicios de intercomparación tanto nacionales e internacionales, como con intercambio de muestras cruzadas con otros laboratorios de radiactividad ambiental. Los resultados obtenidos en estos ejercicios fueron satisfactorios obteniéndose en todos los casos valores estadísticamente comparables.

Se ha establecido un cronograma para representar el tiempo necesario para la realización del método para la determinación de los principales emisores alfa. Como se ha demostrado, es posible determinar el índice de actividad alfa total y la actividad de los principales emisores alfa en 15 días lo que supone un ahorro de tiempo y esfuerzo considerable respecto a los métodos existentes.

Por tanto, se ha cumplido el objetivo inicialmente fijado en el trabajo. Se ha desarrollado un método rápido y fiable para determinar los principales emisores alfa en muestras de agua. En el capítulo siguiente aplicaremos este método a muestras con un índice de actividad alfa total superior a $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$.

**13. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE LOS PRINCIPALES
EMISORES ALFA EN MUESTRAS DE AGUA PARA EL
CONSUMO HUMANO**

15.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al aplicar el método para la determinación de los principales emisores alfa en muestras de agua para el consumo humano. Las muestras fueron tomadas en diferentes pozos de aguas destinadas al consumo humano. En dichas muestras se solicitaron entre otras determinaciones la concentración de actividad de los emisores alfa presentes. Los análisis sobre las muestras fueron solicitados al CIEMAT para comprobar si se cumplía lo establecido en el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano en el ámbito nacional [6]. Debido a una de las cláusulas del contrato, se presentan los datos obtenidos sin que se pueda detallar la ubicación de los pozos de los que fueron tomadas las muestras.

El contenido en emisores alfa se puede deber, principalmente, a los procedentes de las series radiactivas naturales y los debidos a un aporte, que se englobarían dentro del tipo artificial.

Respecto a la concentración de actividad de los emisores alfa pertenecientes a las series naturales es importante tener presente que, en el caso de las aguas, no existe un equilibrio secular entre todos los integrantes de la cadena. Este hecho se debe, principalmente, al diferente comportamiento químico entre los elementos por su diferente solubilidad. También influye el estado físico ya que, por ejemplo, en el caso del radón, al ser un gas, se produce una difusión de este desde el agua al aire rompiéndose el equilibrio con el ^{226}Ra . A continuación se describe brevemente la posible presencia de los principales emisores alfa en las aguas subterráneas.

13.1.1. Radón

El radón presente en las rocas de la corteza terrestre, se difunde continuamente al agua, siendo esta la mayor contribución de ^{222}Rn a las aguas subterráneas. El radón es el gas noble con mayor solubilidad en agua, 15 veces superior a otros gases nobles como helio y neón. Esta propiedad permite que el radón se encuentre en una elevada concentración de actividad en las aguas subterráneas [189]. Como fue comentado en el capítulo 3, este gas es eliminado en una de las etapas del método de coprecipitación

mediante ebullición del agua, por lo que no se tendrá en cuenta en el estudio realizado en esta memoria con los principales emisores alfa en agua.

13.1.2. Uranio

La presencia del uranio en el agua se debe, principalmente, al paso de éste desde las rocas hasta el agua. Por ello, las aguas subterráneas, como las analizadas en esta memoria contienen una mayor cantidad de uranio que en la perteneciente a los ríos y aguas superficiales. Además de este origen, la presencia del uranio en las aguas se puede deber a las actividades humanas tales como las explotaciones mineras o fertilizantes.

Los principales factores que controlan la presencia de este elemento son su estado de valencia y la presencia de iones. De los posibles estados de oxidación del uranio, el U (VI) forma complejos muy estables y solubles que permiten su transporte [190]. Por otra parte, el uranio puede precipitar por reducción a U (IV), proceso que ocurre en medios reductores con elevada presencia de materia orgánica [191].

Un aspecto interesante dentro de los estudios medioambientales tales como los aportes dentro de un determinado acuífero, es la proporción entre los diferentes isótopos del uranio, esto es, ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U . La actividad del ^{234}U es mayor que la de ^{238}U , pudiendo variar esta proporción en aguas subterráneas desde 1,1 hasta 5, debiéndose este hecho al retroceso alfa que se produce en la desintegración del ^{234}U [114]. La proporción del ^{235}U y ^{238}U en el uranio natural tiene un valor constante de 0,046 [192].

13.1.3. Torio

La presencia de torio en la naturaleza es, principalmente, como Th (IV) sin que éste se oxide a estados de valencia superiores. Por tanto, tal y como se indicó en el capítulo 10, el torio es muy insoluble en agua, teniendo poca movilidad en agua y encontrándose, principalmente, en forma coloidal o en la fracción particulada [193]. El principal isótopo del torio en las aguas es el ^{232}Th aunque pueden encontrarse el ^{228}Th , ^{230}Th y ^{234}Th en pequeña proporción.

13.1.4. Radio

La presencia de radio se puede deber principalmente a la interacción del agua con las rocas, suelo y depósitos mineros (estériles de minería). El radio se encuentra con un estado de oxidación de Ra (II) y también se encuentra formado complejos con el sulfato y carbonato en aguas subterráneas [190]

13.1.5. Polonio

Como fue comentado en el capítulo 11, la presencia del polonio en agua es escasa por su baja solubilidad. Asimismo, únicamente hay presencia del ^{210}Po ya que los restantes isótopos del polonio tienen períodos de semidesintegración pequeños. La presencia del ^{210}Po en las aguas está relacionado con la presencia de ^{210}Pb (emisor beta-gamma) que es su precursor y que actúa como portador. En las aguas subterráneas el polonio está, por tanto, en forma coloidal siendo baja su concentración de actividad en la fracción soluble [190].

13.1.6. Emisores alfa de origen artificial

Dentro de este grupo se encuentran el americio y el plutonio. De forma general, la presencia de estos emisores alfa en la naturaleza se puede deber a [194]:

- a) radionucleidos liberados en explosiones nucleares, estimándose que $1,6 \cdot 10^{16}$ Bq de plutonio han sido depositados en los océanos. El americio y plutonio depositados son rápidamente adsorbidos por las partículas o por los sedimentos del fondo marino.
- b) Residuos radiactivos y posibles contaminaciones procedentes de las instalaciones nucleares y radiactivas.

Por todo lo anterior, la presencia de los actínidos estará, principalmente, en la fracción particulada ya que debido a que sus estados de oxidación son iguales o superiores a 3 tienen tendencia a tener reacciones de hidrólisis [193].

13.1.7. Consideraciones finales

Según lo descrito en los apartados anteriores, el principal emisor alfa presente en el agua es el uranio dada su elevada solubilidad, tal y como ha sido comentado anteriormente. En el siguiente apartado se presentarán los resultados obtenidos en las diferentes muestras analizadas. Por otra parte, debido a que dentro de este estudio fue necesario conocer la concentración de actividad de los diferentes isótopos del uranio, se presentan dichas actividades así como la proporción existente entre el $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$. Para poder determinar la actividad de los diferentes isótopos del uranio, se realizó el método del uranio total, y a partir de la disolución de acetato de etilo, se realizó la electrodeposición en una plancheta de acero inoxidable para espectrometría alfa.

15.2. Resultados de las muestras

13.2.1. Introducción

En este apartado se presentan los resultados obtenidos al aplicar el método de los principales emisores alfa a 40 muestras de agua de pozos destinados al consumo humano. Las muestras fueron tomadas por personal de la empresa solicitante de los análisis y fueron aciduladas a pH 1 con ácido nítrico.

El método comenzó con la realización del método de coprecipitación de alfa total. Cada muestra se realizó por duplicado y las muestras fueron medidas en un detector de centelleo sólido de $\text{ZnS}(\text{Ag})$. Una vez medidos los dos filtros se juntaron y se preparó una geometría como la presentada en la figura 4.1.b y se midieron en un detector semiconductor de germanio ultrapuro para determinar la concentración de actividad de ^{241}Am . Realizada la medida del ^{241}Am se realizó la digestión ácida de los filtros y con la fracción sólida se obtuvo la concentración de actividad del ^{226}Ra y ^{224}Ra , se recuperaron el torio y plutonio de la disolución proveniente del método del radio total, y se determinaron los restantes emisores alfa: uranio total, plutonio total, torio total y polonio total. En el caso del uranio también se realizó el análisis isotópico determinando la concentración de actividad del ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U . En la tabla 13.2 se presentan los resultados obtenidos al aplicar los diferentes métodos. En los siguientes apartados, se comenta para cada uno de los emisores alfa en estudio los resultados obtenidos.

13.2.2. Índice de actividad alfa total

Los resultados obtenidos para el índice de actividad alfa total fueron superiores al valor de referencia de $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ salvo en 5 muestras: 04-1651, 04-1760, 04-1882, 04-1937 y 04-1938. Por tanto, para el 87,5% de las muestras sería necesario conocer cuál sería el emisor alfa causante de este incremento en la actividad. Sin embargo, se han realizado también los análisis de los emisores alfa presentes en las cinco muestras cuyo valor del índice de actividad fue menor de $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$. El valor máximo del índice de actividad alfa total fue de $1,55 \pm 0,11 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ correspondiente a la muestra 04-1878.

13.2.3. Uranio total, isotópico y uranio determinado químicamente

En este apartado se recogen los resultados obtenidos para el uranio total, isotópico y uranio determinado químicamente. El uranio isotópico determinó realizando su separación radioquímica con el método propuesto y electrodepositándolo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 9.8 "Método para realizar la electrodeposición del uranio en plancheta de acero inoxidable".

En la tabla 13.2 se observa como la actividad del uranio total es la mayor contribución al índice de actividad alfa total ya que ambos valores son comparables. Para estudiarlo, en primer lugar se comprobó que las varianzas eran homogéneas aplicando la prueba F para varianzas de dos muestras, ya que la F calculada (1,41) fue menor que el valor de F crítico (1,70). A continuación se realizó el test de medias verificándose que las medidas de ambos conjuntos eran comparables ya que el estadístico t calculado (0,63) fue menor que el valor de la t crítica (1,99).

Asimismo se determinó la concentración de actividad del uranio en las muestras mediante la técnica analítica de fosforimetría cinética inducida por láser. Esta técnica se empleó para determinar la concentración del uranio en el agua, ya que el uranio, además de su radiotoxicidad es tóxico químicamente existiendo niveles de referencia para dicha concentración [115]. La Organización Mundial de la Salud, por ejemplo, estableció un nivel de $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para el consumo del agua potable [4]. La actividad del ^{238}U puede ser determinada a partir de su concentración, ya que en elementos cuyo

período de semidesintegración es superior a 10^4 años, es posible calcularla sin cometer error en dicha determinación.

En la tabla 13.3 se presentan los resultados obtenidos en el uranio total determinado mediante contador proporcional, ^{238}U y ^{234}U determinado por espectrometría alfa mediante detector de semiconductor, la suma de ^{238}U y ^{234}U , el ^{238}U determinado a partir de la concentración del uranio y la relación entre el ^{238}U y ^{234}U . La actividad del ^{238}U fue determinada a partir de la concentración del uranio obtenida por la técnica de la fosforimetría cinética inducida por láser. Aunque existen 3 isótopos del uranio en el uranio natural, esto es, ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U , como se observa en la tabla 13.1, el ^{238}U es isótopo que aporta la práctica totalidad de la masa del uranio.

Tabla 13.1

Abundancias de los isótopos del uranio natural en masa [195].

Isótopo	Abundancia (%)
^{234}U	$0,0057 \pm 0,002$
^{235}U	$0,7204 \pm 0,0007$
^{238}U	$99,2739 \pm 0,0007$

Las incertidumbres están expresadas para $k=2$.

Por tanto, la concentración del uranio será predominantemente la de este isótopo, pudiéndose determinar su actividad mediante la expresión 13.1 que corresponde a su actividad específica.

$$A_e = \frac{N_A \cdot \ln 2}{P_U \cdot T_{1/2} \cdot 3,1536 \cdot 10^7} \quad (13.1)$$

donde,

A_e es la actividad específica del ^{238}U , en $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$;

N_A es el número de Avogadro, en mol^{-1} ;

P_U es el peso atómico del ^{238}U , en $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$;

$T_{1/2}$ es el período de semidesintegración del ^{238}U , en años;

$3,1536 \cdot 10^7$ es el factor para transformar los años a segundos.

Tabla 13.2

Resultados de alfa total, uranio total, ^{226}Ra , ^{224}Ra , plutonio total, ^{241}Am , torio total y polonio total de las 40 muestras de aguas de pozos de la Comunidad de Madrid.

Referencia	Alfa total (Bq·L ⁻¹)	Uranio total (Bq·L ⁻¹)	^{226}Ra (Bq·L ⁻¹)	^{224}Ra (Bq·L ⁻¹)	Plutonio total (Bq·L ⁻¹)	^{241}Am (Bq·L ⁻¹)	Torio total (Bq·L ⁻¹)	Polonio total (Bq·L ⁻¹)	Suma actividad (Bq·L ⁻¹)
04-1542	0,2921 ± 0,0032	0,2006 ± 0,0023	< 0,0020	< 0,0026	< 0,0053	< 0,044	< 0,015	< 0,015	0,2006 ± 0,0023
04-1543	0,279 ± 0,022	0,2785 ± 0,0028	< 0,0021	< 0,0028	< 0,0051	< 0,014	< 0,019	< 0,017	0,2785 ± 0,0028
04-1544	0,556 ± 0,014	0,4314 ± 0,0037	< 0,0019	< 0,0025	< 0,0052	< 0,011	< 0,021	< 0,021	0,4314 ± 0,0037
04-1606	0,264 ± 0,070	0,2497 ± 0,0030	< 0,0021	< 0,0042	< 0,0054	< 0,015	< 0,016	< 0,017	0,2497 ± 0,0030
04-1607	0,2150 ± 0,0058	0,1943 ± 0,0022	< 0,0021	0,0034 ± 0,0015	< 0,0054	< 0,019	< 0,015	0,0167 ± 0,0035	0,2144 ± 0,0044
04-1608	0,281 ± 0,081	0,3757 ± 0,0033	< 0,0021	< 0,0042	< 0,0054	< 0,015	< 0,021	< 0,020	0,3757 ± 0,0033
04-1649	0,1631 ± 0,0047	0,1209 ± 0,0013	0,00531 ± 0,00058	< 0,0037	< 0,0051	< 0,020	< 0,013	0,0343 ± 0,0067	0,1605 ± 0,0068
04-1650	0,143 ± 0,017	0,1637 ± 0,0023	< 0,0021	< 0,0029	< 0,0053	< 0,0056	< 0,015	0,0152 ± 0,0033	0,1789 ± 0,0040
04-1651	0,094 ± 0,016	0,0927 ± 0,0014	0,0024 ± 0,0015	< 0,0030	< 0,0052	< 0,0057	< 0,0092	0,0135 ± 0,0029	0,1086 ± 0,0036
04-1652	0,105 ± 0,021	0,1240 ± 0,0020	< 0,0020	< 0,0040	< 0,0059	< 0,014	< 0,012	< 0,012	0,1240 ± 0,0020
04-1707	0,218 ± 0,018	0,2012 ± 0,0026	0,0064 ± 0,0018	< 0,0048	< 0,0056	< 0,020	< 0,014	0,0321 ± 0,0063	0,2397 ± 0,0070
04-1708	0,222 ± 0,050	0,2404 ± 0,0024	< 0,0021	< 0,0028	< 0,0052	< 0,015	< 0,016	< 0,017	0,2404 ± 0,0024
04-1709	0,2025 ± 0,0086	0,2066 ± 0,0023	0,0031 ± 0,0015	0,0030 ± 0,0015	< 0,0055	< 0,044	< 0,0093	< 0,015	0,2127 ± 0,0031
04-1757	0,146 ± 0,032	0,1679 ± 0,0016	0,00313 ± 0,00055	< 0,0035	< 0,0057	< 0,044	< 0,0089	0,0174 ± 0,0036	0,1884 ± 0,0040
04-1758	0,133 ± 0,030	0,1200 ± 0,0016	< 0,0020	< 0,0040	< 0,0055	< 0,011	< 0,0074	0,0160 ± 0,0034	0,1360 ± 0,0038
04-1759	0,1696 ± 0,0094	0,1533 ± 0,0015	0,00530 ± 0,00061	< 0,0038	< 0,0053	< 0,046	< 0,0082	< 0,014	0,1586 ± 0,0016
04-1760	0,0223 ± 0,0020	0,01535 ± 0,00086	0,0030 ± 0,0015	< 0,0044	< 0,0051	< 0,013	0,0085 ± 0,0032	0,0168 ± 0,0035	0,0437 ± 0,0050
04-1761	0,311 ± 0,056	0,2958 ± 0,0024	0,00894 ± 0,00061	< 0,0038	< 0,0050	< 0,014	< 0,014	< 0,017	0,3047 ± 0,0025
04-1816	0,1459 ± 0,0035	0,0876 ± 0,0011	0,00901 ± 0,00066	< 0,0041	< 0,0053	< 0,044	< 0,011	< 0,011	0,0966 ± 0,0013
04-1817	0,239 ± 0,015	0,1673 ± 0,0020	< 0,0020	< 0,0039	< 0,0055	< 0,014	< 0,0087	< 0,014	0,1673 ± 0,0020

Las incertidumbres están expresadas para k=2.

Tabla 13.2 (continuación)

Resultados de alfa total, uranio total, ^{226}Ra , ^{224}Ra , plutonio total, ^{241}Am , torio total y polonio total de las 40 muestras de aguas de pozos de la Comunidad de Madrid.

Referencia	Alfa total (Bq·L ⁻¹)	Uranio total (Bq·L ⁻¹)	^{226}Ra (Bq·L ⁻¹)	^{224}Ra (Bq·L ⁻¹)	Plutonio total (Bq·L ⁻¹)	^{241}Am (Bq·L ⁻¹)	Torio total (Bq·L ⁻¹)	Polonio total (Bq·L ⁻¹)	Suma actividad (Bq·L ⁻¹)
04-1818	0,84 ± 0,16	0,8280 ± 0,0067	0,0180 ± 0,0024	0,0085 ± 0,0019	< 0,0055	< 0,031	< 0,033	< 0,028	0,8545 ± 0,0074
04-1819	0,767 ± 0,029	0,6943 ± 0,0048	0,02251 ± 0,00064	< 0,0040	< 0,0049	< 0,079	< 0,037	< 0,025	0,7168 ± 0,0048
04-1877	0,87 ± 0,17	0,7800 ± 0,0053	0,02166 ± 0,00082	< 0,0051	< 0,0048	< 0,13	< 0,033	< 0,027	0,8017 ± 0,0054
04-1878	1,55 ± 0,12	1,3000 ± 0,0085	0,01925 ± 0,00082	< 0,0051	< 0,0050	< 0,019	< 0,039	< 0,034	1,3193 ± 0,0085
04-1879	0,651 ± 0,013	0,3588 ± 0,0027	0,00548 ± 0,00066	< 0,0040	< 0,0053	< 0,014	< 0,025	0,061 ± 0,011	0,425 ± 0,011
04-1880	0,3768 ± 0,0058	0,3259 ± 0,0025	0,00577 ± 0,00064	< 0,0039	< 0,0054	< 0,014	< 0,013	< 0,018	0,3317 ± 0,0026
04-1881	0,248 ± 0,044	0,1922 ± 0,0017	0,00440 ± 0,00066	< 0,0040	< 0,0051	< 0,013	< 0,0085	< 0,015	0,1966 ± 0,0018
04-1882	0,0970 ± 0,0040	0,0864 ± 0,0010	< 0,0029	< 0,0049	< 0,0049	< 0,045	< 0,0061	0,0145 ± 0,0031	0,1009 ± 0,0033
04-1905	0,6787 ± 0,0099	0,4928 ± 0,0035	0,00916 ± 0,00076	< 0,0046	< 0,0059	< 0,019	< 0,024	< 0,022	0,5020 ± 0,0036
04-1906	0,3529 ± 0,0071	0,3860 ± 0,0028	< 0,0023	< 0,0038	< 0,0055	< 0,026	< 0,023	< 0,021	0,3860 ± 0,0028
04-1907	0,5486 ± 0,0048	0,4657 ± 0,0033	0,00417 ± 0,00063	< 0,0038	< 0,0059	< 0,0060	< 0,023	< 0,022	0,4699 ± 0,0034
04-1935	0,298 ± 0,041	0,2915 ± 0,0023	0,00324 ± 0,00055	< 0,0034	< 0,0048	< 0,0099	< 0,017	< 0,017	0,2947 ± 0,0024
04-1936	0,3658 ± 0,0014	0,2698 ± 0,0020	0,00245 ± 0,00061	< 0,0035	< 0,0052	< 0,022	< 0,020	0,0176 ± 0,0037	0,2899 ± 0,0042
04-1937	0,0132 ± 0,0020	0,00724 ± 0,00041	< 0,0021	< 0,0034	< 0,0050	< 0,0048	< 0,0043	0,0537 ± 0,0099	0,0609 ± 0,0099
04-1938	0,0140 ± 0,0016	0,0080 ± 0,0011	< 0,0020	< 0,0034	< 0,0053	< 0,0072	< 0,0089	0,0268 ± 0,0052	0,0348 ± 0,0053
04-1939	0,233 ± 0,010	0,1696 ± 0,0014	< 0,0019	< 0,0032	< 0,0049	< 0,012	< 0,0084	0,0419 ± 0,0079	0,2115 ± 0,0080
04-1964	0,294 ± 0,041	0,2943 ± 0,0022	< 0,0023	< 0,0038	< 0,0057	< 0,011	< 0,010	0,0310 ± 0,0062	0,3253 ± 0,0066
04-1965	0,4287 ± 0,0046	0,3420 ± 0,0024	< 0,0020	< 0,0033	< 0,0048	< 0,011	< 0,011	< 0,019	0,3420 ± 0,0024
04-1966	0,525 ± 0,011	0,3593 ± 0,0025	< 0,0021	< 0,0036	< 0,0052	< 0,014	< 0,011	< 0,019	0,3593 ± 0,0025
04-1967	0,239 ± 0,071	0,1990 ± 0,0016	< 0,0019	< 0,0032	< 0,0054	< 0,019	< 0,0086	< 0,015	0,1990 ± 0,0016

Las incertidumbres están expresadas para k=2.

