

Optimización de un procedimiento general para la determinación de isótopos de torio en muestras ambientales e industriales

i+d

Colección Documentos I+D 24.2018

Optimización de un procedimiento general para la determinación de isótopos de torio en muestras ambientales e industriales

Optimización de un procedimiento general para la determinación de isótopos de torio en muestras ambientales e industriales

Periodo: 15/11/2012 – 15/05/2016

Autores: Universidad de Salamanca (USAL): Juan Carlos Lozano (coordinador general del proyecto y del subproyecto C) y Begoña Quintana.

Universidad del País Vasco (UPV/EHU): Margarita Herranz (coordinadora subproyecto A), Fernando Legarda, Raquel Idoeta y Aarón Párraga.

Universidad de Sevilla (US): Rafael García Tenorio (coordinador subproyecto D), Jose Galván, Guillermo Manjón y Juan Mantero.

Universidad de Huelva (UHU): Juan Pedro Bolívar (coordinador subproyecto B), Fernando Mosqueda, Manuel Gázquez y Silvia Pérez.

Coordinación CSN: Beatriz Robles

Colección: Documentos I+D
Referencia: DID-24.18

Copyright 2018, Consejo de Seguridad Nuclear
Edita y distribuye:
Consejo de Seguridad Nuclear
C/ Justo Dorado, 11. 28040 Madrid. España
www.csn.es
peticiones@csn.es
Maquetación: .

Depósito legal: M-37837-2018

SUMARIO

Resumen	9
I. INTRODUCCIÓN	11
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivo 1. Selección del método de aislamiento de torio	18
2.2. Objetivo 2. Selección del método de disolución del torio.....	19
2.3. Objetivo 3. Preparación de la muestra para su recuento	20
2.4. Objetivo 4. Propuesta de un procedimiento para determinación de isótopos de torio. Obtención de resultados.....	21
2.5. Objetivos suplementarios	22
3. METODOLOGÍA	23
3.1. Ataque de las muestras.....	24
3.1.1. Muestras acuosas.....	24
3.1.2. Ataque “disolución total” de muestras sólidas	24
3.1.3. Ataque parcial de muestras sólidas (lixiviación ácida).....	25
3.2. Aislamiento de torio.....	25
3.3. Preparación para el recuento.....	26
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1. Objetivo 1. Estudio de las alternativas para el aislamiento de torio.....	28
4.2. Objetivo 2. Estudio de alternativas para el ataque de la muestra	34
4.2.1. Ataque con destrucción total de la muestra	34
4.2.2. Ampliación del objetivo 2: lixiviación con $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ vs agua regia	43
4.3. Objetivo 3. Estudio de la preparación para el recuento	47
4.3.1. Análisis de pérdidas de rendimiento e interferencias.....	47
4.3.2. Adaptación de la disolución procedente del aislamiento a la etapa de recuento.....	51
4.4. Objetivo 4. Propuesta de un procedimiento general.....	56
4.4.1. Comparación de los procedimientos en términos económicos	56
4.4.2. Procedimiento recomendado.....	59
4.4.3. Metodología de cálculo de incertidumbres y límite de detección	64
5. CONCLUSIONES	67
6. BIBLIOGRAFÍA	69
ANEXO	73

Resumen

Cuando se incorpora un nuevo procedimiento radioquímico en un laboratorio siempre se busca que ese procedimiento resulte robusto, fiable y versátil, y a ser posible sencillo y operativamente económico. Sin embargo, esas cualidades no son fáciles de evaluar inicialmente. Además, sin una experiencia previa ni siquiera se está en disposición de augurar que el método proporcione resultados satisfactorios. En consonancia con estas circunstancias, es frecuente observar en muchos laboratorios que la determinación de los isótopos naturales de torio de vida más larga (^{232}Th , ^{230}Th y ^{228}Th) en muestras de origen ambiental o industrial, por varios motivos, produce resultados que no siempre alcanzan los grados de satisfacción perseguidos.

Las dificultades que presenta la determinación del torio y sus isótopos se puso de manifiesto en la reunión anual de laboratorios de medidas de radiactividad celebrada en el CSN (año 2011), que fue el germen de la propuesta del presente proyecto. La conclusión que se obtuvo respecto a esta problemática es que las importantes discrepancias observadas en los resultados remitidos por los diferentes laboratorios para el contenido de los isótopos de torio en las muestras de intercomparación, eran probablemente un reflejo directo de las deficiencias intrínsecas de los procedimientos de determinación empleados.

El recuento de la radiación alfa emitida por los isótopos de torio de una muestra exige de un procesado químico para obtener un depósito (fuente) conteniendo los isótopos de torio que sea suficientemente delgado para evitar la autoabsorción de las radiaciones alfa. Sin embargo, el torio es un elemento particularmente sensible a los efectos de matriz que se producen, por lo general, en las primeras etapas del tratamiento de las muestras con las que se pretende obtener la disolución del torio de la muestra y el equilibrado químico de sus isótopos, pero estos efectos se pueden transmitir como una dificultad añadida al resto de las etapas que componen el procedimiento radioquímico completo. Además, es habitual que la diversidad de muestras a procesar conlleve disponer de varios procedimientos ajustados específicamente a sus características, imponiendo una complicación añadida sobre el sistema de garantía de la calidad que lo hace más difícil de implementar y sostener, especialmente en el caso de laboratorios pequeños.

En el presente proyecto se realiza un estudio para la optimización y proposición de un método para la determinación de los isótopos de torio y sus relaciones isotópicas en muestras de origen ambiental e industrial, o en su defecto conocer de antemano las limitaciones que imponen los procedimientos seguidos en cada etapa del proceso radioanalítico.

Se busca conocer y resolver estas situaciones mediante la aplicación de procedimientos radioquímicos simples y, a la vez, lo más generales posible, adaptados a los diferentes tipos de muestra y adecuados a la técnica más generalizada en los laboratorios radioquímicos, como es la espectrometría alfa, pero también tratando de facilitar el camino hacia técnicas no radiométricas en auge como es la técnica combinada de plasma acoplado inductivamente a un espectrómetro de masas (ICP-MS).

1. Introducción

Después de algunas décadas en las que el interés por la radiactividad se centraba mayoritariamente en la que tenía origen antropogénico, fundamentalmente motivado por el impacto de los ensayos nucleares, de los incidentes/accidentes en las instalaciones nucleares, como el accidente nuclear de Chernobyl, y de la gestión de residuos nucleares y radiactivos, hay un resurgimiento progresivo en el interés por conocer la presencia de los radionucleidos naturales. La motivación general se concreta en diversas disciplinas del campo científico, donde el estudio de estos radionucleidos aporta información geocronológica, paleoclimática, arqueológica y meteorológica, entre otras. Los isótopos de torio, aisladamente o en conjunción con sus radionucleidos hijos, o con sus precursores, son un ejemplo de esta utilidad como marcadores temporales, geológicos o biológicos.

Una motivación más directa está relacionada con la protección radiológica en sus diferentes facetas: modelización dosimétrica y de transferencia en el ecosistema; impacto radiológico o industrias NORM..., ya que el ^{230}Th y el ^{232}Th son de los radionucleidos naturales con mayor factor de conversión de dosis, ya sea por ingestión o inhalación.

En un sentido más normativo, la Directiva 2013/59/EURATOM del Consejo de 5 de diciembre de 2013, por la que se establecen normas de seguridad básicas para la protección contra los peligros derivados de la exposición a radiaciones ionizantes, recoge la problemática asociada con la radiación natural al igual que hacía la derogada Directiva 96/29/EURATOM, aunque ahora determina que de manera general la protección contra las fuentes de radiación naturales debe integrarse en los requisitos globales definidos en la propia Directiva.