Tabla 13.3

Concentración de actividad del uranio total, ^{238}U , ^{234}U , suma de ^{238}U y ^{234}U , uranio determinado por fosforimetría cinética inducida por láser (KPA) y relación entre el ^{238}U y ^{234}U .

Referencia	Uranio total (Bq·L ⁻¹)	^{238}U (Bq·L ⁻¹)	^{234}U (Bq·L ⁻¹)	$^{238}\text{U} + ^{234}\text{U}$ (Bq·L ⁻¹)	^{238}U (Bq·L ⁻¹)	Relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
	Contador proporcional	Espectrometría alfa	Espectrometría alfa	Espectrometría alfa	KPA ¹	
04-1542	0,2006 ± 0,0023	0,1120 ± 0,0051	0,2002 ± 0,0068	0,3122 ± 0,0085	0,07461 ± 0,00075	1,8
04-1543	0,2785 ± 0,0028	0,0982 ± 0,0052	0,2064 ± 0,0075	0,3046 ± 0,0091	0,06218 ± 0,00062	2,1
04-1544	0,4314 ± 0,0037	0,1506 ± 0,0064	0,2570 ± 0,0084	0,408 ± 0,011	0,2238 ± 0,0022	1,7
04-1606	0,2497 ± 0,0030	0,1080 ± 0,0058	0,1970 ± 0,0079	0,3050 ± 0,0098	0,1119 ± 0,0011	1,8
04-1607	0,1943 ± 0,0022	0,0555 ± 0,0025	0,1652 ± 0,0042	0,2207 ± 0,0049	0,06218 ± 0,00062	3,0
04-1608	0,3757 ± 0,0033	0,0828 ± 0,0050	0,2320 ± 0,0084	0,3148 ± 0,0098	0,06218 ± 0,00062	2,8
04-1649	0,1209 ± 0,0013	0,0332 ± 0,0028	0,1035 ± 0,0050	0,1367 ± 0,0057	0,03731 ± 0,00037	3,1
04-1650	0,1637 ± 0,0023	0,0364 ± 0,0020	0,1138 ± 0,0036	0,1502 ± 0,0041	0,03731 ± 0,00037	3,1
04-1651	0,0927 ± 0,0014	0,0142 ± 0,0013	0,0469 ± 0,0023	0,0611 ± 0,0026	0,02487 ± 0,00025	3,3
04-1652	0,1240 ± 0,0020	0,0147 ± 0,0022	0,0380 ± 0,0034	0,0528 ± 0,0041	0,02487 ± 0,00025	2,6
04-1707	0,2012 ± 0,0026	0,0895 ± 0,0053	0,1423 ± 0,0067	0,2318 ± 0,0085	0,09948 ± 0,00099	1,6
04-1708	0,2404 ± 0,0024	0,0843 ± 0,0048	0,2353 ± 0,0080	0,3196 ± 0,0093	0,2238 ± 0,0022	2,8
04-1709	0,2066 ± 0,0023	0,0717 ± 0,0029	0,1177 ± 0,0037	0,1894 ± 0,0047	0,08705 ± 0,00087	1,6
04-1757	0,1679 ± 0,0016	0,0563 ± 0,0037	0,1073 ± 0,0050	0,1636 ± 0,0062	0,06218 ± 0,00062	1,9
04-1758	0,1200 ± 0,0016	0,0247 ± 0,0027	0,0436 ± 0,0035	0,0683 ± 0,0044	0,06218 ± 0,00062	1,8
04-1759	0,1533 ± 0,0015	0,0831 ± 0,0049	0,1131 ± 0,0057	0,1962 ± 0,0075	0,09948 ± 0,00099	1,4
04-1760	0,01535 ± 0,00086	0,00259 ± 0,00096	0,0029 ± 0,0011	0,0055 ± 0,0014	0,01244 ± 0,00012	1,1
04-1761	0,2958 ± 0,0024	0,0974 ± 0,0059	0,1878 ± 0,0081	0,285 ± 0,010	0,1368 ± 0,0014	1,9
04-1816	0,0876 ± 0,0011	0,0478 ± 0,0039	0,0821 ± 0,0050	0,1299 ± 0,0063	0,03731 ± 0,00037	1,7
04-1817	0,1673 ± 0,0020	0,0840 ± 0,0052	0,1497 ± 0,0069	0,2337 ± 0,0086	0,06218 ± 0,00062	1,8
04-1818	0,8280 ± 0,0067	0,353 ± 0,011	0,695 ± 0,015	1,048 ± 0,019	0,1741 ± 0,0017	2,0

Las incertidumbres están expresadas para k=2.

¹ Fosforimetría cinética inducida por láser.

Tabla 13.3 (Continuación)

Concentración de actividad del uranio total, ^{238}U , ^{234}U , suma de ^{238}U y ^{234}U , uranio determinado por fosforimetría cinética inducida por láser (KPA) y relación entre el ^{238}U y ^{234}U .

Referencia	Uranio total (Bq·L ⁻¹)	^{238}U (Bq·L ⁻¹)	^{234}U (Bq·L ⁻¹)	$^{238}\text{U} + ^{234}\text{U}$ (Bq·L ⁻¹)	^{238}U (Bq·L ⁻¹)	Relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
	<i>Contador proporcional</i>	<i>Espectrometría alfa</i>	<i>Espectrometría alfa</i>	<i>Espectrometría alfa</i>	KPA ¹	
04-1819	0,767 ± 0,029	0,425 ± 0,013	0,751 ± 0,017	1,175 ± 0,021	0,1865 ± 0,0019	1,8
04-1877	0,87 ± 0,17	0,405 ± 0,010	0,609 ± 0,012	1,014 ± 0,016	0,4601 ± 0,0046	1,5
04-1878	1,55 ± 0,12	0,665 ± 0,017	1,088 ± 0,022	1,753 ± 0,028	0,7213 ± 0,0072	1,6
04-1879	0,651 ± 0,013	0,1701 ± 0,0078	0,2546 ± 0,0096	0,425 ± 0,012	0,01492 ± 0,00015	1,5
04-1880	0,3768 ± 0,0058	0,1693 ± 0,0083	0,259 ± 0,010	0,428 ± 0,013	0,2363 ± 0,0024	1,5
04-1881	0,248 ± 0,044	0,1076 ± 0,0065	0,1590 ± 0,0079	0,267 ± 0,010	0,03731 ± 0,00037	1,5
04-1882	0,0970 ± 0,0040	0,0313 ± 0,0037	0,0414 ± 0,0042	0,0726 ± 0,0056	0,1244 ± 0,0012	1,3
04-1905	0,6787 ± 0,0099	0,301 ± 0,010	0,469 ± 0,013	0,770 ± 0,017	0,2611 ± 0,0026	1,6
04-1906	0,3529 ± 0,0071	0,1497 ± 0,0075	0,2518 ± 0,0097	0,402 ± 0,012	0,08705 ± 0,00087	1,7
04-1907	0,5486 ± 0,0048	0,2432 ± 0,0092	0,452 ± 0,013	0,695 ± 0,016	0,02487 ± 0,00025	1,9
04-1935	0,298 ± 0,041	0,1099 ± 0,0068	0,257 ± 0,010	0,366 ± 0,012	0,1119 ± 0,0011	2,3
04-1936	0,3658 ± 0,0014	0,1240 ± 0,0072	0,324 ± 0,012	0,448 ± 0,014	0,06218 ± 0,00062	2,6
04-1937	0,0132 ± 0,0020	0,00249 ± 0,00065	0,00259 ± 0,00069	0,00508 ± 0,00095	0,01244 ± 0,00012	1,0
04-1938	0,0140 ± 0,0016	0,00377 ± 0,00077	0,00392 ± 0,00079	0,0077 ± 0,0011	0,07461 ± 0,00075	1,0
04-1939	0,233 ± 0,010	0,0590 ± 0,0042	0,1596 ± 0,0069	0,2186 ± 0,0081	0,07461 ± 0,00075	2,7
04-1964	0,294 ± 0,041	0,0915 ± 0,0056	0,2572 ± 0,0094	0,349 ± 0,011	0,1119 ± 0,0011	2,8
04-1965	0,4287 ± 0,0046	0,1325 ± 0,0068	0,330 ± 0,011	0,463 ± 0,013	0,1492 ± 0,0015	2,5
04-1966	0,525 ± 0,011	0,1874 ± 0,0074	0,463 ± 0,012	0,650 ± 0,014	0,1865 ± 0,0019	2,5
04-1967	0,239 ± 0,071	0,0934 ± 0,0057	0,2205 ± 0,0088	0,314 ± 0,010	0,1119 ± 0,0011	2,4

Las incertidumbres están expresadas para k=2.

¹ Fosforimetría cinética inducida por láser.

Para estudiar la coherencia de los resultados obtenidos en la actividad mediante las tres técnicas empleadas, en primer lugar se compararon los resultados obtenidos para el uranio total mediante contador proporcional y los obtenidos para la suma de ^{238}U y ^{234}U mediante espectrometría alfa con detector de semiconductor de barrera de silicio. Para ello, se verificó que las varianzas de los dos conjuntos de datos eran homogéneas mediante la prueba F de las varianzas, ya que el valor de la F calculada (0,48) fue menor que la del estadístico F crítico (0,59). A continuación se aplicó la prueba t para medias de muestras emparejadas siendo el valor calculado de t (1,82) menor que el valor crítico de t para dos colas (2,02), pudiéndose concluir que las medidas eran comparables. De igual forma, se compararon los resultados del ^{238}U determinados mediante espectrometría alfa y fosforimetría cinética inducida por láser. Las varianzas de ambos conjuntos de resultados eran homogéneas ya que el F calculado (1,07) fue menor que el F crítico (1,70). Por otra parte, las medidas resultaron comparables ya que el t calculado (0,45) fue menor que el t crítico (2,02). Por tanto, mediante este estudio se puede concluir que los resultados obtenidos para el uranio son comparables.

Otro aspecto estudiado fue el factor entre la actividad del ^{234}U y ^{238}U . Como se comentó en la introducción de este capítulo, en las aguas existe una desproporción entre ambos isótopos del uranio, que hace que dicha relación sea mayor que 1. Los resultados de la tabla 13.3 reflejan dicho hecho observándose como únicamente para 3 muestras (04-1760, 04-1937 y 04-1938) los valores fueron la unidad. Se observa como estas muestras corresponden a los valores más bajos de actividad. Este hecho puede poner de manifiesto que el agua que contenía el acuífero se esté renovando y no permanezca demasiado tiempo, tanto por el bajo valor del índice de actividad como por la relación encontrada de 1 [114]. En el resto de las muestras las relaciones fueron mayores de 1, alcanzando un valor máximo de 3,3 para la muestra 04-1651. Los resultados también muestran como la relación no aumenta con la actividad del uranio.

13.2.4. Radio isotópico

Como se observa en la tabla 13.2, en 20 muestras se obtuvieron resultados de radio por encima de la actividad mínima detectable. Los valores oscilaron entre $0,02251 \pm 0,00064 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0,0024 \pm 0,0015 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$.

En las figuras 13.1 y 13.2 se han comparado los valores de actividad obtenidos para el ^{226}Ra con el índice de actividad alfa total y uranio total, para estudiar la relación existente entre el índice de actividad alfa total y los uranios como progenitores de la serie radiactiva natural del ^{238}U y el ^{226}Ra que es descendiente de dicha serie. En el caso del ^{235}U al estar muy por debajo su actividad frente a la de los otros dos isótopos no influiría en dicho estudio pudiéndose considerar toda la actividad del uranio total proviene de la serie del ^{238}U . Como se observa, la tendencia de los puntos en ambos conjuntos es equivalente con unos coeficientes de determinación de 0,601 y 0,681, respectivamente. Este aspecto es razonable, ya que como se comprobó en el apartado anterior, los valores del índice de actividad alfa total y uranio total eran comparables. Aunque los valores de los coeficientes de determinación son bajos, sí que se observa una cierta tendencia, ya que al aumentar las actividades del uranio total e índice de actividad alfa total, los valores de la actividad para el ^{226}Ra también aumentan.

En el caso del ^{224}Ra únicamente 3 muestras dieron valores de actividad superiores a la actividad mínima detectable, sin que se haya encontrado ninguna relación con la actividad del ^{226}Ra ni con el índice de actividad alfa total.

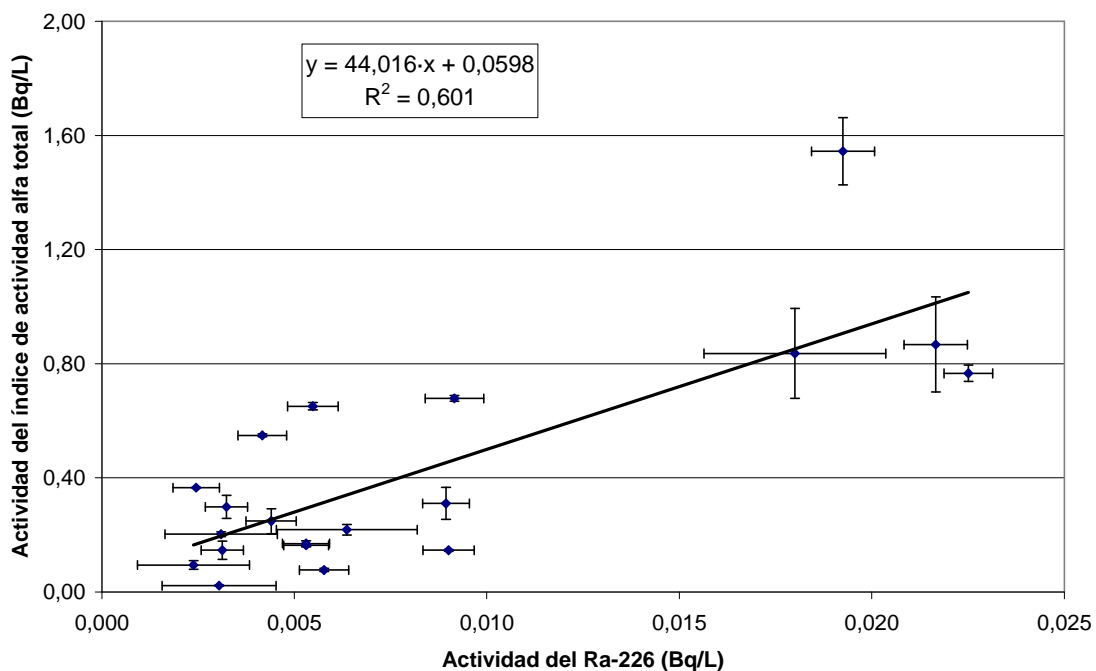


Figura 13.1. Relación entre la actividad del índice de actividad alfa total y la actividad del ^{226}Ra en las muestras analizadas.

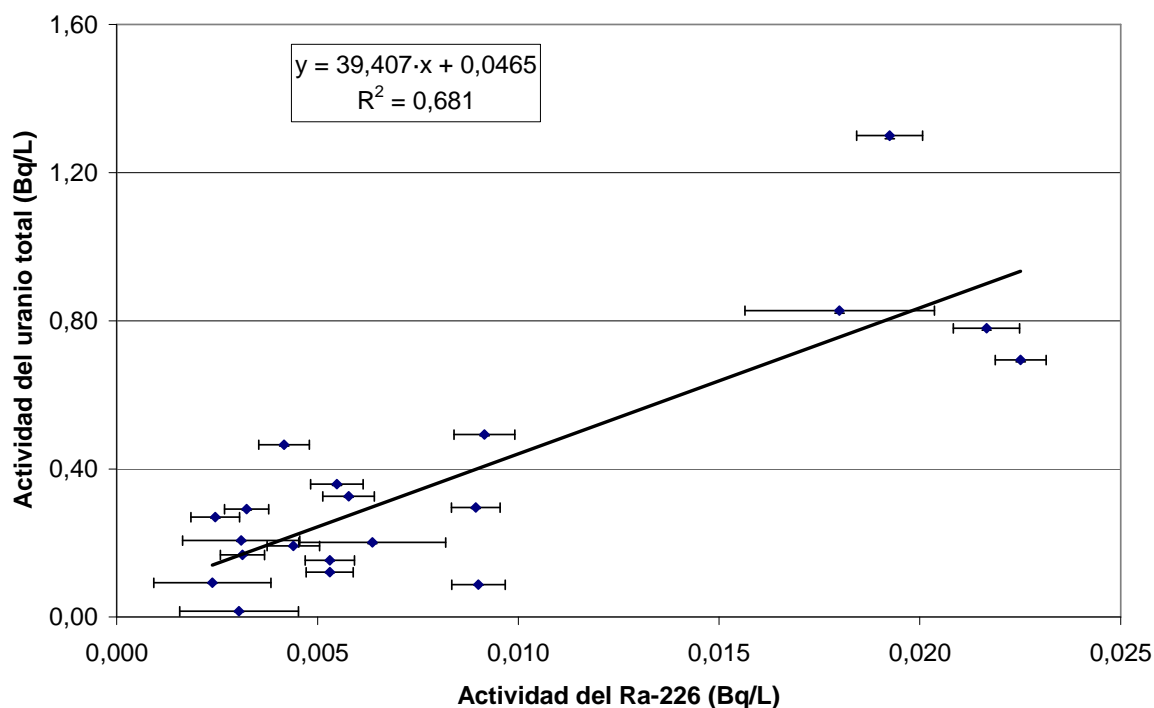


Figura 13.2. Relación entre la actividad del uranio total y la actividad del ^{226}Ra en las muestras analizadas.

13.2.5. Emisores alfa artificiales

Dentro de este conjunto de emisores alfa están el plutonio y el americio. En ambos casos, la actividad en todas las muestras fue inferior a la actividad mínima detectable. Por tanto, se puede concluir que en el conjunto de muestras analizadas, no se ha encontrado ningún aporte que no fuera de origen natural en las muestras analizadas.

En la tabla 13.2 se observa como la actividad mínima detectable (AMD) para el ^{241}Am varía considerablemente. Ello fue debido a que las muestras fueron medidas un mínimo de 12 horas para alcanzar una AMD que correspondiera a una dosis anual de 0,1 mSv, siendo el tiempo en algunos casos muy superior a estas 12 horas por la posibilidad de medida existente en ese momento (fines de semana, festivos, cantidad de muestras del laboratorio,...). Este valor de la AMD corresponde a una dosis anual al público, suponiendo un consumo de 2 L diarios.

13.2.6. Torio total

Como se comentó en la introducción de este capítulo, la actividad de torio es muy baja en las muestras, encontrándose dicho isótopo en la fracción particulada y la coloidal. Esto se ve reflejado en los resultados presentados en la tabla 13.2, ya que únicamente se obtuvo un valor por encima de la actividad mínima detectable para la muestra 04-1760.

13.2.7. Polonio total

Los resultados obtenidos para el polonio total muestran como 15 muestras presentaron valores por encima de la actividad mínima detectable oscilando los valores entre $0,061 \pm 0,011 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0,0135 \pm 0,0029 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$. En la figura 13.3 se ha representado la actividad del polonio total en función de la actividad del uranio total. Como se observa, no existe relación entre ambas actividades ya que el coeficiente de determinación es muy bajo. El polonio determinado en la muestra, se va a deber, principalmente, al radio presente, ya que el ^{210}Po , ^{214}Po y ^{218}Po son descendientes de dicho emisor alfa, aunque de ellos, únicamente el ^{210}Po ($T_{1/2}=138,4$ días) será el que contribuya de forma significativa en el valor de actividad ya los periodos de semidesintegración del ^{214}Po y ^{218}Po son muy bajos ($164 \mu\text{s}$ y 3 min , respectivamente).

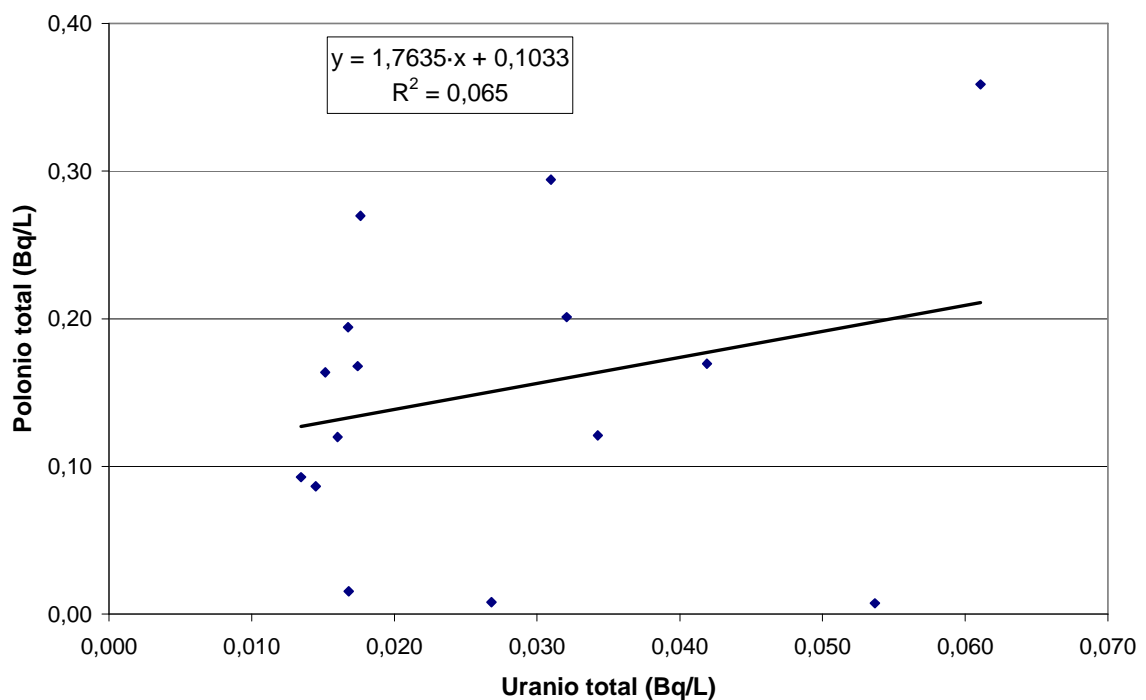


Figura 13.3. Relación entre la actividad del polonio total y uranio total.

13.2.8. Conclusiones

Los resultados obtenidos en los diferentes emisores alfa en estudio son coherentes con el comportamiento de los emisores alfa en muestras de origen subterráneo, tal y como fue desarrollado en la introducción de este capítulo. Por otra parte, es importante tener presente que la mayor contribución a la actividad alfa del agua sería debido a la presencia de radón disuelto. Sin embargo, el radón no se puede analizar ni con el método de coprecipitación ni mediante el método de evaporación directa al existir en ambos etapas de evaporación y eliminándose mediante este proceso.

Para poder estudiar la coherencia de los resultados se comparó el valor del índice de actividad alfa total con la de la suma de los diferentes emisores alfa estudiados. Para comparar dichos valores, se ha realizado el análisis de la regresión representando la suma de actividad de los emisores alfa en función del índice de actividad alfa total (figura 13.4). En la tabla 13.4 se presenta la contribución porcentual de los emisores alfa en estudio a la suma de las actividades determinadas.

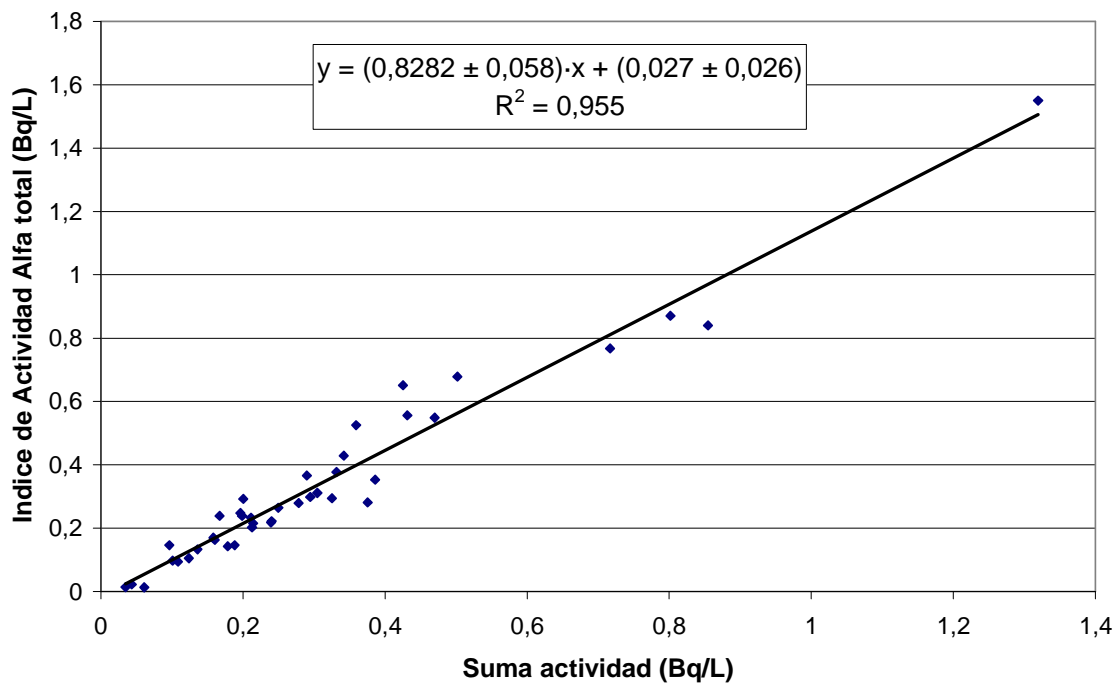


Figura 13.4. Análisis de la regresión del índice de actividad alfa total y de la suma de actividad de los diferentes emisores alfa determinados.

Tabla 13.4

Contribución porcentual de la actividad del uranio total, radio total, torio total y polonio total a la suma de las actividades determinadas.

Referencia	Uranio total (%)	Radio total (%)	Torio total (%)	Polonio total (%)
04-1542	100,00			
04-1543	100,00			
04-1544	100,00			
04-1606	100,00			
04-1607	90,63	1,59		7,79
04-1608	100,00			
04-1649	75,32	3,31		21,37
04-1650	91,50			8,50
04-1651	85,36	2,21		12,43
04-1652	100,00			
04-1707	83,94	2,67		13,39
04-1708	100,00			
04-1709	97,13	2,87		
04-1757	89,10	1,66		9,23
04-1758	88,24			11,76
04-1759	96,66	3,34		
04-1760	35,17	6,87	19,47	38,49
04-1761	97,07	2,93		
04-1816	90,67	9,33		
04-1817	100,00			
04-1818	96,90	3,00		
04-1819	96,86	3,14		
04-1877	97,30	2,70		
04-1878	98,54	1,46		
04-1879	84,37	1,29		14,34
04-1880	98,26	1,74		
04-1881	97,76	2,24		
04-1882	85,63			14,37
04-1905	98,18	1,82		
04-1906	100,00			
04-1907	99,11	0,89		
04-1935	98,90	1,10		
04-1936	93,08	0,85		6,07
04-1937	11,88			88,12
04-1938	22,99			77,01
04-1939	80,19			19,81
04-1964	90,47			9,53
04-1965	100,00			
04-1966	100,00			
04-1967	100,00			

Respecto del análisis de la regresión, la ecuación resultante del ajuste de los puntos fue $(0,828 \pm 0,058) \cdot x + (0,027 \pm 0,026)$, con un coeficiente de determinación de 0,955. Como se observa la ordenada en el origen es estadísticamente igual a 0, mientras que la pendiente es ligeramente inferior a 1. Por otra parte, también se realizó la prueba F de las varianzas muestrales comprobándose que eran homogéneas. A continuación se compararon las medias de ambos conjuntos de resultados realizando la prueba t , obteniéndose un valor de t de 0,52 que es menor que el valor de t crítico que es 1,99, comprobándose que las medias eran comparables. Por tanto, se concluye que aunque según lo estudiado en el análisis de la regresión, el índice de actividad alfa total es ligeramente superior a la suma de las actividades de los emisores alfa estudiados, los resultados son estadísticamente comparables según lo obtenido con la prueba F y el test de medias.

Una vez comprobado que la suma de los emisores alfa estudiados y el índice de actividad alfa total son comparables se observa como el principal emisor alfa presente en las aguas es el uranio. También se detectó radio y polonio y en una de las muestras torio. Como ya fue comentado en el apartado 13.2.4 y tal y como se refleja en las figuras 13.1 y 13.2 la actividad del ^{226}Ra estaba relacionada con los valores del índice de actividad alfa total y la actividad del uranio total. En el caso del polonio no existe relación entre su actividad y la del uranio total.

14. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales obtenidos en los diferentes apartados de esta Memoria han permitido establecer las conclusiones siguientes:

1. Se ha puesto a punto un método de coprecipitación para emisores alfa mediante la formación de dos precipitados, uno de sulfato de bario y otro de hidróxido de hierro. Se ha comprobado que todos los emisores alfa estudiados en esta Memoria, eran recogidos cuantitativamente.
2. Se ha estudiado el factor de autoabsorción necesario para el cálculo del índice de actividad alfa total a partir del método de coprecipitación. Se ha establecido que la forma idónea para realizar la curva de autoabsorción es aumentando de forma equivalente las cantidades de los portadores de hierro y bario utilizados. Por otra parte, para ajustar los puntos experimentales obtenidos, se ha utilizado una ecuación cuadrática. A partir de esta ecuación de ajuste, se ha comprobado que las ecuaciones para cada uno de los detectores del detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc eran estadísticamente iguales, pudiéndose emplear una ecuación medida. Asimismo, se ha comprobado que la ecuación obtenida es equivalente para los dos sistemas detectores utilizados, el contador proporcional de flujo continuo de gas y el centelleo sólido de sulfuro de cinc.
3. Los resultados obtenidos mediante el método de coprecipitación y el método de evaporación directa para aguas de río son equivalentes. Por tanto, es aconsejable el empleo del método de coprecipitación ya que permite alcanzar unas actividades mínimas detectables inferiores y el residuo final obtenido es más homogéneo.
4. Los resultados obtenidos en el ejercicio de intercomparación "Intercomparación analítica entre laboratorios de radiactividad ambiental" y en 20 muestras cruzadas de agua de mar entre el CEDEX y el CIEMAT permitieron comprobar la reproducibilidad del método de coprecipitación de alfa total, ya que todos los resultados obtenidos fueron estadísticamente comparables.

5. Se ha establecido un método no destructivo para la determinación del ^{241}Am mediante la medida por espectrometría gamma a partir del fotopico de 59,4 keV. Los resultados obtenidos permiten concluir que el método tiene una buena exactitud y precisión. Mediante el método propuesto, se puede alcanzar un límite de detección de $0,7 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ correspondiente a una dosis anual de 0,1 mSv y un consumo diario de 2 L.
6. Se realizó la disolución de los precipitados obtenidos en el método de coprecipitación. Se ha estudiado cual era la forma más eficaz de disolución teniendo en cuenta criterios como el tiempo empleado, posibles pérdidas de los emisores alfa y disponibilidad del sistema en un laboratorio de radiactividad ambiental. Los métodos ensayados fueron dos: lixiviación con ácido clorhídrico y digestión ácida con mezcla de ácidos (ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido perclórico concentrados). De los dos métodos se ha seleccionado el de la digestión ácida ya que los rendimientos obtenidos son los más elevados.
7. Se ha puesto a punto un método para la determinación del radio total e isotópico a partir del precipitado de sulfato de bario en el que están presentes el radio y sus isótopos. El método propuesto se basa en la disolución del sulfato de bario en una disolución de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético en medio fuertemente amoniacal. Finalmente, se repite la precipitación del sulfato de bario en el que únicamente permanece el posible radio presente en la muestra. Para calcular el rendimiento químico del proceso, se emplea el bario, que se utiliza como trazador en el método.
8. Para la determinación de la actividad del radio total e isotópico, se ha seleccionado el factor de crecimiento teórico del ^{226}Ra . Esto es debido a que el factor de crecimiento depende del equilibrio del ^{226}Ra con su descendiente gaseoso, el ^{222}Rn que varía según sea su concentración en el ambiente en el que se miden las muestras.

9. El plutonio y torio coprecipitados en el sulfato de bario, son recuperados de la disolución resultante del método del radio total mediante la coprecipitación con hidróxido de hierro. El método consiste en una lixiviación con ácido clorhídrico concentrado mediante el cual se pueden incorporar dichos emisores alfa a la disolución ácida de partida de los restantes métodos radioquímicos.
10. Se ha puesto a punto un método para la determinación del plutonio total. El método propuesto se basa en la extracción líquido-líquido del plutonio con TTA en xileno de una disolución nítrica 0,75 M. El método utiliza los estados de oxidación del plutonio, ya que el Pu (IV) es extraído mientras que esto no ocurre con las restantes valencias de este elemento.
11. Se han estudiado diferentes metodologías de acondicionamiento a la plancheta de acero inoxidable, en el método radioquímico del plutonio total, con el objetivo de tener el menor residuo posible en la plancheta y, por tanto, tener una menor pérdida de eficiencia de recuento facilitando su implementación final. Los métodos ensayados han sido: i) digestión ácida de la fase orgánica, ii) reextracción del plutonio con ácido fluorhídrico 0,3 M, iii) reextracción del plutonio con ácido nítrico 8 M y iv) reextracción del plutonio con ácido nítrico 10 M. De todos ellos se seleccionó la reextracción con ácido nítrico 10 M ya que fue el acondicionamiento con mayor selectividad frente al torio. Los rendimientos fueron equivalentes en todos los acondicionamientos ensayados.
12. Se ha desarrollado un método para la determinación del uranio total. El método propuesto está basado en la extracción líquido-líquido con acetato de etilo, utilizando el efecto salino proporcionado por una disolución saturada de nitrato de aluminio y ácido tartárico.
13. Se estudiaron dos metodologías de acondicionamiento a la plancheta de acero inoxidable, en el método radioquímico del uranio total: i) evaporación a sequedad de la fase orgánica y oxidación con ácido nítrico y ii) reextracción del

- uranio con agua rompiendo el efecto salino. De estos acondicionamientos se seleccionó el primero por su mayor selectividad frente al torio. Los rendimientos fueron equivalentes en todos los acondicionamientos ensayados.
14. Mediante el método del uranio total, y empleando el acondicionamiento con agua desionizada, se ha electrodepositado el uranio para su medida mediante detector de barrera de silicio, con el fin de determinar su composición isotópica.
 15. Se ha establecido un método para la determinación del torio total. El método propuesto se basa en la extracción del torio de una disolución nítrica a un pH determinado y la reextracción del mismo con ácido nítrico 2 M. La mejora de la selectividad del método se realizó adicionando una cantidad de clorhidrato de hidroxilamina que actúa como reductor ajustando, de esta forma, las valencias de algunos emisores alfa e impidiendo su coextracción en la fase orgánica.
 16. Se ha comprobado que el torio debido a sus propiedades coloidales, es propicio a quedar retenido en algunos pasos de su método radioquímico de separación. Por ello, es necesario el empleo de un trazador de ^{234}Th para corregir dichas pérdidas.
 17. Se han ensayado tres métodos radioquímicos diferentes, para determinar el polonio total, estudiándose las etapas de dichos métodos para que proporcionasen un elevado rendimiento, que fuera suficientemente selectivo y de fácil aplicación. Los métodos ensayados fueron: i) autodeposición en disco de plata, ii) arrastre con el complejo de pirrolidín ditiocarbamato con cobalto y iii) coprecipitación en el precipitado que forma el telurio con el cloruro estannoso. El método seleccionado por su rendimiento y selectividad fue el de la coprecipitación con el precipitado de telurio con cloruro estannoso.
 18. Se ha seleccionado el refinado del método del torio total para incorporar el método radioquímico final para la determinación de los principales emisores

- alfa, ya que no tiene presencia de hierro disuelto, lo que permite partir de una disolución con las condiciones más óptimas.
19. A partir de los resultados obtenidos en los diferentes métodos puestos a punto, se han determinado los rendimientos y los factores necesarios para la corrección de las interferencias en el método final. Este estudio ha permitido obtener las expresiones finales que permiten determinar la actividad, incertidumbre y actividad mínima detectable de las muestras.
 20. Los resultados obtenidos en la exactitud y precisión del método fueron realizadas mediante unas validaciones internas y externas, cuyos resultados fueron satisfactorios. La validación interna se realizó con una disolución que contenía todos los emisores alfa en estudio con una actividad conocida. La validación externa se ha realizado participando en ejercicios de intercomparación, tanto nacionales como internacionales, e intercambio de muestras cruzadas con diferentes laboratorios nacionales dedicados a la medida de la radiactividad ambiental.
 21. Se aplicó el método desarrollado en esta memoria a 40 muestras de aguas subterráneas procedentes de pozos destinados al suministro. Este estudio se realizó para comprobar si se cumplía el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano en el ámbito nacional. Los resultados obtenidos fueron coherentes con el comportamiento de los emisores alfa en las aguas subterráneas. Asimismo, el principal emisor alfa presente en las muestras fue el uranio.
 22. A partir de los resultados obtenidos en los diferentes ensayos realizados en este estudio, se puede concluir finalmente, que se ha cumplido con el objetivo fijado inicialmente: se ha desarrollado un método rápido y fiable para determinar la actividad de los principales emisores alfa en muestras de agua cuando el valor del índice de actividad alfa total es superior a $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$.

15. PERSPECTIVAS

El método desarrollado en esta memoria, además de disponer de la posibilidad de ejecución descrita permite, mediante diferentes líneas de investigación, ampliar su campo de acción. Entre las posibles líneas de investigación se encontrarían:

- Adaptación de los métodos desarrollados a una técnica de medida diferente como es el centelleo líquido.
- Mejora de la selectividad de los métodos y medida mediante detector de semiconductor de barrera de silicio.
- Aplicación del método desarrollado a muestras líquidas de diversa procedencia.
- Aplicación del método desarrollado a muestras sólidas.

15.1. Adaptación de los métodos a la técnica de medida de centelleo líquido

Los métodos puestos a punto han sido desarrollados para la medida mediante contador proporcional de flujo continuo de gas y para centelleo sólido de ZnS(Ag) por ser los más ampliamente utilizados por los laboratorios de radiactividad ambiental. Por ello, se ha tratado que el medio final fuera HNO₃ y el residuo final de la geometría de medida fuera el mínimo posible. El medio de la disolución resultante debe ser HNO₃ ya que, por una parte, permite un mejor reparto en la plancheta y, además, no ataca la plancheta cuya composición es acero inoxidable. En caso de emplear HCl, la plancheta sería atacada impidiendo el obtener resultados reproducibles. Asimismo, se debe de obtener un residuo mínimo ya que en caso contrario aumentaría la autoabsorción disminuyendo la exactitud y precisión de los resultados obtenidos.

En el caso de la medida mediante centelleo líquido, el factor crítico sería el color de la disolución, acidez y otros factores que influyen en el *quenching* o desplazamiento batocrómico, ya que la detección se basa en la medida de la luz producida por la fluorescencia. Por tanto, este tipo de medida permitiría nuevas variaciones del método:

- Permitiría reducir los tiempos de ejecución del método, ya que en algunos casos se podría medir directamente la fase orgánica e impediría la etapa de evaporación de la disolución a sequedad para ser adaptada a la plancheta.

- Empleo de HCl como agente empleado en la reextracción del emisor alfa en la extracción líquido-líquido. El empleo de este ácido podría mejorar la selectividad del método, en determinadas concentraciones durante los procesos de reextracción.
- Posibilitaría la realización de espectrometría alfa, permitiendo determinar la composición isotópica para algunos emisores alfa cuyas energías de emisión lo permitieran. Asimismo, se podrían emplear trazadores para cuantificar el rendimiento químico del proceso.