Recogiendo el espíritu y la norma establecidos en la Directiva 96/29/EURATOM, en España el Título VII del Reglamento de Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes, RPSRI (BOE 178, 2001; BOE 279, 2010), específicamente trata lo relativo a la radiación natural, a la que se une la Orden IET/1946/2013, de 17 de octubre, por la que se regula la gestión de los residuos generados en las actividades que utilizan materiales que contienen radionucleidos naturales. En todo caso, el Consejo de Seguridad Nuclear, CSN, establece criterios radiológicos referidos, entre otros, a los lugares de trabajo y tareas realizadas en cualquier ámbito en el que se desarrollen actividades afectadas por dicho Título VII del RPSRI, las medidas de control radiológico aplicables a los trabajadores de estos lugares y actividades, y los valores de exención/desclasificación de residuos que contengan fuentes naturales de radiación.

En cualquiera de los contextos descritos, definitivamente, es necesario disponer de procedimientos que permitan determinar los radionucleidos naturales en muy diferentes tipos de muestra, y con muy variados niveles de presencia impuestos por los objetivos marcados en cada ámbito.

Los isótopos de torio de larga vida (^{228}Th , ^{230}Th y ^{232}Th) forman parte de los radionucleidos que además de ser útiles como trazadores de procesos naturales, y,

por tanto, interesantes en diversas disciplinas científicas, también están explícitamente contenidos en los reglamentos anteriores.

La determinación de estos isótopos exige el desarrollo de los métodos y las técnicas con la suficiente sensibilidad y fiabilidad para alcanzar el conocimiento de su presencia en tan variado abanico de muestras.

El ^{232}Th es el menos exigente de los tres isótopos naturales, por ser el que se presenta con mayores concentraciones en masa ($t_{1/2} = 14.1 \cdot 10^9$ años). El ^{232}Th es uno de los radionucleidos naturales con mayor abundancia en la corteza terrestre, y es el que prácticamente define la cantidad de torio debido a su baja actividad específica (actividad por unidad de masa del radionucleido especificado). Con ello, dispondríamos de más técnicas aptas para determinarlo. Técnicas basadas en su concentración en masa (ICP-OES, espectrofotometría, absorción atómica), aquellas que se basan en medir/contar átomos (espectrometría de masas combinada) o las radiométricas (espectrometría alfa y espectrometría gamma) son ejemplos suficientes para ilustrar sus requerimientos técnicos. El ^{230}Th , con su periodo de semidesintegración de $7.7 \cdot 10^4$ años, es ya más crítico. Salvo que se encuentre en niveles suficientemente elevados, las técnicas basadas en su concentración en masa no tienen gran aplicación. Sí la tienen las técnicas combinadas con espectrometría de masas, aunque excepto en sistemas muy sofisticados y económicamente costosos como por ejemplo espectrometría de masas de ionización térmica o acelerador combinado con espectrometría de masas, las posibilidades de su determinación en los mejores casos son parejas o aún peores a las obtenidas mediante la espectrometría alfa con semiconductores de silicio. En una posición más extrema se encuentra el tercer isótopo natural ^{228}Th , con una semivida de 1.9 años. En este caso, prácticamente son las técnicas radiométricas las que ofrecen los mejores límites de detección.

En común, teniendo en cuenta que se trata en los tres casos de emisores de radiación alfa, la técnica con altas posibilidades y más generalmente empleada es la espectrometría alfa con detectores de semiconductor de silicio, normalmente ofreciendo los mejores niveles de sensibilidad. Sin embargo, comparada con la otra técnica radiométrica más frecuente en los laboratorios radioanalíticos como es la espectrometría gamma, en su desfavor está el requerir todo un proceso radioquímico que puede resultar complejo y relativamente largo en el tiempo. Convencionalmente, dicho proceso consta de cuatro etapas diferenciadas, posteriores a un primer tratamiento físico de la muestra para la obtención de alícuotas representativas:

- 1) Ataque de la muestra para llevar el torio a una disolución líquida (ATAQUE).
- 2) Separación o aislamiento del torio en disolución de posibles interferencias químicas y radioquímicas (AISLAMIENTO).
- 3) Preparación de la fuente radiométrica de características adecuadas para medir sus emisiones alfa (PREPARACION PARA EL RECUENTO).
- 4) Recuento en un sistema de espectrometría alfa con detector de silicio u otro equivalente (RECUENTO) y obtención de resultados.

Habiéndose señalado la cada vez mayor importancia que va adquiriendo una técnica no radiométrica como es ICP-MS por su rapidez en la determinación de los isótopos de torio (^{232}Th y con mayor dificultad ^{230}Th), cabe destacar que adolece del mismo hándicap que la espectrometría alfa en cuanto a que también requiere de un procesado químico de la muestra previo al recuento para eliminar interferencias.

Con todo ello, el proyecto se ha centrado fundamentalmente en el uso de la técnica de espectrometría alfa con detectores de semiconductor de silicio tipo PIPS. Además de ser una técnica que en el caso del torio alcanza límites de detección en unidades de actividad similares para los tres isótopos de torio naturales, es también la que está más extendida entre los laboratorios de medida de la radiactividad, justamente uno de los ámbitos a los que se ha dirigido este proyecto.

Establecida la técnica de recuento, ésta impone restricciones a las etapas previas de manejo y tratamiento de las muestras. Como se ha indicado ya, la medida de las partículas alfa con la suficiente resolución para poder distinguir las emisiones que proceden por separado de los diferentes isótopos de torio exige la preparación de fuentes de medida muy delgadas para evitar el solapamiento de sus respectivas emisiones en el espectro. Por tanto, las fracciones finales desde las que se acomete la preparación de la fuente deben estar exentas de compuestos químicos que engrosen el depósito.

Por otra parte, en la misma fuente deben estar ausentes otros emisores de partículas alfa que por la proximidad de sus energías con las de los isótopos de torio puedan enmascarar las señales que éstos producen. En definitiva, esta fracción última del proceso radioquímico “solo” debe contener torio. Esta condición se consigue mediante el tratamiento radioquímico específico que consiga eliminar todos los componentes indeseables que en origen forman parte de la muestra. Pero además de la especificidad, el tratamiento escogido debe mantener al máximo los contenidos originales del torio de la muestra (elevados rendimientos de recuperación) y no haberlos alterado desde el punto de vista de las relaciones isotópicas que presenta la muestra. Aunque la necesidad de altas recuperaciones de torio no es del todo imperiosa al utilizarse habitualmente un trazador con el que se determina el rendimiento total del proceso seguido, se debe tener en cuenta que típicamente el recuento mediante espectrometría alfa con detectores de semiconductor reduce la eficiencia de recuento de partículas por la necesidad de separar fuente y detector (obteniendo mejor resolución con mayor distancia y, según se aplique, evitando la contaminación del detector por núcleos de retroceso) y por los tamaños relativos de estos componentes. Considérese que, tratándose de una técnica de recuento, bajo la perspectiva de tratar muestras de baja actividad, la pérdida de analito junto con bajas eficiencias (20-30%), determina aumentos considerables del tiempo de medida para obtener las incertidumbres deseadas.