Por tanto, la medida por centelleo líquido podría mejorar los métodos propuestos. Sin embargo, su puesta a punto no es sencilla y requeriría numerosos estudios, tanto del propio sistema de medida como del método. Se tendría que estudiar entre otros aspectos:

- El medio más idóneo de la disolución final para disminuir el parámetro de extinción o “*quenching*”.
- El tipo de centelleador utilizado y la relación de fases entre la disolución y el centelleador.
- Ajustar los parámetros de la medida para poder discernir correctamente las emisiones alfa de la beta (optimización de la separación alfa/beta).

15.2. Mejora de la selectividad de los métodos y medida mediante detector de semiconductor de barrera de silicio

El objetivo de los métodos desarrollados en esta memoria ha sido el obtener unos resultados de los posibles emisores alfa presentes en una muestra de agua con suficiente exactitud y precisión, y que permitieran una realización ajustándose a una jornada laboral, con el fin de disponer los resultados en una semana. Por ello, se han reducido las etapas de los métodos puestos a punto al mínimo posible para poder alcanzar el objetivo fijado.

En el caso de querer realizar la medida mediante detector de semiconductor, se podría obtener la actividad isotópica del emisor alfa. Esta espectrometría alfa sería mejor que

la obtenida por la técnica de centelleo líquido al ser mayor su resolución. La medida, sin embargo, requeriría estudios adicionales:

- Mayor selectividad en la separación del emisor alfa, lo que conlleva el aumento de las etapas del proceso. Esto se alcanzaría realizando dos veces las etapas de extracción. Para ello se debería de estudiar la forma de volver a transformar la disolución obtenida del refinado para que tuviera la misma composición que con la que se inicia la etapa de extracción. En el caso de las precipitaciones se realizaría de igual forma pero en la etapa de precipitación.
- Estudiar el medio más idóneo de la disolución final para realizar la etapa de electrodeposición. Este estudio ya fue desarrollado en esta memoria para el método del uranio total.

Es importante tener presente que aún en el caso de ampliar las etapas de los métodos, estos tendrían menor duración que otros existentes basados en extracción cromatográfica e intercambio iónico.

15.3. Aplicación del método propuesto a muestra líquidas de diversa naturaleza

El método para la determinación de los principales emisores alfa en muestras de agua, se ha aplicado a aguas de consumo. Por otra parte, como fue comentado en el capítulo 3 “Determinación del índice de actividad alfa total mediante el método de coprecipitación”, el método de coprecipitación también se aplica satisfactoriamente a muestras de río y de mar. Asimismo, como quedó de manifiesto en el apartado 12.5 “Validación externa del método para la determinación de la actividad de los principales emisores alfa en agua”, al aplicar el método para determinar la concentración de actividad del ^{226}Ra y ^{224}Ra en muestras de agua procedentes de minería, se obtuvieron unos resultados con una exactitud elevada.

Por tanto, se podría investigar la idoneidad del método en muestras líquidas de diferente naturaleza que las citadas anteriormente como, por ejemplo, aguas

procedentes de pluviales, aguas residuales y muestras acuosas procedentes de instalaciones radiactivas. Los aspectos a estudiar serían si el método de coprecipitación es aplicable a este tipo de aguas, ya que al basarse en una reacción de precipitación de hidróxidos podrían, coprecipitar y formar hidróxidos, la multitud de cationes presentes en estos tipos de muestras. En caso de ser aplicable el método, el siguiente aspecto a estudiar sería el comprobar si existen interferencias, de los posibles cationes coprecipitados, en los métodos individualizados de los diferentes emisores alfa en estudio.

Este estudio podría servir para:

- Caracterizar residuos radiactivos líquidos con el fin de proporcionar la información necesaria para la retirada de los mismos por la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos S.A. (ENRESA). La información suministrada es de gran importancia debido a que con este tipo de residuos se fabrica el mortero de inmovilización de las celdas en las que se depositan los bidones del almacenamiento definitivo.
- Conocer el contenido en emisores alfa de un vertido de una instalación nuclear o radiactiva. Con los métodos propuestos se podría conocer si los efluentes líquidos cumplen los niveles establecidos por el CSN para realizar dichos vertidos a la red de agua.

15.4. Aplicación del método propuesto a muestra sólidas

El conocimiento de la concentración de actividad de los emisores alfa presentes en un sólido puede proporcionar una información muy valiosa para:

- Conocer el impacto de una instalación nuclear o radiactiva. De esta forma en el Programa de Vigilancia Radiológico Ambiental de dichas instalaciones se podría determinar la concentración de actividad de emisores alfa en: muestras de aerosoles, terrenos, alimentos y organismos indicadores.
- Desclasificar los materiales durante una etapa de desmantelamiento de una central nuclear o una instalación radiactiva. Los materiales procedentes de la

etapa de desmantelamiento son de diversa naturaleza pudiendo ser: tierras, hormigones, maderas, metales, etc.

Dentro de estas muestras se tendría que estudiar procesos de digestión total de la muestra o bien métodos de arrastre. Los métodos de digestión permitirían la disolución total de la muestras conociendo la concentración de actividad de los elementos constituyentes de la muestra, así como de los emisores alfa artificiales que se encuentran contaminando el material. En el caso del método de arrastre, la muestra no se disuelve pero se determinan los posibles emisores alfa artificiales que están contaminando superficialmente un material. Después de realizar cualquiera de estos dos métodos, se realizaría el método de coprecipitación y posteriormente los métodos radioquímicos. Por tanto, el primer aspecto a estudiar sería si es posible realizar el método de coprecipitación con la disolución obtenida en la digestión o el arrastre realizado en la muestra. Finalmente, se estudiaría la influencia de los cationes estables presentes en la muestra, y que hayan sido coprecipitados, y su posible influencia en los métodos de los emisores alfa concretos.

16. BIBLIOGRAFIA

- [1] Cunninghame, J.G., Miles G.L., 1956. *The Separation of Plutonium by Extraction with Thenoyltrifluoroacetone (TTA)*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, **3**, 54-67.
- [2] ICOF (Ilustre Colegio Oficial de Físicos), 2000. *Origen y gestión de residuos radiactivos*. Madrid: Ilustre Colegio Oficial de Físicos.
- [3] UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on Effects of Atomic Radiation), 2000. *Sources and effects of ionizing radiation. UNSCEAR 2000 report to the General Assembly*. New York: UNSCEAR.
- [4] WHO (World Health Organization), 2004. *Guidelines for drinking-water quality, 3rd edition*. Geneva: World Health Organization.
- [5] EU (European Union), 1998. *Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Off J Eur Commun L330, 5 December 1998*. European Union.
- [6] BOE (Boletín Oficial del Estado), 2003. *Criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, 7228-7245*. Madrid: BOE.
- [7] CSN (Consejo de Seguridad Nuclear), 1994. *Control radiológico del agua de bebida. Guía de Seguridad n° 7.7 (Rev. 1)*. Madrid: CSN.
- [8] WHO (World Health Organization), 1993. *Guidelines for drinking water quality, 2nd edition, vol 1*. Geneva: World Health Organization.
- [9] BOE (Boletín Oficial del Estado), 2001. *Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes, Real Decreto 783/2001, de 6 de julio, 27284-27393*. Madrid: BOE.
- [10] ICRP (International Commission on Radiological Protection), 1991. *1990 recommendations of the ICRP. Annals of the ICRP, 21 (1.3)*. Oxford: Pergamon Press.
- [11] Ortega, X., Jorba J., 1994. *Radiaciones ionizantes. Utilización y riesgos*. Barcelona: Edicions UPC.
- [12] Knoll G.F., 2000. *Radiation Detection and Measurement*. New York: John Wiley and Sons.
- [13] Tsoulfanidis N., 1995. *Measurement and Detection of Radiation*. Washington: Taylor & Francis.
- [14] ISO (International Organization of Standardization), 1992. *Water Quality - Measurement of gross alpha activity in non-saline water - Thick source method. ISO 9696:1992 (E)*. Geneva: International Organisation for Standardisation.
- [15] APHA-AWWA-WEF (American Public Health Association - American Water Works Association - Water Environment Federation), 1998. *Standard methods for the examination of water and wasteWater, 20th Edition*. Washington, DC: American Public Health Association.
- [16] Pujol, Ll., Suarez-Navarro, J.A., Montero M., 2000. *A method for the selection of the optimum counting conditions in a ZnS(Ag) scintillation detector*. Applied Radiation and Isotopes, **52**, 891-897.
- [17] ASTM (American Society for Testing and Materials), 1993. *Standard test methods for detector calibration and analysis of radionuclides. ASTM E181-61T*. Philadelphia: ASTM.
- [18] Pujol, Ll., Suárez-Navarro, A., J., Montero M., 2000. *Índice de actividad alfa total: Contador de centelleo sólido de ZnS(Ag)*. Madrid: CEDEX.

- [19] Pujol, Ll., Suárez-Navarro, J.A., Díaz M.F., 2000. *Puesta a punto de un contador proporcional para la medida simultánea de la actividad alfa y beta. Ingeniería Civil*, **119**, 5-14.
- [20] Pujol, Ll., Suárez-Navarro, J.A., Díaz M.F., 1999. *Estudio comparativo de los modos de medida secuencial y simultáneo con el contador proporcional LB-770-2*. En: XXV Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española. SNE: Granada.
- [21] Capote, R., Garcia-Torano, E., Mainegra, E., Lopez E., 2004. *The WinALPHA code for the analysis of alpha-particle spectra*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, **525**, 522-528.
- [22] IAEA (International Atomic Energy Agency), 1986. *Decay data of the transactinium nuclides*. Vienna: IAEA.
- [23] BNM-LNHB (Laboratoire National Henri Becquerel), 2004. *Nucléide 2000 (Versión CD-ROM)*. Paris: BNM-LNHB.
- [24] Echevarria, G., Sheppard, M., Morel J.L., 2001. *Effect of pH on the sorption of uranium in soils*. Journal of Environmental Radioactivity, **53**, 257-264.
- [25] Moron, M.C., Garcia-Tenorio, R., Garcia-Montano, E., Garcia-Leon, M., Madurga G., 1986. *An easy method for the determination of Ra isotopes and actinide alpha emitters from the same water sample*. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes, **37**, 383-389.
- [26] Barker, F.B., Thatcher L.L., 1957. *Modified determination of radium in water*. Analytical Chemistry, **29**, 1573-1575.
- [27] Ballestra, S., Fukai R., 1983. *An improved radiochemical procedure for low-level measurements of americium in environmental matrices*. Talanta, **30**, 45-48.
- [28] Lozano, J.C., Fernandez, F., Gomez J.M.G., 1997. *Preparation of alpha-spectrometry sources by coprecipitation with Fe(OH)₃: Application to actinides*. Applied Radiation and Isotopes, **48**, 383-389.
- [29] Tanarro, A., Tanarro A., 1999. *Diccionario inglés español sobre terminología nuclear*. Madrid: Foro de la Industria Nuclear Española.
- [30] Currie L.A., 1968. *Limits for qualitative detection and quantitative determination*. Analytical Chemistry, **40**, 586-593.
- [31] Semkow, T.M., Jeter, H.W., Parsa, B., Parekh, P.P., Haines, D.K., Bari A., 2005. *Modelling of alpha mass-efficiency curve*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, **538**, 790-800.
- [32] BOE (Boletín Oficial del Estado), 1987. *Métodos oficiales de análisis físico-químicos para aguas potables de consumo público, 9 Junio, Orden 1587, 20911-20919*. Madrid: BOE.
- [33] Miller, J.C., Miller J.N., 1993. *Statistics for analytical chemistry*. Tercera edición. Chichester: Ellis Horwood.
- [34] Ramis, G., Alvarez-Coque M.C.G., 2001. *Quimiometría*. Madrid: Editorial Síntesis.
- [35] Romero, L., Barrera M., 2004. *Evaluación de la intercomparación CSN/CIEMAT-2204 entre laboratorios nacionales de radiactividad ambiental (Solución Acuosa). Informe final al CSN*. Madrid: CIEMAT.
- [36] Bakhtiar, S.N., Wu, C., Lee, Y.K., Inn K.G.W., 1997. *Sequential Isotopic Determination of Strontium, Thorium, Plutonium, Uranium, and Americium in Environmental Samples*. Radioactivity and Radiochemistry, **8**, 19-26.

- [37] Kimura, T., Kobayashi, Y., Akatsu J., 1986. *Separation and determination of Neptunium, Plutonium, and Americium using coprecipitation with barium sulphate*. *Radiochimica Acta*, **39**, 179-183.
- [38] Sill, D.S., Sill C.W., 1994. *Simultaneous determination of the actinides in small environmental samples*. *Radioactivity and Radiochemistry*, **5**, 9-19.
- [39] Takeishi, H., Kitatsuji, Y., Kimura, T., Meguro, Y., Yoshida, Z., Kihara S., 2001. *Solvent extraction of uranium, neptunium, plutonium, americium, curium and californium ions by bis(1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-one) derivatives*. *Analytica Chimica Acta*, **431**, 69-80.
- [40] Cadieux, J.R., Reboul S.H., 1996. *Separation and analysis of actinides by extraction chromatography coupled with alpha-particle liquid scintillation spectrometry*. *Radioactivity and Radiochemistry*, **7**, 30-34.
- [41] Huntley M.W., 2001. *Sequential separation of americium, curium, plutonium, neptunium and uranium in various matrices from the electrometallurgic treatment of spent-nuclear fuel*. *Radiochimica Acta*, **89**, 605-612.
- [42] Kaye, J.H., Strebin, R.S., Orr R.D., 1995. *Rapid, quantitative analysis of americium, curium and plutonium isotopes in Hanford samples using extraction chromatography and precipitation plating*. *Journal of Analytical and Nuclear Chemistry*, **194**, 191-196.
- [43] Mellado, J., Llaurodo, M., Rauret G., 2001. *Determination of Pu, Am, U, Th and Sr in marine sediment by extraction chromatography*. *Analytica Chimica Acta*, **443**, 81-90.
- [44] Navarro, N., Rodriguez, L., Alvarez, A., Sancho C., 2004. *Rapid determination of alpha emitters using Actinide resin*. *Applied Radiation and Isotopes*, **61**, 287-291.
- [45] Mietelski, J.W., Was B., 1997. *Americium, Curium and rare earths radionuclides in forest litter samples from Poland*. *Applied Radiation and Isotopes*, **48**, 705-713.
- [46] Wang, J., Chen, I., Chiu J., 2004. *Sequential isotopic determination of plutonium, thorium, americium, strontium and uranium in environmental and bioassay samples*. *Applied Radiation and Isotopes*, **61**, 299-305.
- [47] Burriel, F., Lucena, F., Arribas, S., Hernandez J., 1985. *Química analítica cualitativa*. Madrid: Paraninfo.
- [48] Sill C.W., 1980. *Determination of gross alpha, plutonium, neptunium, and/or uranium by gross alpha counting on barium sulfate*. *Analytical Chemistry*, **52**, 1452-1459.
- [49] Semkow, T.M., Bari, A., Parekh, P.P., Haines, D.K., Gao, H., Bolden, A.N., Dahms, K.S., Thern, R.E., Velazquez S., 2004. *Experimental investigation of mass efficiency curve for alpha radioactivity counting using a gas-proportional detector*. *Applied Radiation and Isotopes*, **60**, 879-886.
- [50] Kimura, T., Kobayashi Y., 1985. *Coprecipitation of uranium and thorium with barium carbonate*. *Journal of Analytical and Nuclear Chemistry*, **91**, 59-65.
- [51] Lieser, K.H., Bachtanian S., 1995. *Coprecipitation of U(IV) with Barium Sulfate*. *Radiochimica Acta*, **68**, 121-123.
- [52] Sill, C.W., Puphal, K.W., Hindman F.D., 1974. *Simultaneous determination of alpha-emitting nuclides of radium through californium in soil*. *Analytical Chemistry*, **46**, 1725-1737.
- [53] Sill, C.W., Willis P., 1977. *Radiochemical determination of lead-210 in uranium ores and air dust*. *Analytical Chemistry*, **49**, 302-306.

- [54] Kimura, T., Kobayashi Y., 1985. *Determination of alpha emitters in combustible solid materials*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letters, **94**, 381-390.
- [55] Sill, C.W., Willis P., 1966. *Determination of radioisotopes of cerium, barium, lanthanum, and neptunium after separation by barium sulfate*. Analytical Chemistry, **38**, 97-102.
- [56] Lariviere, D., Epov, V.N., Reiber, K.M., Cornett, R.J., Evans R.D., 2005. *Micro-extraction procedures for the determination of Ra-226 in well waters by SF-ICP-MS*. Analytica Chimica Acta, **528**, 175-182.
- [57] Martinez, A., Palomares J., 1991. *On the determination of ^{226}Ra in soils and uranium ores by direct gamma-ray spectrometry*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles, **147**, 225-234.
- [58] Wong, C.T., Liu, Y., Perea S.K., 2000. *Quantification of ^{226}Ra in Soil Using the 186-keV Gamma-Ray Peak*. Radiactivity and Radiochemistry, **12**, 11-20.
- [59] Johnston, A., Martin P., 1997. *Rapid Analysis of Ra-226 in waters by gamma-ray Spectrometry*. Applied Radiation and Isotopes, **48**, 631-638.
- [60] Godoy, J., Petinatti R., 2003. *^{226}Ra and ^{228}Ra in scale and sludge samples and their correlation with the chemical composition*. Journal of Environmental Radioactivity, **70**, 199-206.
- [61] Ishikawa, Y., Murakami, H., Sekine, T., Saito, T., Yoshihara K., 1994. *Non-destructive determination of low-level ^{210}Pb and ^{226}Ra with an ordinary high-purity Ge-Detector*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **178**, 301-310.
- [62] Chao, J.H., Lee, H.P., Chiu C.Y., 2006. *Measurement of ^{224}Ra uptake in a fern actively accumulating radium*. Chemosphere, **62**, 1656-1664.
- [63] Herranz, M., Idoeta, R., Abelairas, A., Legarda F., 2006. *Radon fixation for determination of ^{224}Ra , ^{226}Ra and ^{228}Ra via gamma-ray spectrometry*. Radiation Measurements, **41**, 486-491.
- [64] Sanchez-Cabeza, J.A., Pujol Ll., 1998. *Simultaneous determination of radium and uranium activities in natural water samples using liquid scintillation counting*. Analyst, **123**, 399-403.
- [65] Manjon, G., Vioque, I., Moreno, H., Garcia-Tenorio, R., Garcia-Leon M., 1997. *Determination of ^{226}Ra and ^{224}Ra in Drinking Waters by Liquid Scintillation Counting*. Applied Radiation and Isotopes, **48**, 535-540.
- [66] Villa, M., Moreno, H.P., Manjon G., 2005. *Determination of ^{226}Ra and ^{224}Ra in sediments samples by liquid scintillation counting*. Radiation Measurements, **39**, 543-550.
- [67] Aupiais J., 2005. *Radium measurement in water samples by [alpha]-liquid scintillation counting with [alpha]/[beta] discrimination*. Analytica Chimica Acta, **532**, 199-207.
- [68] Gomez Escobar, V., Vera Tome, F., Lozano, J.C. Sanchez, A., 1996. *Determination of ^{222}Rn and ^{226}Ra in aqueous samples using a low-level liquid scintillation counter*. Applied Radiation and Isotopes, **47**, 861-867.
- [69] Martin Sanchez, A., Rubio Montero, M.P., Gomez Escobar, V. Jurado Vargas, M., 1999. *Radioactivity in bottled mineral waters*. Applied Radiation and Isotopes, **50**, 1049-1055.
- [70] Chereji I., 1994. *Determination of radioisotope abundances*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **178**, 291-299.