La elección o el diseño del método radioquímico adecuado es, en consecuencia, muy relevante en cuanto a su especificidad, su eficiencia y su compatibilidad con

la etapa de preparación de la fuente para el recuento. Tal etapa se concibe ligada a otra fase fundamental del proceso radioanalítico: obtener una disolución del torio que represente fielmente a la muestra original. En este punto tenemos que tener presente la enorme diversidad de muestras potencialmente interesantes, que por categorías se pueden clasificar como muestras líquidas acuosas, líquidas orgánicas o mixtas, sólidas inorgánicas, sólidas orgánicas, en todos los casos homogéneas o no homogéneas, etc. Este tratamiento compuesto de procesos físicos (homogeneización y selección de alícuotas) y químicos, encaminados todos ellos a obtener la disolución del torio de la muestra, es determinante para la conclusión exitosa del procedimiento radioanalítico completo.

Normalmente, en un laboratorio se implementará el procedimiento radioquímico que definitivamente haya encontrado los mejores resultados sobre los objetivos que son de aplicación común como el rendimiento, la resolución de los espectros, etc. Precisamente este es uno de los aspectos que dieron origen al proyecto. En la Reunión de Calidad de 2011 coordinada por el Consejo de Seguridad Nuclear se llegó a una conclusión general de que la determinación de torio en muestras naturales o industriales no reforzadas presentaba ciertas dificultades traducidas en resultados poco satisfactorios, especialmente con muestras sólidas.

A partir de esta conclusión, la revisión de los resultados reportados en más ejercicios de intercomparación tanto nacionales como internacionales mostró deficiencias en el mismo sentido en el conjunto de la participación en esos ejercicios.

La motivación de este estudio está servida, por tanto: valorar diversos métodos extendidos entre los laboratorios, tanto nacionales como internacionales, para la determinación isotópica de torio para desde ahí lograr un procedimiento completo y de aplicación lo más general posible, comprendiendo en esa generalidad la utilidad para la gama más amplia posible de muestras, tanto de origen ambiental como industrial. En la valoración de las alternativas se incluye el estudio pormenorizado de los resultados en función de la tipología de muestras, pero también consideraciones como la operatividad, el coste económico o en tiempo, o la facilidad de implementación.

2. Objetivos

El objetivo global del proyecto es el estudio de diversos procedimientos para la determinación isotópica de torio mediante espectrometría alfa, que sean potencialmente aplicables a una amplia diversidad de muestras de origen ambiental e industrial, para conocer su verdadero alcance y limitaciones. Desde ahí se pretende lograr una propuesta de un método radioquímico completo de fácil implementación, robusto y versátil.

La propuesta de método completo es el resultado de contrastar todas las alternativas estudiadas sobre las cuatro etapas principales que conciernen por separado a:

- **ATAQUE.** Conseguir la disolución del torio de la muestra.
- **AISLAMIENTO.** Conseguir el aislamiento químico del torio de interferencias.
- **PREPARACIÓN DE LA FUENTE.** Adaptar la muestra para su recuento.
- **RECuento.** La medida propiamente dicha con la técnica instrumental escogida y, finalmente, el análisis e información de los resultados.

También es el resultado de contrastar la aplicación de los métodos parciales a un catálogo de muestras amplio y dispar con el objetivo de observar las deficiencias que en las alternativas de cada etapa están influenciadas por el tipo de muestra.

Los objetivos parciales del proyecto se han asociado a cada una de las fases de desarrollo del procedimiento general, coincidentes en sí con las etapas radioquímicas que lo conforman.

2.1. OBJETIVO 1. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE AISLAMIENTO DE TORIO

Este objetivo se ha marcado sobre la posibilidad de encontrar un método robusto para lograr el aislamiento de torio de interferencias químicas y radioquímicas. La robustez radica en que sea de elevado rango de aplicación, reproducible, sencillo y fácil de implementar. Su resultado debe ser compatible con los métodos que se proponen aquí para la medida final de los isótopos de torio, principalmente mediante espectrometría alfa con detectores de semiconductor, pero también mediante ICP-MS. Es decir, la disolución resultante de este método de aislamiento debe permitir la obtención de fuentes de medida de características aptas para la espectrometría alfa y también el que puedan ser inyectadas al plasma de un equipo ICP-MS.

Por otra parte, el método de aislamiento debe ser compatible con la etapa previa de ataque de la muestra, aspecto que no tiene por qué ser trivial.

La elección de un método de trabajo común para la etapa de aislamiento de torio facilita la obtención de conclusiones desde las diversas propuestas que constituyen las etapas a las que se acopla, evitándose en gran medida introducir nuevos factores en la evaluación de éstas últimas.

Para que las conclusiones sobre esta etapa de aislamiento, precisamente, no dependan de cómo se realiza la etapa previa de ataque de la muestra, el estudio de las diferentes alternativas se realiza sobre disoluciones idénticas obtenidas desde diversas muestras. Las muestras sobre las que se ha trabajado en esta etapa son: disoluciones acuosas de referencia con contenidos en ^{230}Th y ^{232}Th , agua subterránea de elevado contenido salino, lixiviado ácido de fosfato roca, lixiviado ácido de fangos de depuradora, lixiviado ácido de sedimentos, lixiviado ácido de ilmenita y blanco de agua desionizada.

Por razones similares a las expuestas en el anterior párrafo, las fuentes de medida se preparan bajo un único método de electrodeposición.

Las cuatro alternativas para la etapa de aislamiento de torio son:

- Método basado en **extracción líquido-líquido con tributil fosfato (TBP)**, seguido por la purificación de torio mediante **resinas de intercambio aniónico** fuertemente básico (acrónimo del método: **TBP**).
- Método basado en el uso de **resinas de intercambio aniónico**, fuertemente básicas (acrónimo del método: **II**).
- Método basado en el uso de resinas de **extracción cromatográfica TEVA** en condiciones de flujo forzado (acrónimo del método: **TEVA**).
- Método basado en el uso de resinas de **extracción cromatográfica UTEVA** con caudales determinados por gravedad (acrónimo del método: **UTEVA**).

2.2. OBJETIVO 2. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE DISOLUCIÓN DEL TORIO

El segundo objetivo consiste en lograr, actuando sobre diferentes tipos de muestra, la disolución total del torio que ésta contiene. La forma más práctica de conseguirlo es mediante un ataque de la muestra que llegue a disolverla completamente, aunque también se hará la evaluación de un método de disolución parcial de la muestra manteniéndose la pretensión de lograr que todo el torio que contiene pase a estar solubilizado.

De nuevo se actúa estudiando cuatro alternativas para el ataque de la muestra:

- Método de ataque ácido a presión atmosférica (DAPA).
- Método de pirofusión (PIRO).
- Método de ataque ácido a alta presión basado en el uso de microondas (DAMO).
- Método de ataque ácido a alta presión basado en el uso de horno convencional (DAHC).

Las alternativas se aplican a diferentes muestras solamente tratadas mecánicamente para su homogeneización y selección de tamaño de partícula. Las muestras con las que se ha trabajado en este objetivo son: escorias de minería de uranio, ilmenita, suelo, fango de potabilizadora, ceniza vegetal y tionite.

La pretensión es la de valorar en qué medida cada una de las técnicas de ataque son adecuadas para con cada tipo de matriz. En esta valoración se considerarán además del logro de la disolución de torio representativa de la muestra y equilibrada isotópicamente, nuevamente otros factores como la rapidez, sencillez (recursos requeridos) y fiabilidad de cada método.

El resultado de cada uno de los métodos debe ser compatible con el tratamiento seleccionado en el objetivo primero, esto es, con el método/s propuesto para el aislamiento de torio.