- [71] Desideri, D., Meli, M.A., Feduzi, L., Roselli, C., Rongoni, A., Saetta D., 2007. ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{210}Po concentrations of bottled mineral waters in Italy and their dose contribution. *Journal of Environmental Radioactivity*, **94**, 86-97.
- [72] Köhler, M., Preube, W., Gleisberg, B., Schäfer, I., Heinrich, T., Knobus B., 2002. *Comparison of methods for the analysis of Ra-226 in water samples*. *Applied Radiation and Isotopes*, **56**, 387-392.
- [73] Decaillon, J.G., Bickel, M., Hill, C., Altitzoglou T., 2004. *Validation of methods for the determination of radium in waters and soils*. *Applied Radiation and Isotopes*, **61**, 409-413.
- [74] Purkl, S., Eisenhauer A., 2003. *A rapid method for [alpha]-spectrometric analysis of radium isotopes in natural waters using ion-selective membrane technology*. *Applied Radiation and Isotopes*, **59**, 245-254.
- [75] Henriksen, G., Hoff, P., Larsen R.H., 2002. *Evaluation of potential chelating agents for radium*. *Applied Radiation and Isotopes*, **56**, 667-671.
- [76] Schönhofer, F., Wallner G., 2002. *Very rapid determination of ^{226}Ra , ^{228}Ra y ^{210}Pb by selective adsorption and liquid scintillation spectrometry*. *Radioactivity and Radiochemistry*, **12**, 33-38.
- [77] Eikenberg, J., Tricca, A., Vezzu, G., Bajo, S., Ruethi, M., Surbeck H., 2001. *Determination of ^{228}Ra , ^{226}Ra and ^{224}Ra in natural water via adsorption on MnO_2 -coated discs*. *Journal of Environmental Radioactivity*, **54**, 109-131.
- [78] Karamanis, D., Ioannides, K.G., Stamoulis K.C., 2006. *Determination of ^{226}Ra in aqueous solutions via sorption on thin films and [alpha]-spectrometry*. *Analytica Chimica Acta*, **573-574**, 319-327.
- [79] Moon, D.S., Burnett, W.C., Nour, S., Horwitz, E.P., Bond A., 2003. *Preconcentration of radium isotopes from natural waters using MnO_2 Resin*. *Applied Radiation and Isotopes*, **59**, 255-262.
- [80] Nour, S., El-Sharkawy, A., Burnett, W.C., Horwitz E.P., 2004. *Radium-228 determination of natural waters via concentration on manganese dioxide and separation using Diphoniz ion exchange resin*. *Applied Radiation and Isotopes*, **61**, 1173-1178.
- [81] Duquesne, H., Godfroi, E., Govaerts, J., Warin, R., Michiels J., 1963. *Low-level radium content in water determined by alpha counting*. *Health Physics*, **9**, 927-930.
- [82] Goldin A.S., 1961. *Determination of Dissolved Radium*. *Analytical Chemistry*, **33**, 406-409.
- [83] Shabana, E.I., Al-Hobaib, A.S., Farouk M.A., 1996. *Sensitivity and Precision of Determination of α -Emitting Nuclides of Radium in Water Samples by α -Spectrometry*. *Radiochimica Acta*, **75**, 33-35.
- [84] Bermejo, F., Prieto A., 1960. *Aplicaciones analíticas del AEDT y similares*. Santiago de Compostela: Unidad de Santiago de Compostela.
- [85] Lawrie, W.C., Desmond, J.A., Spence, D., Anderson, S., Edmondson C., 2000. *Determination of radium-226 in environmental and personal monitoring samples*. *Applied Radiation and Isotopes*, **53**, 133-137.
- [86] CEM (Centro Español de Metrología), 1998. *Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida*. Madrid: Ministerio de Fomento.
- [87] EURACHEM, 2000. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements*. 2nd Edition. UK: EURACHEM.
- [88] Bé, M., Chisté, V., Dulie C., 2004. *Le radium 226 et ses descendants. Tables et commentaires. Note Technique LNHB/04-04*. Paris: Laboratoire National Henri Becquerel.

- [89] Hrnccek, E., Steier, P., Wallner A., 2005. *Determination of plutonium in environmental samples by AMS and alpha spectrometry*. Applied Radiation and Isotopes, **63**, 633-638.
- [90] Mietelski, J.W., Gaca, P., Jasinska M., 2000. *Plutonium and other alpha-emitters in bones of wild, herbivorous animals from north-eastern Poland*. Applied Radiation and Isotopes, **53**, 251-257.
- [91] Rao, T.P., Metilda, P., Gladis J.M., 2006. *Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium(IV) prior to analytical determination--an overview*. Talanta, **68**, 1047-1064.
- [92] Pentreath R.J., 1995. *The Analysis of Pu in Environmental Samples: A Brief Historical Perspective*. Applied Radiation and Isotopes, **46**, 1279-1285.
- [93] Solatie D., 2002. Development and comparison of analytical methods for the determination of uranium and plutonium in spent fuel and environmental samples. En: Department of Chemistry. Helsinki: University of Helsinki.
- [94] Wong K.M., 1971. *Radiochemical determination of plutonium in sea water, sediments and marine organisms*. Analytica Chimica Acta, **56**, 355-364.
- [95] Golchert, N.W., Sedlet J., 1972. *Radiochemical determination of plutonium in environmental water samples*. Radiochemistry Radioanalytical Letters, **12**, 215-221.
- [96] Gascon, J.L., Aceña, M.L., Suarez, J.A., Rodriguez M., 1994. *Radiochemical methods for the determination of plutonium, americium and curium in typical waste streams*. Journal of Alloys and Compounds, **213/214**, 557-559.
- [97] Crespo, M.T., Arcos, Los, J.M., Granados, C.E., Aceña M.L., 1989. *On the concentration and determination of plutonium in natural waters by adsorption on MnO₂ filters*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **130**, 99-110.
- [98] Wang, J., Chen, I., Chiu J., 2004. *Sequential isotopic determination of plutonium, thorium, americium, strontium and uranium in environmental and bioassay samples*. Applied Radiation and Isotopes, **61**, 299-305.
- [99] Wong, K.M., Brown, G.S., Noshkin V.E., 1978. *A rapid procedure for plutonium separation in large volumes of fresh and saline water by manganese dioxide coprecipitation*. Journal of Radioanalytical Chemistry, **42**, 7-15.
- [100] Coleman G.H., 1965. *The Radiochemistry of Plutonium*. California: University of California.
- [101] Jakopic, R., Tavcar, P., Benedik L., 2007. *Sequential determination of Pu and Am radioisotopes in environmental samples; a comparison of two separation procedures*. Applied Radiation and Isotopes, **65**, 504-511.
- [102] O'Boyle, N.C., Nicholson, G.P., Piper, T.J., Taylor, D.M., Williams, D.R., Williams G., 1997. *A Review of Plutonium(IV) Selective Ligands*. Applied Radiation and Isotopes, **48**, 183-200.
- [103] Lehto, J., Salminen, S., Jaakkola, T., Outola, I., Pulli, S., Paatero, J., Tarvainen, M., Ristonmaa, S., Zilliacus, R., Ossintsev, A., Larin V., 2006. *Plutonium in the air in Kurchatov, Kazakhstan*. Science of The Total Environment, **366**, 206-217.
- [104] Rodriguez, M., Gascon, J.L., Suarez J.A., 1997. *Study of the interferences in the determination of Pu, Am and Cm in radioactive waste by extraction chromatography*. Talanta, **45**, 181-187.
- [105] Varga Z., 2007. *Preparation and characterization of manganese dioxide impregnated resin for radionuclide pre-concentration*. Applied Radiation and Isotopes, **65**, 1095-1100.

- [106] Norisuye, K., Okamura, K., Sohrin, Y., Hasegawa, H., Nakanishi T., 2001. *Determination of Pu-240/Pu-239 Ratio in Ocean by Using HR-ICP-MS*. Analytical Sciences, **17**, 29-32.
- [107] Cleveland J.M., 1979. *The chemistry of plutonium*. United States: American Nuclear Society.
- [108] Perez-Bustamante J.A., 1969. *Aspectos fundamentales de la química del plutonio. II. Estados de oxidación del elemento*. Energía Nuclear, **57**, 7-31.
- [109] Maek, W., Booman, G., Kussy, M., Rein J., 1960. *Separation and Determination of Plutonium in Uranium-Fission Product Mixtures*. Analytical Chemistry, **32**, 1874-1876.
- [110] Moore, F.L., Hudgens J.E., 1957. *Separation and Determination of Plutonium by Liquid-Liquid Extraction*. Analytical Chemistry, **29**, 1767-1770.
- [111] Korkish J., 1969. *Modern methods for the separation of rarer metal ions*. Oxford: Pergamon Press.
- [112] Espartero, A.G., Suárez, J.A., Rodríguez, M., Piña G., 2002. *Radiochemical analysis of Zr-93*. Applied Radiation and Isotopes, **56**, 41-46.
- [113] Moore F.L., 1957. *Separation and determination of neptunium by liquid-liquid extraction*. Analytical Chemistry, **29**, 941-944.
- [114] Ivanovich, M., Harmon R., 1982. *Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems*. Oxford: Clarendon Press.
- [115] Kumar, M., Kumar, A., Singh, S., Mahajan, R.K., Walia T., 2003. *Uranium content measurement in drinking water samples using track etch technique*. Radiation Measurements, **36**, 479-481.
- [116] Khan, M., Warwick, P., Evans N., 2006. *Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid*. Chemosphere, **63**, 1165-1169.
- [117] Tosheva, Z., Stoyanova, L., Nikolchev L., 2004. *Comparison of different methods for uranium determination in water*. Journal of Environmental Radioactivity, **72**, 47-55.
- [118] Collins, G., Lu Q., 2001. *Microfabricated capillary electrophoresis sensor for uranium (VI)*. Analytica Chimica Acta, **436**, 181-189.
- [119] Blanco Rodríguez, M.P., Vera Tome, F., Lozano, J.C. Gomez Escobar, V., 2000. *Sequential method for the determination of uranium, thorium and ^{226}Ra by liquid scintillation alpha spectrometry*. Applied Radiation and Isotopes, **52**, 705-710.
- [120] Gomez Escobar, V., Vera Tome, F., Lozano, J.C. Martin Sanchez, A., 1998. *Extractive procedure for uranium determination in water samples by liquid scintillation counting*. Applied Radiation and Isotopes, **49**, 875-883.
- [121] Rani, A., Singh S., 2006. *Analysis of uranium in drinking water samples using laser induced fluorimetry*. Health Physics, **91**, 101-107.
- [122] Singh, J., Singh, L., Kher S., 2003. *A comparison of fission track and laser fluorometry techniques for uranium analysis in water samples*. Radiation Measurements, **36**, 517-519.
- [123] Nguyen, C., Zsigrai J., 2006. *Basic characterization of highly enriched uranium by gamma spectrometry*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **246**, 417-424.
- [124] Godoy, M., Godoy, J.M., Kowsmann, R., Santos, G., Petinatti R., 2006. *^{234}U and ^{230}Th determination by FIA-ICP-MS and application to uranium-series disequilibrium in marine samples*. Journal of Environmental Radioactivity, **88**, 109-117.

- [125] Warwick, P., Croudace, I., Dale A., 1999. *An optimised and robust method for the determination of uranium and plutonium in aqueous samples*. Applied Radiation and Isotopes, **50**, 579-583.
- [126] Tagami, K., Uchida S., 2004. *Use of TEVA resin for the determination of U isotopes in water samples by Q-ICP-MS*. Applied Radiation and Isotopes, **61**, 255-259.
- [127] Varga, Z., Suranyi G., 2007. *Production date determination of uranium-oxide materials by inductively coupled plasma mass spectrometry*. Analytica Chimica Acta, **599**, 16-23.
- [128] Tagami, K., Uchida S., 2007. *Rapid uranium preconcentration and separation method from fresh water samples for total U and $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratio measurements by ICP-MS*. Analytica Chimica Acta, **592**, 101-105.
- [129] Lozano, J.C., Fernandez, F., Gomez J.M.G., 1999. *Preparation of alpha-spectrometric sources by co-precipitation with $\text{Fe}(\text{OH})_3$: application to uranium*. Applied Radiation and Isotopes, **50**, 475-477.
- [130] Guisvand, R., Mohagheghzadeh E., 2004. *Homogeneous Liquid-Liquid Extraction of Uranium(VI) Using Tri-n-octylphosphine Oxide*. Analytical Sciences, **20**, 917-919.
- [131] Reddy, M., Ramamohan, T., Sushanta, K., Thakur, P., Chakravortty V., 2000. *Mixed-ligand chelate extraction of thorium(IV) and uranium(VI) with thenoyltrifluoroacetone and various imidazoles*. Radiochimica Acta, **88**, 405-410.
- [132] Li, W., Li, C., Zhao, J., Cornett R.J., 2007. *Diffusive gradients in thin films technique for uranium measurements in river water*. Analytica Chimica Acta, **592**, 106-113.
- [133] Prasada, T., Metilda, P., Gladis J., 2006. *Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium(IV) prior to analytical determination-an overview*. Talanta, **68**, 1047-1064.
- [134] Godoy, M.L., Godoy, J.M., Roldao L.A., 2007. *Application of ICP-QMS for the determination of plutonium in environmental samples for safeguards purposes*. Journal of Environmental Radioactivity, **97**, 124-136.
- [135] Guest, R.J., Zimmerman J.B., 1965. *Determination of uranium in uranium concentrates*. Analytical Chemistry, **27**, 931-936.
- [136] Adams, J.A., Maeck W.J., 1954. *Fluorimetric and colorimetric microdetermination of uranium in rocks and minerals*. Analytical Chemistry, **26**, 1635-1639.
- [137] Al-Masri, M., Blackburn R., 1994. *Simultaneous Determination of Th-234 and ^{228}Th in Environmental Samples using Cerenkov Counting*. Radiochimica Acta, **65**, 133-136.
- [138] Eikenberg, J., Bajo, S., Beer, H., Hitz, J.M., Ruethi, M., Zumsteg, I., Letessier P., 2004. *Fast methods for determination of antropogenic actinides and U/Th-series isotopes in aqueous samples*. Applied Radiation and Isotopes, **61**, 101-106.
- [139] Anderson, S., Wasserburg, G., Chen, J., Papanastassiou, D., Ingri J., 1995. *^{238}U - ^{234}U and ^{232}Th - ^{230}Th in the Baltic Sea and in river water*. Earth and Planetary Science Letters, **130**, 217-234.
- [140] Kleinschmidt R., 2004. *Gross alpha and beta activity analysis in water a routine laboratory method using liquid scintillation analysis*. Applied Radiation and Isotopes, **61**, 333-338.

- [141] Cai, P., Dai, M., Lv, D., Chen W., 2006. *An improvement in the small-volume technique for determining thorium-234 in seawater*. Marine Chemistry, **100**, 282-288.
- [142] Smith, K.J., León, L., Mitchell, P.I., Bally, P., Boust D., 2004. *Uranium-thorium disequilibrium in north-east Atlantic waters*. Journal of Environmental Radioactivity, **74**, 199-210.
- [143] Ko, R., Weiler M.R., 1962. *Spectrographic Determination of Thorium in Uranium Ore*. Analytical Chemistry, **34**, 85-86.
- [144] Rains, T.C., Ferguson, M., House H.P., 1961. *Separation of Macro Quantities of Thorium with 2-Thenoyltrifluoroacetone*. Analytical Chemistry, **33**, 1645-1647.
- [145] Schmidt, S., Reyss J., 2000. *Improvement in radiochemical and γ -counting procedures for the determination of ^{234}Th in seawater*. Radiochimica Acta, **88**, 459-463.
- [146] Elyahyaoui, A., Zarki, R., Chiadli A., 2003. *A method for the rapid radiochemical analysis of uranium and thorium isotopes in impure carbonates*. Applied Radiation and Isotopes, **58**, 119-124.
- [147] San Miguel, E., Bolivar, J., Garcia -Tenorio, R. Martin, J., 2001. *$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratios as a chronological marker complementing ^{210}Pb dating in an estuarine system affected by industrial releases*. Environmental Pollution, **112**, 361-368.
- [148] Narayani P., 1987. *Radiochemical procedures for the determination of actinides in biological and environmental samples*. En: Low-Level measurements and their applications to environmental radioactivity. Singapore: World Scientific.
- [149] dos Santos, R.N., Marques, L.S., Nicolai, S.H.A. Ribeiro, F.B., 2004. *Determination of thorium concentrations and activity ratios in silicate rocks by alpha spectrometry*. Applied Radiation and Isotopes, **60**, 89-97.
- [150] Lozano, J.C., Tome, Vera, F., Rodriguez, Blanco M.P., 2001. *Thorium isotope fractionation in the dissolution of inorganic samples by a microwave method*. Radiochimica Acta, **89**, 633-638.
- [151] Vera Tome, F., Blanco Rodriguez, P. Lozano, J. C., 2002. *Distribution and mobilization of U, Th and ^{226}Ra in the plant-soil compartments of a mineralized uranium area in south-west Spain*. Journal of Environmental Radioactivity, **59**, 41-60.
- [152] Galindo, C., Mougín, L., Nourreddine A., 2007. *An improved radiochemical separation of uranium and thorium in environmental samples involving peroxide fusion*. Applied Radiation and Isotopes, **65**, 9-16.
- [153] Jiang, F.S., Kuroda P.K., 1987. *Variation of the Isotopic Composition of Thorium in the Atmosphere*. Radiochimica Acta, **42**, 23-28.
- [154] Albinsson, Y., Ekberg, C., Holgersson, S., Jakobsson, A.M., Lendgren, A., Skarnemark G., 2002. *A method for preparation and purification of Th-234*. Applied Radiation and Isotopes, **56**, 681-684.
- [155] Jain, V.K., Handa, A., Sait, S.S., Shrivastav, P., Agrawal Y.K., 2001. *Pre-concentration, separation and trace determination of lanthanum(III), cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on polymer supported o-vanillinsemicarbazone*. Analytica Chimica Acta, **429**, 237-246.
- [156] Colmenero Sujo, L., Montero Cabrera, M. E., Villalba, L., Renteria Villalobos, M., Torres Moye, E., Garcia Leon, M., Garcia-Tenorio, R., Mireles Garcia, F., Herrera Peraza, E. F. Sanchez Aroche, D., 2004. *Uranium-238 and thorium-232 series concentrations in soil, radon-222 indoor and drinking water*

- concentrations and dose assessment in the city of Aldama, Chihuahua, Mexico.* Journal of Environmental Radioactivity, **77**, 205-219.
- [157] Tzortzis, M., Tsertos H., 2004. *Determination of thorium, uranium and potassium elemental concentrations in surface soils in Cyprus.* Journal of Environmental Radioactivity, **77**, 325-338.
- [158] Korob, R.O., Figueroa S.L., 1997. *Absolute Gamma Spectrometric Determination of Uranium Enrichment in Low Enriched Samples.* Radiochimica Acta, **77**, 161-166.
- [159] Akhter, P., Orfi, S.D., Kawamura, H., Ahmad, N., Khaleeq-ur-Rahman M., 2002. *Intercomparison of INAA and ICP-MS results for thorium determination in Pakistani diet.* Journal of Environmental Radioactivity, **62**, 123-127.
- [160] Al-Jundi, J., Werner, E., Roth, P., Höllriegl, V., Wendler, I., Schramel P., 2004. *Thorium and uranium contents in human urine: influence of age and residential area.* Journal of Environmental Radioactivity, **71**, 61-70.
- [161] Unsworth, E.R., Cook, J.M., Hill S.J., 2001. *Determination of uranium and thorium in natural waters with a high matrix concentration using solid-phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry.* Analytica Chimica Acta, **442**, 141-146.
- [162] Holmes, L., Pilvio R., 2000. *Determination of thorium in environmental and workplace materials by ICP-MS.* Applied Radiation and Isotopes, **53**, 63-68.
- [163] Wallner A., 1996. *Thorium determination by liquid scintillation counting using an extractive cocktail.* Environmental International, **22**, 101-103.
- [164] Fujino, O., Umetani, S., Ueno, E., Shigeta, K., Matsuda T., 2000. *Determination of uranium and thorium in apatite minerals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with solvent extraction separation into diisobutyl ketone.* Analytica Chimica Acta, **420**, 65-71.
- [165] Blanco-Rodríguez, M.P., Vera-Tome, F., Lozano J.C., 2005. *Fractionation of natural radionuclides in soils from a uranium mineralized area in the south-west of Spain.* Journal of Environmental Radioactivity, **79**, 315-330.
- [166] Fujiwara, A., Kameo, Y., Hoshi, A., Haraga, T., Nakashima M., 2007. *Application of extraction chromatography to the separation of thorium and uranium dissolved in a solution of high salt concentration.* Journal of Chromatography A, **1140**, 163-167.
- [167] Lee, K.B., Lee, Man, J., Park, Soon, T., Oh P., 2006. *Preparation and activity measurement of electrodeposited alpha-emitting sources.* Applied Radiation and Isotopes, **64**, 1260-1264.
- [168] Lee, M.H., Lee C.W., 2000. *Preparation of alpha-emitting nuclides by electrodeposition.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, **447**, 593-600.
- [169] Rodríguez, P., Tome, F., Lozano J.C., 2001. *Concerning the low uranium and thorium yields in the electrodeposition process of soil and sediment analyses.* Applied Radiation and Isotopes, **54**, 29-33.
- [170] Hyde E., 1982. *The Radiochemistry of Thorium.* Virginia: U.S. Atomic Energy Commission.
- [171] Galiano, J.A., Aceña M.L., 1968. *Determinación de ^{230}Th (ionio) en minerales y residuos del procesado de uranio. I. Separación Química del Elemento.* Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, **64**, 545-550.