Una valoración adicional de este segundo objetivo, no contemplada originalmente en el proyecto, es la de comparar resultados de disolución total de la muestra con tratamientos parciales (lixiviación ácida). Descritas ya las alternativas para lograr la disolución total de la muestra, el método de lixiviación estudiado y aplicado a las mismas muestras es el estándar EPA 3050B en sus dos versiones: una, que emplea mezcla $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, y la otra, en la que se usa agua regia como mezcla ácida.

2.3. OBJETIVO 3. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA SU RECuento

Aquí se plantea la adaptación de la disolución resultante de uno de los métodos de aislamiento de torio (particularmente el que se considera método de trabajo común) a los requerimientos de las técnicas de recuento más habituales hoy día y seleccionadas en el proyecto, que son, por un lado, la espectrometría alfa con detectores de semiconductor de silicio (EA-PIPS), y por otro, la técnica combinada de plasma acoplado inductivamente a un espectrómetro de masas (ICP-MS).

La disolución resultante de la etapa de aislamiento es también el resultado de haber sometido cada muestra a los correspondientes ataques previos para la disolución del torio, introduciéndose en el proceso agentes químicos propios de cada matriz tratada, pero también los que son inherentes al método de ataque de la muestra.

La limpieza obtenida sobre la fracción de torio es determinante para el éxito de la preparación de la muestra para su recuento, según determinan las dos técnicas EA-PIPS e ICP-MS. En ambos casos, la presencia de ciertos metales podría dificultar su recuento. En lo que respecta a la EA-PIPS, por un lado, estas interferencias podrían engrosar el depósito de lo que sería la fuente espectrométrica alfa redundando en un empeoramiento de la resolución o, en un caso más grave, disminuyendo la eficiencia por absorción de las partículas; también podrían reducir la eficiencia de la deposición del torio si actúan como iones competitivos o enmascarantes. La dificultad que conllevan para ICP-MS radica en inducir deterioro en el flujo total de iones al cuadrupolo o la formación de conglomerados con masas próximas a las de los iones de torio.

Los procedimientos ensayados para la preparación de fuentes de calidad espectrométrica (EA-PIPS) han sido la **electrodeposición** sobre planchetas de acero

inoxidable, representando quizás el más extendido de los métodos empleados, y la **microcoprecipitación** con fluoruros de lantánidos: Ce(III) y Nd(III). Para ICP-MS se busca una disolución exenta de ácidos no compatibles con las columnas, destacándose especialmente la ausencia de HF si no se requiere más limpieza o algún paso de preconcentración.

De nuevo las muestras con las que se ha ensayado corresponden a: escoria de minería de uranio, ilmenita, suelo, fango de potabilizadora, ceniza vegetal y tionite.

Para llevar adelante un control de los efectos de limpieza se realizan análisis químicos de las muestras, de las disoluciones resultantes del ataque, y una evaluación de la concentración final de los metales en la fracción de torio procedente de la etapa de aislamiento. Se busca el poder interpretar los resultados de la etapa de preparación para el recuento en función de la presencia o no de esos elementos, así como evaluar la capacidad de limpieza de cada uno de los métodos de aislamiento.

2.4. OBJETIVO 4. PROPUESTA DE UN PROCEDIMIENTO PARA DETERMINACIÓN DE ISÓTOPOS DE TORIO. OBTENCIÓN DE RESULTADOS

El cuarto objetivo consiste en proponer un método radioanalítico completo para la determinación de los isótopos de torio en muestras de características variadas, tanto líquidas como sólidas, de origen ambiental o de origen industrial. El método propuesto resultará de evaluar en conjunto los resultados obtenidos al desarrollar los tres objetivos previos.

El cuarto objetivo, que básicamente coincide con el objetivo global del proyecto realizado, finaliza proporcionando soluciones operativas radioanalíticas, pero también recomendando la metodología de obtención de resultados del análisis, lo que en términos de calidad supone tanto calcular las incertidumbres de esos resultados como estimar el límite de detección en cada determinación.

Así mismo, el compromiso de evaluar otros parámetros referidos más a la economía del proceso, en tiempos de operario, en costes o en necesidad de recursos, y otros factores más subjetivos como la sencillez y facilidad de implementación, entre otros, forma parte de la conclusión del estudio aquí realizado.

Algunas de las muestras escogidas para este estudio han sido seleccionadas precisamente atendiendo a características como su baja actividad, su carácter refractario, contenido orgánico, etc. En consecuencia, se ha introducido deliberadamente un reto para los procedimientos ensayados cuando la medida se realiza mediante espectrometría alfa. En el estudio siempre ha estado muy presente la variedad de muestras acorde con la posible procedencia industrial o ambiental que refleja el título del proyecto, y con ello muy diferentes niveles de concentración de actividad para los isótopos naturales de torio.

La planificación de las actividades se ha estructurado sobre el esquema definido por los cuatro objetivos descritos, sobre los que se han concentrado las distintas tareas asignadas a los cuatro grupos de investigación participantes en el proyecto.

2.5. OBJETIVOS SUPLEMENTARIOS

Adicionalmente a los objetivos descritos en los apartados precedentes, se han propuesto como tentativa una serie de tareas encaminadas a dilucidar a través del conocimiento de ciertos parámetros químicos si éstos sirven como indicadores de la eficacia de las etapas que constituyen el procedimiento radioquímico. Con este fin se han realizado análisis químicos de un conjunto de metales mayoritarios y de nivel traza en diversas etapas del procedimiento. Los resultados de estos análisis se integran en la discusión de los resultados correspondientes a los distintos objetivos del trabajo, fundamentalmente en el Objetivo 3 que aborda el problema de la preparación de las fuentes para la medida por espectrometría alfa, siendo la electrodeposición una técnica que presumiblemente puede ser muy dependiente de la presencia de estos metales.

3. Metodología

A continuación, se describen de manera muy sucinta las alternativas correspondientes a cada etapa del procedimiento radioquímico. En la descripción se sigue el orden lógico de las etapas dentro del procedimiento completo: tratamiento preliminar de la muestra para disponer del torio en disolución (ataque de la muestra si es sólida), método de aislamiento de torio y método de preparación para el recuento.

3.1. ATAQUE DE LAS MUESTRAS

3.1.1. Muestras acuosas

En este tipo de muestras, el torio está ya en disolución y por lo tanto no se realiza un ataque de la muestra propiamente dicho. Básicamente el tratamiento preliminar busca la preconcentración del elemento para hacer más manejable la muestra, aunque este paso puede ya constituir en sí mismo una etapa selectiva de separación. Es muy común, por ejemplo, la coprecipitación de torio con hidróxido de hierro (III) o con fosfato de calcio en medio alcalino. El precipitado que contiene el torio se redisuelve en un medio conveniente para la siguiente etapa (aislamiento).

3.1.2. Ataque con “disolución total” de muestras sólidas

Aquí se incluyen tanto muestras sólidas inorgánicas como muestras de carácter orgánico. En éste último caso se asume como actuación previa reducir la muestra a cenizas blancas mediante calcinación seca, aunque este paso puede conllevar la pérdida de otros radionucleidos volátiles.

Ataque en vaso cerrado en borno (DAHC)

En un recipiente Savillex (reactor), con la muestra y el trazador, se hace el ataque utilizando una mezcla ácida HF:HNO₃:HCl (5:2.5:1) en un horno convencional. El residuo es tratado con HClO₄ para eliminar el F⁻, y se disuelve el residuo en HNO₃ 8M para la etapa de aislamiento

Ataque en vaso abierto - presión atmosférica (DAPA)

La muestra trazada es tratada secuencialmente con HF, HCl+HNO₃, y con HCl+H₂O₂ en caso de muestras orgánicas, llevando el residuo a disolución de HNO₃ 8M para la etapa de aislamiento.

Ataque en vaso cerrado – microondas (DAMO)

En cada reactor de microondas se pone la muestra trazada y la mezcla ácida HNO₃:HCl:HF (2:2:4) y se procesa a 200-240 °C durante 20-30 minutos. El torio se coprecipita con NdF₃, que se disuelve en una mezcla HNO₃+ácido bórico, y su residuo seco es digerido y evaporado con HNO₃ para eliminar el

exceso de F^- . Redisoluelto con HNO_3 , se coprecipita el torio con $Nd(OH)_3$. El precipitado se lleva a disolución HNO_3 3M + $Al(NO_3)_3$ 1M o HNO_3 8M para la etapa de aislamiento de torio.

Ataque mediante pirofusión (PIRO)

En un crisol de cuarzo se funde la mezcla muestra+trazador+ $KHSO_4$ con mechero, y se mantiene a $800^\circ C$ durante 20 minutos en un horno. La perla se disuelve en HNO_3 8M para la etapa de aislamiento.

3.1.3. Ataque parcial de muestras sólidas (lixiviación ácida)

Se trata de obtener la disolución de torio mediante lixiviación ácida. Se sigue el Estándar EPA 3050B en sus dos versiones:

Versión 1 (LIX1)

La muestra trazada es digerida a $95^\circ C$ con HNO_3 y H_2O_2 , y se filtra y acondiciona para el aislamiento de torio en HNO_3 3M + $Al(NO_3)_3$ 1M o HNO_3 8M.

Versión 2 (LIX2)

La muestra trazada es digerida a $95^\circ C$ con agua regia, y se filtra y acondiciona para el aislamiento de torio en HNO_3 3M + $Al(NO_3)_3$ 1M o HNO_3 8M.

3.2. AISLAMIENTO DE TORIO

Método TBP

La disolución de torio en HNO_3 8M se somete a extracción líquido-líquido con tributil fosfato (TBP). El torio se recupera con HCl 1.5M y se cambia el medio a HNO_3 8M. La fracción de torio se purifica pasando la disolución por una resina de intercambio iónico fuertemente básica (AG-1x8), recogiendo el torio con HCl 9M, que se reserva para la etapa de preparación para la medida.

Método II

Método basado en el uso único de una resina de intercambio iónico fuertemente básica. La disolución de torio en HNO_3 8M, a la que se añaden H_2O_2 y $NaNO_2$, se pasa por la resina acondicionada AG-1x8, y se recupera el torio en medio HCl 8M, que se reserva para la etapa de preparación para la medida.

Método TEVA

Método basado en el uso de resinas de extracción cromatográfica TEVA en condiciones de flujo forzado mediante vacío. La disolución en 3M HNO_3 + 1M $Al(NO_3)_3$, se pasa por una resina TEVA acondicionada, y el torio se recupera

secuencialmente con HCl 9M y HCl 6M. La disolución recogida se reserva para la etapa de preparación para medida.

Método UTEVA

Basado en el uso de resinas de extracción cromatográfica UTEVA con caudales determinados por gravedad, el torio de la disolución HNO_3 8M es recuperado mediante coprecipitación con $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a pH alcalino. El precipitado se disuelve en HNO_3 3M, y el torio se fija pasando la disolución por la resina UTEVA. El torio se recupera de la resina utilizando secuencialmente HCl 9M y mezcla HCl 5M+0.05 M ácido oxálico, que se reserva para la etapa de preparación para la medida.

3.3. PREPARACIÓN PARA EL RECUESTO

Método de electrodeposición (espectrometría alfa)

En todos los casos se sigue un procedimiento de electrodeposición de torio basado en el método original de Hallstadius (*Hallstadius, L., 1984. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 223, 266-267*) utilizando como ánodo un electrodo de platino y como cátodo una plancheta de acero inoxidable. El método aplicado en cada laboratorio conlleva algunas particularidades derivadas de la construcción de las células electrolíticas.

Microprecipitación (espectrometría alfa)

En todos los casos se sigue un único método para la preparación de fuentes por microcoprecipitación de torio con CeF_3 o NdF_3 depositado sobre membranas de 0.1 μm de tamaño de poro.

Preparación para recuento por ICP-MS (sólo ^{232}Tb)

La alícuota de la muestra líquida que sale del aislamiento (unos 100 mL), se diluye a $v/v = 1:15$ en 1% HNO_3 bidestilado con un autodiluidor automático CETAC SDS-550. Los análisis fueron realizados con un ICP-QQQ-MS Agilent 8800 acoplado con interfase convencional (nebulizador concéntrico), por calibración externa (tasa de recuento *vs* concentración), corrigiéndose la deriva instrumental con ^{209}Bi añadido on-line como patrón interno.

El equipo se puso en modo *Single Quad* (primer cuadrupolo usado sólo como guía del haz de iones), y se usaron tres picos por masa, con tiempos de recuento de 6 s ($m/z = 232$), 4.5 s ($m/z = 238$), y 1.2 s para el patrón interno ($m/z = 209$). Se realizaron 3 réplicas por cada muestra, forzando al equipo a la detección de los tres isótopos en modo recuento de pulsos. Se usó una equivalencia entre masa y actividad de 247.2 ng/mBq (^{232}Th) y 80.4 ng/mBq (^{238}U). Los controles de calidad son los habituales para este tipo de técnica: reproducibilidad, efectos de memoria, constancia de la recta de calibración, y ausencia de efectos de matriz.

4. Resultados y discusión

Como se ha expuesto con anterioridad, las actividades realizadas y sus tareas asociadas se han distribuido según los diversos objetivos parciales del proyecto. En cada uno de los apartados que constituyen este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos y vinculados a esos objetivos. Así mismo, se presentan en cada apartado las conclusiones más importantes extraídas desde estos resultados.

4.1. OBJETIVO 1. ESTUDIO DE LAS ALTERNATIVAS PARA EL AISLAMIENTO DE TORIO

El primero de los objetivos consiste esencialmente en estudiar cuatro alternativas para el aislamiento de torio de sus posibles interferencias químicas y radioquímicas, y escoger entre ellas una para trabajo en común en su acoplamiento con el resto de las etapas del proceso radioquímico completo.

El grupo de muestras tratadas representan un amplio abanico de características en cuanto a origen, matriz y niveles de actividad de los isótopos de torio, pero también de otros radionucleidos naturales. Estas muestras son ilmenita (ILM), fosfato roca (FR), agua subterránea de alto contenido salino (ZAPR), sedimentos (SED), fangos de depuradora con alto contenido en materia orgánica (LDF), materiales de referencia en medio acuoso (MR230 y MR232) preparadas a partir de disoluciones certificadas de ^{230}Th y ^{232}Th y agua desionizada.

Para abordar las tareas de este objetivo, se ha debido proceder a disolver las muestras originales sólidas. La preparación de estas disoluciones se ha realizado distribuyendo el trabajo entre los cuatro laboratorios que participan en el proyecto, antes de la distribución de sus alícuotas al resto de los grupos.

Las disoluciones se prepararon atacando una determinada cantidad de muestra sólida, sin la preocupación de obtener su disolución total o parcial, ya que el objetivo era que todos los laboratorios dispusieran de alícuotas iguales de cada disolución para el contraste de resultados.