- [172] Pinghe, C., Minhan, D., Dongwei, L., Weifang C., 2006. *How accurate are ^{234}Th measurements in seawater based on the MnO_2 -impregnated cartridge technique?* *Geochemistry Geophysics Gecosystems*, **7**, 1-11.
- [173] Aslani, M.A.A., Akyil, S., Aytas, S., Gurboga, G., Eral M., 2005. *Activity concentration of ^{210}Pb (^{210}Po) in soils taken from cultivated lands.* *Radiation Measurements*, **39**, 129-135.
- [174] García-Orellana, I., García-León M., 2002. *An easy method to determine Po-210 and Pb-210 by alpha spectrometry in marine environmental samples.* *Applied Radiation and Isotopes*, **56**, 633-636.
- [175] Nozaki, Y., Tsunogai S., 1973. *A simultaneous determination of lead-210 and polonium-210 in sea water.* *Analytica Chimica Acta*, **64**, 209-216.
- [176] Shannon, L.V., Orren M.J., 1970. *A rapid method for the determination of polonium-210 and lead-210 in sea water.* *Analytica Chimica Acta*, **52**, 166-169.
- [177] Fler, A.P., Bacon M.P., 1984. *Determination of Pb-210 y Po-210 in seawater and marine particulate matter.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **223**, 243-249.
- [178] Jia, G., Blasi, M., Marchetti, A., Rosamilia, S., Sansone U., 2000. *^{210}Pb and ^{210}Po determination in environmental samples.* *Applied Radiation and Isotopes*, **53**, 115-120.
- [179] Matthews, K., Kim, C., Martin P., 2007. *Determination of ^{210}Po in environmental materials: A review of analytical methodology.* *Applied Radiation and Isotopes*, **65**, 267-279.
- [180] Ugur, A., Yener, G., Bassari A., 2002. *Trace metals and ^{210}Po (^{210}Pb) concentrations in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) consumed at western Anatolia.* *Applied Radiation and Isotopes*, **57**, 565-571.
- [181] Wallner, G., Irlweck K., 1997. *Determination of lead-210 and its progenies in aerosol fractions of different particles sizes.* *Radiochimica Acta*, **78**, 173-176.
- [182] Sidle, W.C., Shanklin, D., Lee, P.Y., Roose D.L., 2001. *^{226}Ra and ^{228}Ra activities associated with agricultural drainage ponds and wetland ponds in the Kankakee Watershed, Illinois-Indiana, USA.* *Journal of Environmental Radioactivity*, **55**, 29-46.
- [183] Skwarzec, B., Stuminska, D., Ulatowski, J., Golebiowski M., 2001. *Determination and distribution of ^{210}Po in tobacco plants from Poland.* *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **250**, 319-322.
- [184] Cowen, J.P., Hodge, V.F., Folsom T.R., 1977. *Coprecipitation and Electrodeposition of Polonium from Sea Water.* *Analytical Chemistry*, **49**, 494-496.
- [185] Rushing D.E., 1966. *Determination of Dissolved Polonium-210 in Water by Coprecipitation with Tellurium by Stannous Chloride.* *Analytical Chemistry*, **38**, 900-905.
- [186] Miura, T., Hayano, K., Nakayama K., 1999. *Determination of Pb-210 and Po-210 in Environmental Samples by Alpha Ray Spectrometry Using an Extraction Chromatographic Resin.* *Analytical Sciences*, **15**, 23-28.
- [187] Karali, T., Olmez, S., Yener G., 1996. *Study of spontaneous deposition of ^{210}Po on various metals and application for activity assessment in cigarette smoke.* *Applied Radiation and Isotopes*, **47**, 409-411.
- [188] Flynn W., 1968. *The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials.* *Analytica Chimica Acta*, **43**, 221-227.
- [189] Villalba, L., Colmenero, L., Montero, M.E., Cano, A., Rentería, M., Delgado, C.J., Jurado, L.A., Dávila, I., Herrera E.F., 2005. *Radon concentrations in*

- ground and drinking water in the state of Chihuahua, Mexico.* Journal of Environmental Radioactivity, **80**, 139-151.
- [190] Gunten, H., Benes P., 1995. *Speciation of Radionuclides in the Environment.* Radiochimica Acta, **69**, 1-29.
- [191] Lienert, C., Short, S., Gunten, von H., 1994. *Uranium infiltration from a river to shallow groundwater.* Geochimica et Cosmochimica Acta, **58**, 5455-5463.
- [192] Essien I., 1990. *Uranium isotope anomaly in minerals.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **139**, 331-337.
- [193] Kim, J., Zeh, P., Delakowitz B., 1992. *Chemical interactions of actinides ions with groundwater colloids in Gorleben aquifer systems.* Radiochimica Acta, **58/59**, 147-154.
- [194] Choppin G., 2006. *Actinide speciation in aquatic systems.* Marine Chemistry, **99**, 83-92.
- [195] Lounsbury M., 1956. *The natural abundances of the uranium isotopes.* Canadian Journal of Chemistry, **34**, 259-264.

**ANEJO 1: MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DEL
ÍNDICE DE ACTIVIDAD ALFA TOTAL**

A.1.1. Preparación de la muestra problema

El procedimiento utilizado para la preparación de las muestras mediante el método de coprecipitación es el siguiente [15]:

1. Se toman 500 mL de muestra.

NOTA 1 - En caso de no disponer de suficiente muestra se diluirá hasta el volumen de 500 mL.

NOTA 2 - Si al realizar el procedimiento con 500 mL se obtuviera una cantidad de precipitado superior al valor máximo de la curva de autoabsorción, se partirá de un volumen inferior de muestra y se diluirá a 500 mL.

NOTA 3 - Cuando se quiera medir la actividad alfa total de una muestra en la fracción disuelta, se filtra a través de un filtro de membrana de 0,45 μm de tamaño de poro. Si se quiere medir la actividad alfa total en la fracción no disuelta se medirá el filtro previamente tarado, en un contador proporcional de flujo de gas o en un detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc.

2. Se ajusta el pH de la muestra a 7 ± 1 con HNO_3 o NH_4OH diluidos.

NOTA 4 - En el ajuste del pH se puede utilizar el indicador púrpura de bromocresol (pH de viraje 5,2 a 6,8, cambio de color amarillo-violeta).

3. Se coloca la muestra sobre una placa calefactora con agitación, se añaden 20 mL de H_2SO_4 1 M y se calienta hasta ebullición; se mantiene la ebullición durante un mínimo de 5 minutos.
4. Se enfría la muestra a temperatura ambiente.
5. Se calienta la muestra aproximadamente a 50 °C.
6. Se añade 1 mL de portador de bario de 5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$.
7. Se deja la muestra en agitación durante 30 minutos a la temperatura indicada.
8. Se añade 1 mL de portador de hierro (5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) y 1 mL de indicador púrpura de bromocresol. Se para la calefacción y se mantiene la agitación.

NOTA 5 - En caso de haberse añadido el indicador en el paso 2 no es necesario añadirlo en este momento.

NOTA 6 – Puede utilizarse otro indicador en el ajuste del pH.

9. Se añade NH_4OH 6 M gota a gota hasta que el indicador púrpura de bromocresol vire de color amarillo a violeta.
10. Se mantiene la agitación durante 30 minutos.
11. Se identifican las planchetas, se pesan con el filtro de $0,45\ \mu\text{m}$ de tamaño de poro y se anota su peso.
12. Se filtra la muestra a través de un filtro de $0,45\ \mu\text{m}$ de tamaño de poro, se lavan las paredes del vaso de precipitados y del embudo con la mínima cantidad de agua desionizada o destilada.
13. Se coloca el filtro una vez terminado el paso 12 sobre la plancheta de acero inoxidable asignada para la muestra.
14. Se coloca un soporte anular sobre el filtro que está en la plancheta para impedir que se deforme durante la etapa de secado.
15. Se seca el filtro con el precipitado hasta peso constante.

NOTA 7 – El secado debe realizarse a temperatura no muy elevada para evitar que éste se despegue de la plancheta.

16. Se mantienen las planchetas en un desecador.
17. Se miden las muestras transcurrido un mínimo de 2 días.

A.1.2. Preparación de patrones y blancos

Los patrones para la determinación de la eficiencia de detección para el método de coprecipitación se preparan adicionando 1 mL de la disolución de referencia de ^{241}Am a 500 mL de agua desionizada y realizando el método descrito en el apartado anterior.

Los blancos se preparan realizando el método descrito en el apartado anterior con 500 mL de agua desionizada.

**ANEJO 2: MÉTODO PARA LA LIXIVIACIÓN Y
DIGESTIÓN ÁCIDA DE LOS FILTROS DEL MÉTODO
DE COPRECIPITACIÓN**

El método utilizado para la lixiviación ácida de los filtros del método de coprecipitación fue el siguiente:

1. Se cogen 2 filtros de nitrato de celulosa.
2. Se humedece el precipitado con agua desionizada.
3. Se adhiere el filtro a la pared del vaso de precipitados.
4. Se repiten los pasos 2 y 3 con el segundo filtro.
5. Se añaden de 10 a 12 gotas de HCl concentrado a cada uno de los filtros.
6. Se espera 1 minuto.

NOTA 1 – Al añadir las gotas de ácido sobre el precipitado de hidróxidos se forma un color amarillo que denota la formación de un complejo del cloruro proveniente del ácido clorhídrico adicionado.

7. Se lavan los filtros con agua desionizada.

NOTA 2 – En caso necesario separar los filtros de la pared mediante unas pinzas para facilitar su lavado.

8. Se repiten los pasos 5, 6 y 7, cuatro veces.
9. Se pasan los lavados obtenidos a un vaso de precipitados de 250 mL.
10. Se añaden unas gotas de KSCN.

NOTA 3 – La presencia de hierro en el filtro hará que el KSCN se ponga de color rojo. Este proceso se realiza para comprobar que todo el precipitado de hierro ha sido arrastrado a la disolución del vaso de precipitados.

11. Se termina de lavar el filtro con HCl 4N (15 mL) en un vaso de precipitados en caliente.
12. Se pasan los líquidos al vaso de precipitados donde se han recogido los lavados cuando estos estén a temperatura ambiente.
13. Se centrifuga el líquido de lavado obtenido tantas veces sea necesario para separar todo el precipitado de sulfato de bario.

NOTA 4 – Las condiciones de la centrifugación son 4300 rpm durante 5 minutos.

14. Se lava 3 veces el precipitado con HCl 10%, HCl 1% y agua desionizada, respectivamente, lavando las paredes y despegando el precipitado con una varilla.

El método químico de la digestión ácida de los filtros de nitrato de celulosa es el siguiente:

1. Se depositan 2 filtros en un vaso de precipitados de 250 mL con forma alargada para favorecer el reflujo.
2. Se añaden 15 mL de HCl concentrado, 5 mL de HNO₃ concentrado, 10 gotas de H₂O₂ y 5 mL de HClO₄ al 70%.
3. Se calienta durante 10 minutos.
4. Se adicionan 5 mL de HCl concentrado y se llevan a sequedad completa.
5. Se añaden 5 mL de HCl concentrado + 1 mL de HNO₃ concentrado y 2,5 HClO₄ 70%.
6. Se raspa el fondo del vaso con una varilla de vidrio intentando despegar todo el residuo.
7. Se lleva la disolución a sequedad.
8. Se adicionan 10 mL de HCl concentrado y agua hasta 25 mL.
9. Se raspa el fondo con la varilla de vidrio intentando soltar todo el residuo.
10. Se adiciona agua desionizada hasta 50 mL.

**ANEJO 3: MÉTODOS UTILIZADOS PARA
DETERMINAR LOS COEFICIENTES DE REPARTO**

A3.1. Separación del sulfato de bario

El método utilizado para la separación del sulfato de bario es el siguiente:

1. Se pasa la disolución a un tubo de centrifuga.
2. Se centrifuga la disolución a 4300 rpm durante 10 minutos.
3. Se pasa el líquido a un vaso de precipitados (en adelante vaso de precipitados de los líquidos).
4. Se añade en caso necesario el resto de la disolución al tubo de cetrífuga y se repiten los pasos 2 y 3.
5. Se añaden al tubo de centrifuga 25 mL de HCl al 10% en volumen.
6. Se centrifuga, y se vierte el líquido al vaso de precipitados de los líquidos.
7. Se adicionan al tubo de centrifuga 25 mL de HCl de 1% en volumen, se centrifuga y se vierte el líquido en el vaso de precipitados de los líquidos.
8. Se adicionan al tubo de centrifuga 25 mL de agua desionizada, se centrifuga y se pasa el líquido al vaso de precipitados de centrifuga.
9. Se pasa el precipitado de sulfato de bario retenido en el tubo de centrifuga a una plancheta de acero inoxidable.

NOTA 1 – Para obtener una mayor recuperación del precipitado es conveniente utilizar una varilla policia.

10. Se lleva la plancheta a sequedad en una placa calefactora.
11. Se calcina la muestra bajo una lámpara de infrarrojos.
12. Se mide en un contador proporcional.

A3.2. Preparación de las planchetas con la disolución ácida

El método utilizado para la preparación de las planchetas de la disolución ácida es el siguiente:

1. Se toma el líquido del vaso de precipitados del apartado anterior y se evapora a sequedad en una placa calefactora.

2. Se adicionan 5 mL de HNO_3 y se llevan a sequedad.
3. Se repite 2 veces el paso 2.
4. Se evapora la disolución a pequeño volumen (~ 3 mL) y se pasa a una plancheta de acero inoxidable previamente tarada.
5. Se seca la plancheta en la placa calefactora.
6. Se calcina bajo una lámpara de infrarrojos.
7. Se mide la plancheta en un contador proporcional.

A3.3. Método para la separación y purificación del ^{226}Ra

1. Se toma la disolución ácida proveniente de la digestión de los filtros del método de coprecipitación.
2. Se añade 1 mL de ácido clorhídrico concentrado.
3. Se añade 5 mL de ácido cítrico 1 M.
4. Se añade 2 mL de portador de bario ($6,4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$).
5. Se añade 1 mL de portador de plomo ($195 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$).
6. Se calienta a ebullición.
7. Se añade 1 mL de fenolftaleína.
8. Se añade hidróxido de amonio concentrado hasta cambio a rosa y 5 mL en exceso.
9. Se añade ácido sulfúrico 1:1 hasta cambio de la fenolftaleína a incoloro.
10. Se añade 1 mL de anaranjado de metilo.
11. Se añade ácido sulfúrico 1:1 hasta cambio a color rosa y se añade 1 mL en exceso.
12. Se deja en reposo una noche.
13. Se decanta la parte clara, lo más apurado posible y se pasa el sólido a un tubo de centrífuga.
14. Se centrifuga (durante 5 minutos) y se lava 2 veces el precipitado con 10 mL de ácido nítrico concentrado, centrifugándose después de cada lavado.
15. Se lava 2 veces con 10 mL de agua y se centrifuga después de cada lavado.
16. Se añade 20 mL de AEDTNa_2 0,25 M y se adicionan 3 gotas de fenolftaleína.
17. Se añade hidróxido de amonio concentrado hasta color rojo y 1 mL en exceso.

18. Se calienta en baño de agua y se agita con una varilla hasta que se disuelve todo el precipitado.

NOTA – Si quedase algún residuo insoluble se centrifuga y se eliminan los sólidos resultantes, continuando con los líquidos del paso 19.

19. Se añade ácido acético concentrado, hasta pH 5,3 – 5,0 y se anota la hora como tiempo 0 (reprecipitación del Ra-BaSO₄).

20. Se deja en reposo 10 minutos, se enfría y se centrifuga.

21. Se lava 3 veces con 25 mL de agua destilada y se centrifuga después de cada lavado.

22. Se pasan los precipitados, con ayuda de un frasco lavador, a una plancheta de acero inoxidable previamente tarada.

23. Se evapora la plancheta en una placa.

24. Se calcina bajo una lámpara de infrarrojos durante 1 minuto y medio.

25. Se pesa la plancheta y se miden las emisiones alfa de la muestra.

A3.4. Método de purificación del precipitado de BaSO₄

El método realizado para la purificación del ²²⁶Ra coprecipitado en el sulfato de bario fue el siguiente:

1. Se toma el tubo de centrífuga con el precipitado lavado de Ra-BaSO₄ proveniente de la digestión ácida de los filtros de nitrato de celulosa.
2. Se añaden 20 mL de AEDTNa₂ 0,25 M.
3. Se añaden 5 gotas de fenolftaleína y 1 mL de Na₂SO₄ 1 M.
4. Se añade NH₄OH concentrado hasta color púrpura y 1 mL en exceso.
5. Se calienta el tubo de centrífuga en baño de agua y se agita con una varilla hasta disolución del precipitado.
6. Se ajusta el pHmetro a 65°C.
7. Se neutraliza la disolución con ácido acético concentrado hasta pH= 5,0 ± 0,1 para reprecipitar el BaSO₄.

8. Se deja en reposo 15 minutos, se enfría y se centrifuga.
9. Se lava el precipitado una vez con 25 mL de agua.
10. Se añaden 20 mL de AEDTNa₂ 0,25 M.
11. Se añaden 5 gotas de fenolftaleína y 1 ml de Na₂SO₄ 1 M.
12. Se añade NH₄OH concentrado hasta color púrpura y 1 mL en exceso.
13. Se calienta el tubo de centrífuga en baño de agua y se agita con una varilla hasta disolución del precipitado.
14. Se neutraliza la disolución con ácido acético concentrado hasta pH= 5,0 ± 0,1 para reprecipitar el BaSO₄ y se anota la hora de precipitación como tiempo 0.
15. Se deja en reposo 15 minutos, se enfría y se centrifuga.
16. Se lava el precipitado 3 veces con 25 mL de agua desionizada.
17. Se pasa el precipitado a una plancheta previamente tarada, se evapora y se calcina a 400°C bajo una lámpara de infrarrojos.
18. Se pesa la plancheta y se miden las emisiones alfa de la muestra.

**ANEJO 4: MÉTODO RADIOQUÍMICO
DEL RADIO TOTAL**

El método utilizado para la separación radioquímica del radio a partir del precipitado de BaSO₄ proveniente del método de coprecipitación de alfa total es el que se describe a continuación.

1. Se toma el tubo de centrífuga con el precipitado lavado, de sulfato de bario-radio proveniente de la digestión ácida de los filtros de nitrato de celulosa.
2. Se añaden 20 mL de Na₂AEDT 0,25 M.
3. Se añaden 5 gotas de fenolftaleína y 1 mL de Na₂SO₄ 1 M.
4. Se añade NH₄OH concentrado hasta que la fenolftaleína cambia a color púrpura y 1 mL en exceso.
5. Se calienta el tubo de centrífuga en un baño de agua y se agita con una varilla hasta que se disuelve el precipitado.
6. Se ajusta el pHmetro para una temperatura de 65°C.
7. Se neutraliza la disolución con ácido acético concentrado hasta pH= 5,0 ± 0,1 para reprecipitar el BaSO₄.
8. Se deja en reposo 15 minutos, se enfría y se centrifuga.
9. Se guarda el sobrenadante en un vaso de precipitados de 100 mL para recuperar el posible plutonio y torio presentes.
10. Se lava el precipitado una vez con 25 mL de agua.
12. Se repiten los pasos 2 al 7.
13. Se anota la hora de precipitación como tiempo 0.
14. Se deja en reposo 15 minutos, se enfría y se centrifuga.
15. Se añade el sobrenadante a la fracción recogida en el punto 9, y se guarda para recuperar el posible plutonio y torio presentes.
16. Se lava el precipitado 3 veces con 25 mL de agua desionizada.
17. Se pasa el precipitado a una plancheta previamente tarada, se evapora y se calcina a 400°C bajo una lámpara de infrarrojos.
18. Se pesa la plancheta y se miden las emisiones alfa de la muestra mediante un contador proporcional de flujo continuo de gas.

**ANEJO 5: PROCEDIMIENTO PARA LA
RECUPERACIÓN DEL TORIO Y PLUTONIO EN
MÉTODO DEL RADIO TOTAL**

El método utilizado para la recuperación del torio y plutonio de la disolución obtenida en el método del radio total es el siguiente:

1. Se toman los 40 mL obtenidos en los sobrenadantes de las dos centrifugaciones del método del radio total.
2. Se adiciona 1 mL de portador de hierro ($5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$).
3. Se adicionan 8 gotas de fenolftaleína.
4. Se añade lentamente una disolución de NaOH 6 M hasta que se observe el viraje del indicador y se produzca una turbidez en la disolución.
5. Se deja precipitar a 60°C durante 30 minutos, y posteriormente se deja el precipitado en reposo a temperatura ambiente un mínimo de 2 horas.
6. Se filtra la disolución con un sistema de filtración a vacío, utilizándose un filtro de $0,45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro de nitrato de celulosa.
7. Se arrastra el precipitado del filtro de nitrato de celulosa con HCl concentrado.
8. Se transfiere la disolución obtenida a la fracción clorhídrica obtenida en la digestión ácida de los filtros con el precipitado de coprecipitación.