En la tabla 1 se presentan algunas de las características de las muestras ya disueltas y repartidas a cada grupo.

MUESTRA	ACTIVIDAD ESTIMADA (Bq/kg-disolución)		
	^{232}Th	^{230}Th	^{228}Th
ILM (Ilmenita)	1 – 4	0.5 – 2	1 – 4
FR (Fosfato roca)	$(1 - 10) \cdot 10^{-2}$	7 – 10	$(1 - 10) \cdot 10^{-2}$
MR232 (Mat. de referencia)	4 – 5	0.5 – 1	–
MR230 (Mat. de referencia)	–	3 – 4	–
ZAPR (Agua subterránea)	$<1 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$
SED (Sedimentos)	3 – 4	2 – 3	–
LDF (Fangos de depuradora)	–	0.9 – 2	–

Tabla 1.
Características de las disoluciones de muestras distribuidas a cada laboratorio

Para el estudio, todos los grupos tomaron 5 alícuotas de cada una de las disoluciones de todas las matrices sometidas a estudio, lo que ha conducido a la realización de 45 determinaciones isotópicas de torio por cada laboratorio (180 determinaciones para el cumplimiento de este objetivo). Las concentraciones de actividad que aparecen en la tabla 1 están expresadas en Bq/kg de disolución.

Todos los grupos emplearon la misma disolución calibrada de ^{229}Th como trazador, una vez fueron repartidas alícuotas de una disolución calibrada original de 201.8 ± 1.2 Bq/kg de ^{229}Th .

La electrodeposición ha sido la técnica de preparación de fuentes espectrométricas alfa, escogida en común y utilizada por todos los grupos, procurando así no introducir factores de dispersión de resultados adicionales a los propios de la etapa de aislamiento de torio. El procedimiento de electrodeposición seguido se basa en el método de Hallstadius, tal y como se indicó anteriormente. Para unificar el tamaño de las incertidumbres asociadas a la medida, en todos los casos el recuento en los equipos de espectrometría alfa se ha realizado durante 300 000 segundos, con un posicionamiento de la fuente respecto al detector de 5 mm de distancia (eficiencias de conteo próximas al 25%). Por el mismo motivo, la cantidad de trazador a añadir fue acordada y se mantuvo constante en todos los casos, así como la cantidad de muestra a tratar que se estableció sobre una base de 100 mBq.

Con la muestra de agua subterránea (ZAPR) se ha seguido un protocolo especial. Como las concentraciones de los isótopos de torio fueron en torno al límite de detección, en este caso todos los grupos usaron doble trazador para poder evaluar independientemente el rendimiento total del procedimiento y el rendimiento específico del proceso de la electrodeposición. Para ello, la muestra se trazó desde el inicio con una cantidad conocida de ^{229}Th , y justo antes del proceso de electrodeposición con otra cantidad conocida de ^{230}Th .

La elección de la alternativa a acoplar en el procedimiento que se proponga se debe fundamentar sobre la calidad de los resultados definida en función de las concentraciones de actividad de los isótopos de torio y del rendimiento obtenidos en los ensayos, pero también en función de su reproducibilidad y de la sencillez en su implementación.

Los métodos ensayados por cada grupo de trabajo para el aislamiento de torio, tal y como ya se ha señalado, fueron: el método denominado TEVA, basado en el uso de resinas de extracción cromatográfica TEVA con caudal forzado; el método II, que se basa en el uso único de resinas de intercambio iónico fuertemente básicas; el método TBP, que combina extracción líquido-líquido (TBP) con resinas de intercambio iónico fuertemente básicas; y el método UTEVA, que utiliza resinas de extracción cromatográfica UTEVA con caudal determinado por gravedad.

En la figura 1 se presentan los valores promedio de la concentración de actividad de las 5 alícuotas tratadas para los tres isótopos de torio y cada tipo de muestra, considerando las cuatro alternativas para el método de aislamiento de torio.

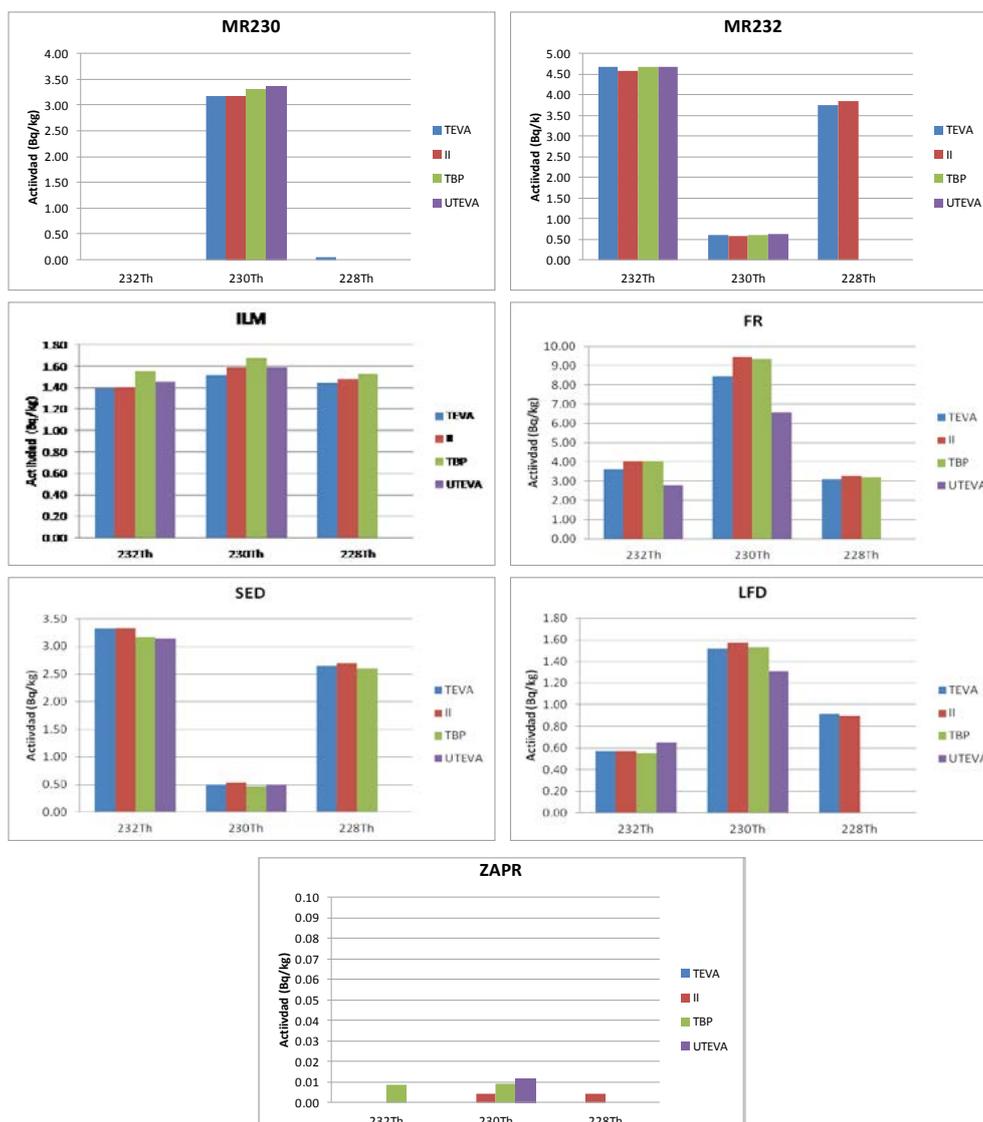


Figura 1. Concentraciones de actividad promedio para los tres isótopos de torio con la contribución de cada método de aislamiento de torio. Cada gráfica se corresponde con una muestra.

En general, se observa una elevada coincidencia en las concentraciones de actividad de los isótopos ^{232}Th , ^{230}Th y ^{228}Th para las cuatro alternativas del método de aislamiento en la mayor parte de las muestras. No se presentan los resultados correspondientes al agua desionizada por tratarse de una muestra blanco.

Se observa alguna diferencia en muestras minerales, aunque existe una prácticamente total congruencia en las relaciones isotópicas, independientemente del método seguido, algo que se observa de manera general en todas las muestras que presentan niveles de actividad alejados de los límites inferiores de detección. Esta conclusión es la esperada desde el momento en que todos los laboratorios parten de alícuotas iguales de las mismas disoluciones ya equilibradas y el comportamiento químico de los isótopos debe ser el mismo.

Se puede observar que la concentración de actividad de ^{228}Th no se reporta en todos los casos. Este hecho tiene su origen en la posible contaminación de los

detectores PIPS debida normalmente a la determinación de uranio realizada con esos mismos equipos, que hace que los límites de detección sean más elevados y por lo tanto este radioisótopo no se determine siempre superando ese nivel.

Por tanto, en cuanto a la concentración de actividad, todos los métodos probados proporcionan valores correctos y coherentes.

El otro aspecto que determina la potencia de un método, es su rendimiento, Manejaremos varias definiciones de rendimiento en esta memoria: el **rendimiento total**, que corresponde al proceso completo, el **rendimiento de aislamiento**, que corresponde a la etapa de aislamiento de torio específicamente, y exclusivamente para la etapa de preparación de la fuente espectrométrica alfa se utiliza bien el **rendimiento de electrodeposición**, bien el **rendimiento de microcoprecipitación**.

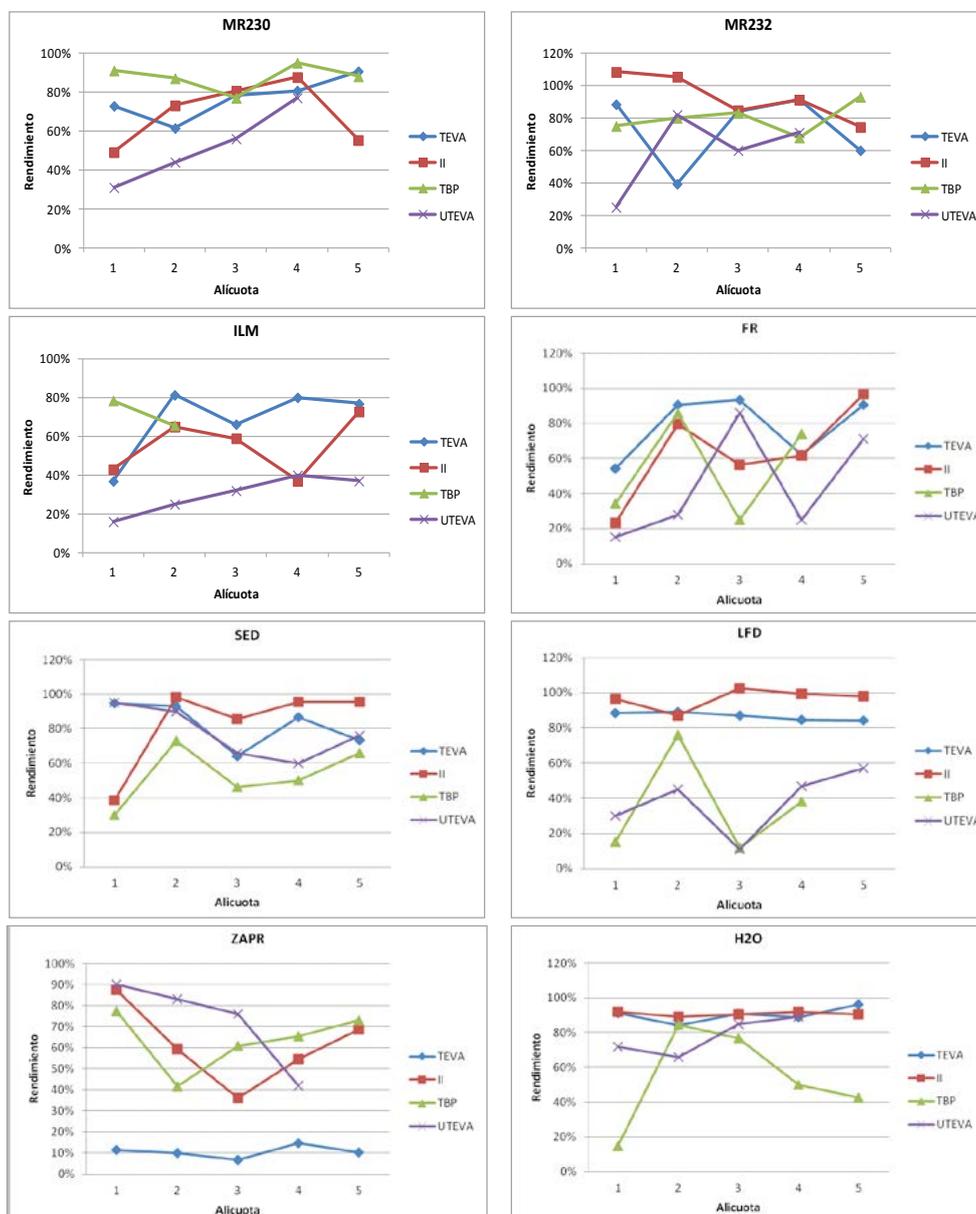


Figura 2. Representación de los rendimientos totales por alícuota con la contribución de cada método de aislamiento de torio. Cada gráfica se corresponde con una muestra.

Los valores de rendimiento total obtenidos por alícuota para cada muestra se representan en las gráficas de la figura 2. En cada gráfica se presentan los resultados obtenidos de actuar con las cuatro alternativas del método de aislamiento de torio, como indica la leyenda.

A la vista de los resultados presentados en las gráficas de la figura 2, no hay un método que para todas las muestras se haya presentado como infalible. Sin embargo, el que en término medio destaca es el método II, basado en el uso único de resinas de intercambio iónico fuertemente básicas, por presentar valores de rendimiento estables y elevados, y por ser un método relativamente sencillo de implementar. En este sentido son destacables los resultados obtenidos con este método respecto al resto para las muestras SED, LDF, MR232 y el blanco H₂O, con resultados parejos al de los otros métodos ensayados en el caso de las muestras ILM, FR, MR230 y ZAPR.

En la tabla 2 se presentan los valores promedio de rendimiento total obtenidos para los distintos métodos y las diferentes muestras estudiadas, donde es más sencillo realizar la comparativa de los cuatro métodos de aislamiento de torio.