**ANEJO 6: MÉTODO RADIOQUÍMICO PARA LA
DETERMINACIÓN DEL PLUTONIO TOTAL**

El método radioquímico utilizado para la determinación del plutonio total es el siguiente:

1. Se pesa un tercio de la disolución ácida constituida por la obtenida en la digestión ácida de los filtros del método de coprecipitación y la resultante de la recuperación del torio y plutonio del método del radio total.
2. Se adicionan 250 mg de clorhidrato de hidroxilamina.
3. Se calienta la disolución hasta sequedad completa a 90°C.
4. Se adicionan 5 mL de HNO₃ 0,75M.
5. Se calienta durante 10 minutos a temperatura suave.

NOTA 1 - Comprobar que todo el residuo queda perfectamente disuelto para evitar pérdidas en la determinación.

6. Se adicionan 10 gotas de ácido nítrico concentrado.
7. Se adiciona gota a gota 1 mL de una disolución de nitrito sódico recién preparada.

NOTA 2 - La disolución de nitrito sódico (NaNO₂) se prepara con 3 g de NaNO₂ en 10 mL de H₂O. Es conveniente agitar durante la adición del NaNO₂ para favorecer la reacción de reducción.

8. Se esperan 5 minutos y se vuelve a repetir el paso 7.

NOTA 3 - En el caso de que la disolución tome un color pardo, que indica la precipitación del hidróxido de hierro, se adicionarán 2-3 gotas de HNO₃ concentrado para que la disolución quede transparente.

9. Se pasa la disolución a un frasco de 70 mL de tapón de estrella con 3 porciones de 3 mL de HNO₃ 0,75M.

NOTA 4 - El volumen de HNO₃ es de 9 mL. El volumen final resultante es de aproximadamente 15 mL.

10. Se adicionan 5 mL de TTA en xileno al frasco de 55 mL.

NOTA 5 - El TTA en xileno se prepara disolviendo 11 g de TTA en 100 mL de xileno.

11. Se agita 30 minutos en vibroagitador.
12. Se pasa el contenido del frasco de 55 mL a un embudo de decantación de 50 mL.
13. Se deja en reposo 10 minutos.
14. Se decanta la fase acuosa y se elimina.
15. Se adicionan 10 mL de HNO_3 0,75 M y se agita a mano durante 15 segundos.
16. Se deja en reposo 10 minutos.
17. Se decanta la fase acuosa y se elimina.
18. Se repiten los pasos del 15 al 17.

NOTA 6 - Es conveniente dejar un poco de fase acuosa en el segundo lavado para favorecer el pipeteo de la fase orgánica.

19. Se toman 4 mL de la fase orgánica a la que se le añaden otros 4 mL de HNO_3 10 M en un embudo de decantación de 50 mL.
20. Se agita el embudo de decantación en un vibroagitador durante 10 minutos.
21. Se separa la fase acuosa y se transfiere a un vaso de precipitados.
22. Se repiten los pasos del 19 a 21.
23. Se evapora la disolución contenida en el vaso de precipitados hasta un volumen de 2 a 3 mL.
24. Se evapora la disolución a sequedad en una plancheta de acero inoxidable.
25. Se calcina la plancheta bajo una lámpara de infrarrojos durante 1 minuto y medio.
26. Se alojan las planchetas en un desecador hasta su posterior medida.

**ANEJO 7: MÉTODO RADIOQUÍMICO PARA LA
DETERMINACIÓN DEL URANIO TOTAL**

El método radioquímico utilizado para la determinación del uranio total es el siguiente:

1. Se pesa un tercio de la disolución ácida constituida por la obtenida en la digestión ácida de los filtros del método de coprecipitación y la resultante de la recuperación del torio y plutonio del método del radio total.
2. Se adicionan 250 mg de clorhidrato de hidroxilamina.
3. Se calienta la disolución hasta sequedad.
4. Se adicionan 2 mL de HNO₃ 5% v/v y se calienta 5 minutos para que se disuelva el residuo.
5. Se enfría la disolución y se pasa a un frasco de plástico de 100 ml con 5 porciones de 2 mL de una disolución de nitrato de aluminio con ácido tartárico.
6. Se adicionan 10 mL de acetato de etilo.
7. Se agita el frasco de 100 mL durante 15 minutos en un vibroagitador.
8. Se deja en reposo 10 minutos.
9. Se pasa el contenido del frasco a un embudo de decantación.
10. Se decanta la fase acuosa y se elimina.
11. Se adicionan 10 mL de la disolución de nitrato de aluminio con ácido tartárico y se agita suavemente durante 15 segundos.
12. Se deja en reposo 10 minutos.
13. Se decanta la fase acuosa y se elimina.
14. Se repite los pasos del 11 al 13.
15. Se pasa la fase orgánica a un tubo de ensayo de 15 mL.
16. Se toman 8 mL de la fase orgánica y se pasan a una plancheta de acero inoxidable previamente tarada.
17. Se evapora hasta sequedad.
18. Se adicionan 3 mL de HNO₃ a la plancheta de acero inoxidable y se evapora a sequedad.
19. Se calcina la plancheta sobre un epirradiator.
20. Se pesa y se alojan en un desecador hasta su posterior medida.

**ANEJO 8: MÉTODO RADIOQUÍMICO PARA LA
SEPARACIÓN DEL ^{234}Th**

En este anejo se presenta el método utilizado para la separación del ^{234}Th a partir de una disolución de uranio natural. La razón del empleo de la disolución de uranio natural es que el ^{234}Th se genera a partir de su progenitor el ^{238}U , que es uno de los isótopos del uranio natural.

1. Se parte de una disolución de uranio natural de $100\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ en medio H_2F_2 (1:1) en volumen.
2. Se adicionan 2 mL de portador de La^{3+} ($30\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$).
3. Se agita y se deja en reposo durante 30 minutos.
4. Se centrifuga el precipitado sucesivamente en el mismo tubo de centrífuga y se recupera la disolución uranio.
5. Se lava el precipitado 3 veces con 25 mL de agua desionizada y 3 gotas de H_2F_2 .
6. Se adicionan al precipitado 5 mL de una disolución de $\text{HNO}_3\text{-HBO}_3$ y 15 mL de agua desionizada.
7. Se calienta el tubo de centrífuga en un baño de agua hasta su total disolución.
8. Se adiciona NH_4OH concentrado hasta aparición del precipitado de $\text{La}(\text{OH})_3$.
9. Se centrifuga el precipitado.
10. Se disuelve el precipitado con 3 mL de HNO_3 concentrado y 5 mL de agua.
11. Se pasa la disolución a un vaso de precipitados de 150 mL.
12. Se adicionan 3 mL de HClO_4 concentrado y se lleva a sequedad completa.
13. Se disuelve el residuo con 1 mL de HNO_3 2M.
14. Se adicionan 10 mL de agua desionizada.
15. Se ajusta el pH de la disolución entre 1,0 y 1,5 con un pHmetro.
16. Se pasa la disolución a un frasco de 70 mL.
17. Se añaden 20 mL de TTA en benceno (10% en peso).
18. Se agita el frasco en un vibroagitador durante 15 minutos.
19. Se pasa el contenido del frasco de 70 mL a un embudo de decantación.
20. Se lava dos veces con 10 mL de HNO_3 0,2 N (agitando 15 segundos).
21. Se adicionan 20 mL de HNO_3 2M y se agita durante 5 minutos.
22. Se decanta la fase acuosa en un frasco de 70 mL y se repite el paso 21.
23. Se decanta la fase acuosa en el mismo frasco de 70 mL.

**ANEJO 9: MÉTODO RADIOQUÍMICO PARA LA
DETERMINACIÓN DEL TORIO TOTAL**

1. Se pesa un tercio de la disolución ácida constituida por la obtenida en la digestión ácida de los filtros del método de coprecipitación y la resultante de la recuperación del torio y plutonio del método del radio total.
2. Se adicionan 500 mg de clorhidrato de hidroxilamina.
3. Se evapora hasta sequedad a temperatura suave (90°C).
4. Se adiciona 10 mL de HNO₃ a pH 1,0 en dos fracciones de 5 mL y se pasa a un frasco de plástico recortado.
5. Se comprueba con un pHmetro que el pH de la disolución sea de 1,0.

NOTA 1 - En caso de que el pH no sea el indicado, se ajustará con HNO₃ 2 M y con NaOH 1 M.

6. Se pasa la disolución a un frasco de 70 mL de tapón de estrella.
7. Se adicionan 10 mL de TTA en benceno.

NOTA 2 - La disolución de TTA en benceno se realiza disolviendo 10 g de TTA en 100 mL de benceno.

8. Se agita en el vibroagitador durante 30 minutos.
9. Se pasa la disolución a un embudo de decantación de 50 mL.
10. Se decanta la fase acuosa y se elimina.
11. Se adicionan 10 mL de HNO₃ a pH 1,0 y se agita suavemente durante 15 segundos.
12. Se decanta la fase acuosa y se elimina.
13. Se repiten los pasos 11 y 12.
14. Se toman 8 mL de la fase orgánica y se pasan a un embudo de decantación de 50 mL.
15. Se adicionan 20 mL de HNO₃ 2M.
16. Se agita fuertemente durante 5 minutos.
17. Se pasa la fase acuosa decantada a un vaso de precipitados de 150 mL.
18. Se repiten los pasos 15-17.
19. Se evapora la disolución y se lleva a sequedad en una plancheta de acero inoxidable previamente tarada.
20. Se calcina bajo un epirradiator durante 1 minuto y medio.

**ANEJO 10: MÉTODOS RADIOQUÍMICOS
ENSAYADOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL
POLONIO TOTAL Y MÉTODO PROPUESTO**

En este anejo se detallan los diferentes métodos ensayados para la determinación del polonio total.

A10.1. Método de la autodeposición del polonio en un disco de plata

1. Se coge un vaso de 150 mL.

NOTA 1 - Es conveniente marcar en el vaso de precipitados el volumen de 50 mL. Para ello se rellenará el vaso con 50 mL de agua desionizada y se marcará con un rotulador indeleble.

2. Se adicionan 5 mL de ácido clorhídrico concentrado.

3. Se adicionan 1 g de clorhidrato de hidroxilamina.

4. Se adicionan 2 mL de citrato sódico 25%.

5. Se adiciona 1 mL de portador de bismuto (10 mg).

6. Se agita hasta que todo el clorhidrato de hidroxilamina esté disuelto.

7. Se ajusta el pH de la disolución a 2,0 con hidróxido amónico concentrado.

NOTA 2 - El ajuste del pH debe de realizarse con un pHmetro.

NOTA 3 - La cantidad aproximada de hidróxido de amonio que hay que adicionar es 5,5 mL.

8. Se diluye la disolución a 50 mL con agua desionizada.

NOTA 4 - La disolución resultante tiene un pH de 2,4-2,5.

9. Se ajusta el pH de la disolución a 2,0 con ácido clorhídrico 4 M.

10. Se pone un agitador magnético en el vaso de precipitados.

11. Se calienta la disolución a 85-90°C y se agita durante 2-3 minutos para reducir al Fe^{3+} o al Cr^{6+} que puedan estar presentes en la disolución.

12. Se coloca el sistema de sujeción del disco de plata en el vaso de precipitados.

NOTA 5 - Es conveniente que la cinta adhesiva que sujeta al metacrilato no se sumerja en la disolución.

13. Se coloca un vidrio de reloj sobre el vaso de precipitados para evitar una evaporación excesiva de la disolución.

14. Se agita la disolución a 85-90°C durante un mínimo de 75 minutos.

NOTA 6 - Es conveniente tener preparado un vaso de precipitados con una disolución de HCl a pH 2,0 por si la evaporación de la disolución es excesiva.

15. Se saca el sistema de sujeción del disco de plata y se lava el disco con agua desionizada y metanol.
16. Se seca el disco y se recorta la parte inferior del sistema de sujeción y se pega sobre una plancheta de acero inoxidable.
17. Se aloja la plancheta en un desecador.

A10.2. Método de la coprecipitación mediante el quelato insoluble de pirrolidín ditiocarbamato de amonio con cobalto

1. Se toman 100 mL de muestra.
2. Se ajusta el pH de la disolución a 2 con HCl concentrado.
3. Se adiciona 1 mL de portador de cobalto (0,72 mg).
4. Se agita la disolución y se añaden 10 mL de la disolución de una disolución de APDC al 0,5% en peso.
5. Se mantiene la disolución en agitación durante 30 minutos.
6. Se filtra la disolución a través de un filtro de nitrato de celulosa de 0,45 μm de tamaño de poro.
7. Se seca el filtro bajo una lámpara evitando que la temperatura de secado sea superior a 150°C.
8. Se pesa la plancheta con el filtro y se aloja en un desecador hasta su medida final.

A10.3. Método de la coprecipitación mediante el precipitado que forma el telurio con el cloruro estannoso (método propuesto)

1. Se toma 100 mL de muestra y se adicionan 2 mL de HCl.
2. Se adiciona 0,5 mL de portador de telurio (0,5 mg).
3. Se añaden 0,5 mL de $\text{HH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ al 20% y se deja en agitación durante 10 minutos.

4. Se adicionan 2 mL de H_3BO_3 al 5%.
5. Se añaden 3 gotas de HF concentrado.
6. Se adicionan 2,5 mL de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 10% y se anota la hora de la precipitación.
7. Se deja la disolución en agitación durante 1 hora.
8. Se filtra la disolución a través de un filtro de nitrato de celulosa de 0,45 μm de tamaño de poro.
9. Se lava el precipitado con una disolución de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 0,2 %.
10. Se seca el filtro bajo una lámpara evitando que la temperatura de secado sea superior a 150°C.
11. Se pesa la plancheta con el filtro y se aloja en un desecador hasta su medida final.

**ANEJO 11: CERTIFICADOS DE LAS DISOLUCIONES
DE REFERENCIA UTILIZADAS**

Amersham plc
The Grove Centre



ISSUED BY: Amersham plc
Radiation & Radioactivity
Calibration Laboratory
The Grove Centre
White Lion Road
Amersham
Buckinghamshire
HP7 9LL

ISSUED FOR: AEA Technology plc
Isotrak
329 Harwell
Didcot
Oxfordshire
OX11 0QJ

Description Principal radionuclide: Americium-241
Product code: AMZ24
Solution number: S8/15/162

Measurement Reference time: 1200 GMT on 1 April 1998

Radioactive concentration of americium-241:	5.045	kilobecquerels per gram of solution
which is equivalent to:	136.3	nanocuries per gram of solution
Mass of solution:	5.0878	grams
Total activity of americium-241:	25.67	kilobecquerels
which is equivalent to:	694	nanocuries

Method of measurement used:
4 π coincidence and anticoincidence counting using a gas flow proportional counter.

Calibration date(s): 8 April 1998
The calibration date is provided for added information only, and must not be confused with the reference date. It is the reference date that must be used in all calculations relating to the values of activity.

Uncertainty Expanded uncertainty in the radioactive concentration quoted above: ± 0.38 %
Combined Type A uncertainty: ± 0.04 %
Combined Type B uncertainty: ± 0.19 %

Approved Signatory

Date of issue

11th March 2002



B D D Singleton

Page 1 of 2 pages

This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service. It provides traceability of measurement to recognised national standards, and to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national standards laboratories. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

Figura A11.1. Hoja de certificación del patrón de ^{241}Am (hoja 1 de 2).



UKAS ACCREDITED CALIBRATION LABORATORY No. 0146

Radionuclidic Purity The estimated activities of any radioactive impurities found by high-resolution gamma ray spectrometry, or in any other examination of the solution, are listed below expressed as percentages of the activity of the principal radionuclide at the reference time.

Americium-243	0.066(10)%	Other alpha particle emitters	0.0003(2)%
---------------	------------	-------------------------------	------------

Chemical Composition 0.5M HCl the solution is carrier free.

Physical Data Recommended half life: 432.71 ± 0.50 years (1 year = 365.25 days)

100% alpha particle emission followed in 35.9% of the disintegrations by prompt gamma photons with an energy of 0.0595 MeV.

Remarks This product meets the quality assurance requirements for achieving traceability to NIST as defined in ANSI N42.22-1995.

Nuclear data quoted on this certificate are taken from the Joint European File, Version 2.2.

The result of this standardisation is independent of the number of 0.0595 MeV photons assumed to be emitted.

Expression of Uncertainties The reported expanded uncertainty is based on a standard uncertainty multiplied by a coverage factor $k = 2.00$, which for a t -distribution with $\nu_{\text{eff}} = \infty$ effective degrees of freedom corresponds to a coverage probability of approximately 95 %. The uncertainty evaluation has been carried out in accordance with UKAS requirements.



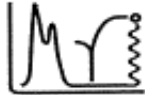
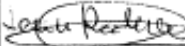
Unless indicated, all other uncertainties are expressed at the confidence level associated with one standard uncertainty.

The format used for the uncertainties in the values of radionuclidic purity is illustrated in the following examples;

6.5(21)	=	6.5 ± 2.1
6.54(21)	=	6.54 ± 0.21
6.543(21)	=	6.543 ± 0.021

Page 2 of 2 pages

Figura A11.2. Hoja de certificación del patrón de ^{241}Am (hoja 2 de 2).

 MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA		 Ciemat		Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
LABORATORIO DE Metrología de Radiaciones Ionizantes 		ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE MUESTRA RADIATIVA CERTIFICADA		Hoja 1 / 1
Laboratorio de Patrones Nacionales (Asociado al CEM)				
NÚMERO DE REFERENCIA :				MRC 2002-050
CONTENIDO				
Radionucleido	Concentración de Actividad aproximada ¹	Actividad Total aproximada ¹	Fecha de referencia	
²¹⁰ Pb	0,566±0,006(1,12%) Bq.mg ⁻¹	566 Bq	30/9/02	
CARACTERÍSTICAS				
Sustancia Activa	<input type="checkbox"/> Sólida <input checked="" type="checkbox"/> Líquida	Dimensiones / Volumen: 1000 mg	Forma química: 100 µg/ml de Pb ²⁺ + 100 µg/ml de Bi ³⁺ en HNO ₃ 3 M.	
Cápsula o Soporte	Composición y dimensiones:			
Método de Sellado				
Información Complementaria	²¹⁰ Pb+ ²¹⁰ Bi+ ²¹⁰ Po en disolución nítica.			
RESPONSABLE TÉCNICO: Leonor Rodríguez Barquero				Firma:  30 / 09 / 2002

¹ Este valor es orientativo del que se asignará definitivamente a esta MRC (con su incertidumbre) en el certificado de calibración o ensayo, que se emitirá posteriormente.

PLMRC0505.0

Figura A11.3. Hoja de certificación del patrón de ²¹⁰Pb.

REF.: I3/17/LMRI03RN026



MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA DE ESTADO DE POLÍTICA CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA
SECRETARÍA GENERAL DE POLÍTICA CIENTÍFICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS

LA SECRETARÍA GENERAL DE RELACIONES EXTERNAS E INSTITUCIONALES DEL CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS, MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS (CIEMAT),

CERTIFICA: Que en los Laboratorios de la Unidad de Metrología de Radiaciones Ionizantes de este Organismo se han realizado calibraciones, ensayos o medidas, con los resultados que se indican en los Anexos que se acompañan, según las normas que en los mismos se relacionan, correspondientes al material, equipo o componente que se especifica.

Este certificado se emite a petición del solicitante, con la finalidad que se indica y en uso de las facultades que confiere al Organismo su Ley fundacional, la vigente Ley 13/1986, de 14 de abril, de Fomento y Coordinación General de la Investigación Científica y Técnica, y el Real Decreto 533/1996 de 15 de marzo (BOE nº 77, de 29 de marzo), por el que se declara al Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes como Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología y depositario de los Patrones Nacionales de las unidades de Actividad, Exposición, Kerma y Dosis Absorbida, definidos por Orden de 11 de abril de 1996 (BOE nº 99, de 24 de abril), del Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente, actuando en consecuencia como laboratorio nacional de referencia en el campo de las radiaciones ionizantes.

Madrid, 9 de mayo de 2003
La Secretario General de Relaciones
Externas e Institucionales

Lucía Izquierdo Rocha

SOLICITANTE: CIEMAT. Reelaboración Hidrometalúrgica y Residuos Radiactivos.

DOMICILIO: Avda. Complutense, 22. 28040 MADRID.

FINALIDAD CERTIFICADO: Muestra radiactiva.

MATERIAL, EQUIPO O COMPONENTE ESTUDIADO: Muestra radiactiva líquida de referencia de nitrato de ^{239}Pu , número de identificación MRC2003-013.

ESTE CERTIFICADO CONSTA DE 1 ANEXO, CUYAS PÁGINAS ESTÁN NUMERADAS DEL 1 AL 3.

Figura A11.4. Hoja de certificación del patrón de ^{239}Pu (hoja 1 de 4).

REF. 13/17/LMRI03RN026
ANEXO Nº 1
HOJA 1 DE 3



MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA DE ESTADO DE POLÍTICA CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA
SECRETARÍA GENERAL DE POLÍTICA CIENTÍFICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS

LABORATORIO DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES
Laboratorio de Patrones Nacionales para Radiaciones Ionizantes
(Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología, R.D. 533/1996, B.O.E. nº 77)

RESULTADOS DE CALIBRACIONES, ENSAYOS O MEDIDAS



DATOS DE REFERENCIA

- 1.1 Material o equipo sometido a estudio**
Muestra radiactiva líquida de referencia de nitrato de ^{239}Pu , número de identificación MRC2003-013.
- 1.2 Solicitante**
CIEMAT. Reelaboración Hidrometalúrgica y Residuos Radiactivos.
- 1.3 Tipo de estudio realizado**
Calibración en términos de la concentración de actividad correspondiente al ^{239}Pu de la muestra.
- 1.4 Norma, procedimiento o guía seguidos**
Proceso de Calibración I-007 del Sistema de Calibración Industrial (SCI), para muestras radiactivas de referencia I-03-10 (de emisores α).
- 1.5 Trazabilidad**
Los resultados de la presente certificación son directamente trazables al Patrón Nacional de Actividad, mantenido por la Unidad de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT según Orden de 11 de Abril de 1996 del Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente (B.O.E. nº 99 de 24 de Abril).
- 2. DATOS DEL LABORATORIO QUE HA EFECTUADO EL ESTUDIO**
- 2.1 Laboratorio**
Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes – Metrología de Radionucleidos.
- 2.2 Personal técnico que ha intervenido y titulación**
M.T. Crespo Vázquez - Dr. Ciencias Químicas.
- 2.3 Equipos utilizados y fecha de calibración (si procede)**
Cámara de ionización con reja, de geometría 2π y flujo de argón-metano, marca "NUMELEC", modelo UN-14B.

Figura A11.5. Hoja de certificación del patrón de ^{239}Pu (hoja 2 de 4).

REF.	I3/17/LMRI03RN026
ANEXO Nº	1
HOJA	2 DE 3



MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA DE ESTADO DE POLÍTICA CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA
SECRETARÍA GENERAL DE POLÍTICA CIENTÍFICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS

LABORATORIO DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES
Laboratorio de Patrones Nacionales para Radiaciones Ionizantes
(Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología, R.D. 533/1996, B.O.E. nº 77)



RESULTADOS DE CALIBRACIONES, ENSAYOS O MEDIDAS

RESULTADOS OBTENIDOS

- 3.1 **Fecha de la calibración:** 16/04/2003
- 3.2 **Resultados:**
Concentración de actividad, referida al 16/04/03, correspondiente al ^{239}Pu de la muestra:
 $47,20 \pm 0,24$ (0,5 %) Bq g^{-1}
- 3.3 **Datos adicionales**
Volumen: 10 mL
Forma química: Nitrato de ^{239}Pu .

4. INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

4.1 **Términos de referencia**

La incertidumbre expresada es la incertidumbre global, I , que, según la Recomendación INC-1 (1980) del Bureau International des Poids et Mésures (BIPM) y las Recomendaciones I (CI.1981) y 1 (CI-1986) del Comité International des Poids et Mésures, se ha evaluado mediante la expresión:

$$I = k \sqrt{V_c}$$

donde:

V_c es la varianza combinada, obtenida por composición estadística de incertidumbres del tipo A y B.
 $k = 1$.

4.2 **Reproducibilidad**

La presente certificación no podrá ser reproducida parcialmente, salvo acuerdo previo por escrito del laboratorio emisor.

Figura A11.6. Hoja de certificación del patrón de ^{239}Pu (hoja 3 de 4).

REF.	I3/17/LMRI03RN026
ANEXO N°	1
HOJA 3 DE	3



MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA DE ESTADO DE POLÍTICA CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA
SECRETARÍA GENERAL DE POLÍTICA CIENTÍFICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS

LABORATORIO DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES
Laboratorio de Patrones Nacionales para Radiaciones Ionizantes
(Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología, R.D. 533/1996, B.O.E. n° 77)

RESULTADOS DE CALIBRACIONES, ENSAYOS O MEDIDAS

4.3 Responsabilidades

La presente certificación expresa fielmente los resultados obtenidos en el estudio pero el laboratorio emisor no se responsabiliza de los perjuicios que puedan derivarse de un uso inadecuado del material estudiado.

5. OBSERVACIONES

No proceden.

Vº Bº
El Director del Laboratorio de
Metrología de Radiaciones Ionizantes



Madrid, 28 de abril de 2003
El Responsable Técnico
de la Calibración o Ensayo

J.M. Los Arcos

M.T. Crespo

Figura A11.7. Hoja de certificación del patrón de ^{239}Pu (hoja 4 de 4).

REF.: I3/14/LMRI03RN022



MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA DE ESTADO DE POLÍTICA CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA
SECRETARÍA GENERAL DE POLÍTICA CIENTÍFICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS

**LA SECRETARÍA GENERAL DE RELACIONES EXTERNAS E INSTITUCIONALES DEL
CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS, MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS
(CIEMAT),**

CERTIFICA: Que en los Laboratorios de la Unidad de Metrología de Radiaciones Ionizantes de este Organismo se han realizado calibraciones, ensayos o medidas, con los resultados que se indican en los Anexos que se acompañan, según las normas que en los mismos se relacionan, correspondientes al material, equipo o componente que se especifica.

Este certificado se emite a petición del solicitante, con la finalidad que se indica y en uso de las facultades que confiere al Organismo su Ley fundacional, la vigente Ley 13/1986, de 14 de abril, de Fomento y Coordinación General de la Investigación Científica y Técnica, y el Real Decreto 533/1996 de 15 de marzo (BOE nº 77, de 29 de marzo), por el que se declara al Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes como Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología y depositario de los Patrones Nacionales de las unidades de Actividad, Exposición, Kerma y Dosis Absorbida, definidos por Orden de 11 de abril de 1996 (BOE nº 99, de 24 de abril), del Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente, actuando en consecuencia como laboratorio nacional de referencia en el campo de las radiaciones ionizantes.

Madrid, 9 de mayo de 2003
La Secretaría General de Relaciones
Externas e Institucionales

Lucila Izquierdo Rocha

SOLICITANTE: CIEMAT. Reelaboración Hidrometalúrgica y Residuos Radiactivos.

DOMICILIO: Avda. Complutense, 22. 28040 MADRID.

FINALIDAD CERTIFICADO: Muestra radiactiva.

MATERIAL, EQUIPO O COMPONENTE ESTUDIADO: Muestra radiactiva líquida de referencia de nitrato de ^{226}Ra , número de identificación MRC2003-012.

ESTE CERTIFICADO CONSTA DE 1 ANEXO, CUYAS PÁGINAS ESTÁN NUMERADAS DEL 1 AL 3.

Figura A11.8. Hoja de certificación del patrón de ^{226}Ra (hoja 1 de 4).

REF.	I3/14/LMRI03RN022
ANEXO Nº	1
HOJA	1 DE 3



MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA DE ESTADO DE POLÍTICA CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA
SECRETARÍA GENERAL DE POLÍTICA CIENTÍFICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS

LABORATORIO DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES
Laboratorio de Patrones Nacionales para Radiaciones Ionizantes
(Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología, R.D. 533/1996, B.O.E. nº 77)

RESULTADOS DE CALIBRACIONES, ENSAYOS O MEDIDAS



1. DATOS DE REFERENCIA

- 1.1 **Material o equipo sometido a estudio**
Muestra radiactiva líquida de referencia de nitrato de ^{226}Ra , número de identificación MRC2003-012.
- 1.2 **Solicitante**
CIEMAT. Reelaboración Hidrometalúrgica y Residuos Radiactivos.
- 1.3 **Tipo de estudio realizado**
Calibración en términos de la concentración de actividad correspondiente al ^{226}Ra de la muestra.
- 1.4 **Norma, procedimiento o guía seguidos**
Proceso de Calibración I-007 del Sistema de Calibración Industrial (SCI), para muestras radiactivas de referencia I-03-10 (de emisores α).
- 1.5 **Trazabilidad**
Los resultados de la presente certificación son directamente trazables al Patrón Nacional de Actividad, mantenido por la Unidad de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT según Orden de 11 de Abril de 1996 del Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente (B.O.E. nº 99 de 24 de Abril).

2. DATOS DEL LABORATORIO QUE HA EFECTUADO EL ESTUDIO

- 2.1 **Laboratorio**
Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes – Metrología de Radionucleidos.
- 2.2 **Personal técnico que ha intervenido y titulación**
M.T. Crespo Vázquez - Dr. Ciencias Químicas.
- 2.3 **Equipos utilizados y fecha de calibración (si procede)**
Cámara de ionización con reja, de geometría 2π y flujo de argón-metano, marca "NUMELEC", modelo UN-14B.

Figura A11.9. Hoja de certificación del patrón de ^{226}Ra (hoja 2 de 4).

REF.	13/14/LMRI03RN022
ANEXO Nº	1
HOJA	2 DE 3



MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA DE ESTADO DE POLÍTICA CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA
SECRETARÍA GENERAL DE POLÍTICA CIENTÍFICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS

LABORATORIO DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES
Laboratorio de Patrones Nacionales para Radiaciones Ionizantes
(Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología, R.D. 533/1996, B.O.E. nº 77)

RESULTADOS DE CALIBRACIONES, ENSAYOS O MEDIDAS



RESULTADOS OBTENIDOS

- 3.1 **Fecha de la calibración:** 13/02/2001
- 3.2 **Resultados:**
Concentración de actividad, referida al 13/02/01, correspondiente al ^{226}Ra de la muestra:
 $175,9 \pm 0,7$ (0,4 %) Bq g^{-1}
- 3.3 **Datos adicionales**
Volumen: 5 mL
Forma química: Nitrato de ^{226}Ra .

4. INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

4.1 **Términos de referencia**

La incertidumbre expresada es la incertidumbre global, I , que, según la Recomendación INC-1 (1980) del Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) y las Recomendaciones I (CI.1981) y 1 (CI-1986) del Comité International des Poids et Mesures, se ha evaluado mediante la expresión:

$$I = k \sqrt{V_c}$$

donde:

V_c es la varianza combinada, obtenida por composición estadística de incertidumbres del tipo A y B.
 $k = 1$.

4.2 **Reproducibilidad**

La presente certificación no podrá ser reproducida parcialmente, salvo acuerdo previo por escrito del laboratorio emisor.

[Firma manuscrita]

[Firma manuscrita]

Figura A11.10. Hoja de certificación del patrón de ^{226}Ra (hoja 3 de 4).

REF. I3/14/LMRI03RN022
ANEXO N° 1
HOJA 3 DE 3



MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA DE ESTADO DE POLÍTICA CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA
SECRETARÍA GENERAL DE POLÍTICA CIENTÍFICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS

LABORATORIO DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES
Laboratorio de Patrones Nacionales para Radiaciones Ionizantes
(Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología, R.D. 533/1996, B.O.E. n° 77)

RESULTADOS DE CALIBRACIONES, ENSAYOS O MEDIDAS

4.3 Responsabilidades

La presente certificación expresa fielmente los resultados obtenidos en el estudio pero el laboratorio emisor no se responsabiliza de los perjuicios que puedan derivarse de un uso inadecuado del material estudiado.

5. OBSERVACIONES

No proceden.

Vº Bº
El Director del Laboratorio de
Metrología de Radiaciones Ionizantes



Madrid, 28 de abril de 2003
Responsable Técnico
de la Calibración o Ensayo

J.M. Los Arcos

M.T. Crespo

Figura A11.11. Hoja de certificación del patrón de ^{226}Ra (hoja 4 de 4).

REF.: I3/14/LMRI03RN021



MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA DE ESTADO DE POLÍTICA CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA
SECRETARÍA GENERAL DE POLÍTICA CIENTÍFICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS

LA SECRETARÍA GENERAL DE RELACIONES EXTERNAS E INSTITUCIONALES DEL CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS, MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS (CIEMAT),

CERTIFICA: Que en los Laboratorios de la Unidad de Metrología de Radiaciones Ionizantes de este Organismo se han realizado calibraciones, ensayos o medidas, con los resultados que se indican en los Anexos que se acompañan, según las normas que en los mismos se relacionan, correspondientes al material, equipo o componente que se especifica.

Este certificado se emite a petición del solicitante, con la finalidad que se indica y en uso de las facultades que confiere al Organismo su Ley fundacional, la vigente Ley 13/1986, de 14 de abril, de Fomento y Coordinación General de la Investigación Científica y Técnica, y el Real Decreto 533/1996 de 15 de marzo (BOE nº 77, de 29 de marzo), por el que se declara al Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes como Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología y depositario de los Patrones Nacionales de las unidades de Actividad, Exposición, Kerma y Dosis Absorbida, definidos por Orden de 11 de abril de 1996 (BOE nº 99, de 24 de abril), del Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente, actuando en consecuencia como laboratorio nacional de referencia en el campo de las radiaciones ionizantes.

Madrid, 9 de mayo de 2003
La Secretario General de Relaciones
Externas e Institucionales

Lucila Izquierdo Rocha

SOLICITANTE: CIEMAT. Reelaboración Hidrometalúrgica y Residuos Radiactivos.

DOMICILIO: Avda. Complutense, 22. 28040 MADRID.

FINALIDAD CERTIFICADO: Muestra radiactiva.

MATERIAL, EQUIPO O COMPONENTE ESTUDIADO: Muestra radiactiva líquida de referencia de nitrato de ^{230}Th , número de identificación MRC2003-011.

ESTE CERTIFICADO CONSTA DE 1 ANEXO, CUYAS PÁGINAS ESTÁN NUMERADAS DEL 1 AL 3.

Figura A11.12. Hoja de certificación del patrón de ^{230}Th (hoja 1 de 4).

REF. I3/14/LMRI03RN021
ANEXO N° 1
HOJA 1 DE 3



MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA DE ESTADO DE POLÍTICA CIENTÍFICA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA GENERAL DE POLÍTICA CIENTÍFICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS

UNIDAD DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES
Laboratorio de Patrones Nacionales para Radiaciones Ionizantes
(Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología, R.D. 533/1996, B.O.E. n° 77)

RESULTADOS DE CALIBRACIONES, ENSAYOS O MEDIDAS



M.T. Crespo

M.T. Crespo

DATOS DE REFERENCIA

Material o equipo sometido a estudio

Muestra radiactiva líquida de referencia de nitrato de ^{230}Th , número de identificación MRC2003-011.

1.2 Solicitante

CIEMAT. Reelaboración Hidrometalúrgica y Residuos Radiactivos.

1.3 Tipo de estudio realizado

Calibración en términos de la concentración de actividad correspondiente al ^{230}Th de la muestra.

1.4 Norma, procedimiento o guía seguidos

Proceso de Calibración I-007 del Sistema de Calibración Industrial (SCI), para muestras radiactivas de referencia I-03-10 (de emisores α).

1.5 Trazabilidad

Los resultados de la presente certificación son directamente trazables al Patrón Nacional de Actividad, mantenido por la Unidad de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT según Orden de 11 de Abril de 1996 del Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente (B.O.E. n° 99 de 24 de Abril).

2. DATOS DEL LABORATORIO QUE HA EFECTUADO EL ESTUDIO

2.1 Laboratorio

Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes – Metrología de Radionucleidos.

2.2 Personal técnico que ha intervenido y titulación

M.T. Crespo Vázquez - Dr. Ciencias Químicas.

2.3 Equipos utilizados y fecha de calibración (si procede)

Cámara de ionización con reja, de geometría 2π y flujo de argón-metano, marca "NUMELEC", modelo UN-14B.

Figura A11.13. Hoja de certificación del patrón de ^{230}Th (hoja 2 de 4).

REF.	13/14/LMRI03RN021
ANEXO Nº	1
HOJA	2 DE 3



MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA DE ESTADO DE POLÍTICA CIENTÍFICA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA GENERAL DE POLÍTICA CIENTÍFICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS

UNIDAD DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES
Laboratorio de Patrones Nacionales para Radiaciones Ionizantes
Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología, R.D. 533/1996, B.O.E. n° 77)



RESULTADOS DE CALIBRACIONES, ENSAYOS O MEDIDAS

RESULTADOS OBTENIDOS

- 3.1 **Fecha de la calibración:** 17/07/2000
- 3.2 **Resultados:**
Concentración de actividad, referida al 17/07/00, correspondiente al ^{230}Th de la muestra:
 $16,33 \pm 0,24$ (1,5 %) Bq g^{-1}
- 3.3 **Datos adicionales**
Volumen: 40 mL
Forma química: Nitrato de ^{230}Th .

4. INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

4.1 Términos de referencia

La incertidumbre expresada es la incertidumbre global, I , que, según la Recomendación INC-1 (1980) del Bureau International des Poids et Mésures (BIPM) y las Recomendaciones I (CI.1981) y I (CI.1986) del Comité International des Poids et Mésures, se ha evaluado mediante la expresión:

$$I = k \sqrt{V_c}$$

donde:

V_c es la varianza combinada, obtenida por composición estadística de incertidumbres del tipo A y B.
 $k = 1$.

4.2 Reproducibilidad

La presente certificación no podrá ser reproducida parcialmente, salvo acuerdo previo por escrito del laboratorio emisor.

Figura A11.14. Hoja de certificación del patrón de ^{230}Th (hoja 3 de 4).

REF.	I3/14/LMRI03RN021
ANEXO Nº	1
HOJA 3 DE	3



MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA DE ESTADO DE POLÍTICA CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA
SECRETARÍA GENERAL DE POLÍTICA CIENTÍFICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS

LABORATORIO DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES
Laboratorio de Patrones Nacionales para Radiaciones Ionizantes
(Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología, R.D. 533/1996, B.O.E. nº 77)

RESULTADOS DE CALIBRACIONES, ENSAYOS O MEDIDAS

4.3 Responsabilidades

La presente certificación expresa fielmente los resultados obtenidos en el estudio pero el laboratorio emisor no se responsabiliza de los perjuicios que puedan derivarse de un uso inadecuado del material estudiado.

5. OBSERVACIONES

No proceden.

Vº Bº
El Director del Laboratorio de
Metrología de Radiaciones Ionizantes



Madrid, 28 de abril de 2003

El Responsable Técnico
de la Calibración o Ensayo

J.M. Los Arcos

M.T. Crespo

Figura A11.15. Hoja de certificación del patrón de ^{230}Th (hoja 4 de 4).

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR

De División de Química y MEDIO AMBIENTE a División de COMBUSTIBLES IRRADIADOS Y TRATAMIENTO DE RESIDUOS
 Sección Q.ª **Análisis ESPECTROSCOPIA** Sección Combustibles Irradiados

S/hoja n.º
 N/hoja n.º 3

RESULTADOS

Su referen.º	Ref.º D. Q.	Isotopo	At %						Envío
U-85,0%	G-3399	U-234	0,646	±	0,002				TOTAL
		U-235	85,13	±	0,03				
		U-236	0,371	±	0,003				
		U-238	13,85	±	0,03				
OBSERVACIONES: Vº Bº EL JEFE DE LA DIVISION EL JEFE DE LA SECCION Fecha 31-3-80									
U-50,0%	G-3396	U-234	0,525	±	0,003				TOTAL
		U-235	49,68	±	0,03				
		U-236	0,079	±	0,002				
		U-238	49,71	±	0,01				
U-75,0%	G-3397	U-234	0,596	±	0,001				TOTAL
		U-235	75,34	±	0,02				
		U-236	0,251	±	0,002				
		U-238	23,82	±	0,03				
U-80,0%	G-3398	U-234	0,660	±	0,005				TOTAL
		U-235	80,28	±	0,07				
		U-236	0,247	±	0,004				
		U-238	18,81	±	0,09				
OBSERVACIONES:									
									Fecha 31-3-80

Figura A11.16. Hoja de certificación del patrón de uranio.