MUESTRA	RENDIMIENTO	MÉTODO DE AISLAMIENTO DE TORIO			
		TEVA	II	TBP	UTEVA
MR230	Total	0.767 ± 0.048	0.691 ± 0.074	0.876 ± 0.030	0.520 ± 0.098
MR232	Total	0.726 ± 0.100	0.928 ± 0.063	0.798 ± 0.042	0.595 ± 0.123
ILM	Total	0.683 ± 0.083	0.178 ± 0.137	0.721 ± 0.064	0.300 ± 0.043
FR	Total	0.781 ± 0.083	0.635 ± 0.124	0.548 ± 0.149	0.450 ± 0.140
SED	Total	0.825 ± 0.059	0.827 ± 0.113	0.530 ± 0.076	0.774 ± 0.067
LDF	Total	0.867 ± 0.010	0.967 ± 0.026	0.353 ± 0.148	0.380 ± 0.080
ZAPR	Total	0.107 ± 0.013	0.613 ± 0.084	0.769 ± 0.119	0.728 ± 0.106
H ₂ O	Total	0.902 ± 0.019	0.906 ± 0.008	0.537 ± 0.125	0.780 ± 0.054

Tabla 2. Valores promedio de rendimientos totales obtenidos en función de la muestra y del método de aislamiento de torio. La incertidumbre corresponde a la desviación estándar de la media, con un factor de cobertura $k=1$.

En la gráfica de la figura 2 para la muestra ZAPR se han presentado los rendimientos totales para las cinco alícuotas ensayadas por cada laboratorio, que incluyen por tanto el rendimiento de aislamiento y el de electrodeposición. Habiéndose utilizado doble trazador (^{229}Th para el proceso completo hasta obtener la fuente electrodepositada y ^{230}Th justo inmediatamente antes de proceder con la electrodeposición), es posible para esta muestra obtener directamente el rendimiento de electrodeposición y mediante cálculo también el de aislamiento. Ambos rendimientos son presentados en las gráficas de la figura 3.

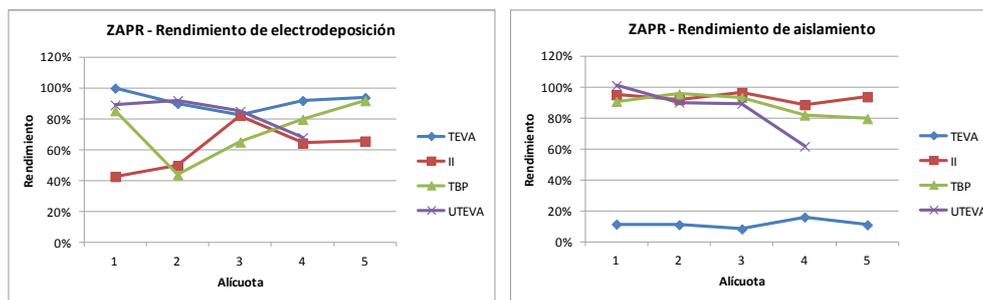


Figura 3. Rendimientos, por alícuota tratada, correspondientes a las etapas de electrodeposición y de aislamiento de torio para la muestra de agua subterránea ZAPR.

En la figura 3 se puede observar cómo al extraer del rendimiento total la contribución del proceso de electrodeposición, el rendimiento debido exclusivamente a la etapa de aislamiento es bastante elevado en el caso de los métodos II, TBP y UTEVA.

De manera particular para el agua subterránea ZAPR, el método de aislamiento basado en el uso de la resina de extracción cromatográfica TEVA (método TEVA) ofrece un bajo rendimiento para dicha etapa y con ello para el proceso completo ensayado. Este resultado es sorprendente desde el momento en que el método basado en TEVA es ampliamente aplicado a aguas. La razón del bajo rendimiento en este caso es conocida y se debe a su elevado contenido en sulfatos y a una no despreciable concentración de Ca^{2+} . Por lo tanto, la presencia de una cantidad muy alta de sulfato se puede considerar una interferencia de esta alternativa del método de aislamiento de torio.

Con todos los resultados, se ha concluido que el método que se presenta como más robusto (entendido como más reproducible con más altos rendimientos) es el método II, basado en el uso único de resinas de intercambio iónico fuertemente básicas. Es un método clásico bastante extendido entre laboratorios de radioquímica, que no impone importantes exigencias ni a nivel operativo ni a nivel de recursos. Será el método escogido para el trabajo en común en las siguientes fases de este trabajo.

A pesar de la elección del método II, se subraya la idoneidad del resto de las alternativas ensayadas, aunque teniendo presente algunas de las incompatibilidades que se han mostrado en esta fase del estudio, como ocurre por ejemplo con los altos contenidos en sulfatos para el método basado en la resina TEVA. Se recalca también que, a pesar de haberse obtenido bajos rendimientos en algunos ensayos, ninguno de los métodos testados hace inviable la determinación correcta de la concentración de actividad. Bien es cierto que a medida que disminuyen los rendimientos, se incrementan las incertidumbres y los límites de detección, aunque debemos tener presente que en esta fase del estudio los rendimientos, salvo en el caso de la muestra ZAPR, esconden aún la contribución de las distintas etapas involucradas de aislamiento y de electrodeposición, y que con los datos anteriores no es posible pronunciarse todavía sobre el verdadero potencial de cada alternativa para el aislamiento de torio.

4.2. OBJETIVO 2. ESTUDIO DE ALTERNATIVAS PARA EL ATAQUE DE LA MUESTRA

Escogido el método de aislamiento de torio para trabajo en común: método basado en el uso único de resina de intercambio aniónico fuertemente básica (método II), se aborda el plan de estudiar diversas alternativas del método de disolución de torio para diferentes matrices.

Esta etapa de ataque de la muestra, además de conseguir la disolución del torio de la muestra, debe hacerlo manteniendo las relaciones isotópicas, esto es, debe estar equilibrada isotópicamente, incluyéndose en la condición de equilibrado isotópico al trazador utilizado ^{229}Th .

Además, se debe lograr que las condiciones químicas resultantes de la etapa de ataque sean compatibles con las exigencias de la etapa de aislamiento. Este requerimiento no es simple en absoluto. Téngase en cuenta que cada una de las alternativas propuestas para el estudio recogido en este objetivo deben servir para dos de los métodos de aislamiento probados: el que se considera para trabajo en común (método II) y también para el método ensayado específicamente por cada laboratorio.

En primer lugar, se ha planificado el estudio de alternativas para el ataque de muestra que conlleven la destrucción total de la muestra con el fin de asegurar la disolución completa del torio contenido en las muestras.

Posteriormente, sin haber sido propuesto en el proyecto inicial, se decidió estudiar también un método de destrucción parcial de la muestra con el fin de evaluar si el torio que contiene pasa a ser completamente disuelto (método de lixiviación).

4.2.1. Ataque con destrucción total de la muestra

En esta fase del trabajo, de nuevo se actúa estudiando cuatro alternativas:

- Método de ataque mediante digestión ácida a presión atmosférica (acrónimo: DAPA).
- Método de pirofusión (acrónimo: PIRO).
- Método de ataque mediante digestión ácida a alta presión basado en el uso de microondas (acrónimo: DAMO).
- Método de ataque mediante digestión ácida en vaso cerrado asistido por radiación infrarroja en un horno convencional (acrónimo: DAHC).

Las alternativas anteriores se aplican a diferentes muestras solo tratadas mecánicamente para su homogeneización y selección de tamaño de partícula. Las muestras con las que se ha trabajado en este bloque de tareas son:

- Escoria de minería de uranio (MU).
- Ilmenita (ILM).
- Suelo (SUE).
- Fango de potabilizadora (seco) (LDF).

- Biológicas (mezcla vegetal-cenizas) (CE1).
- Tionite o lodo de inatacados de ilmenita (TIO).

De cada una de esas muestras se han tomado 3 alícuotas para cada análisis, entendiendo como tal el ensayo con cada alternativa de ataque de la muestra que se acopla, por un lado, al método común de aislamiento de torio (método II), y también al método asignado particularmente a cada laboratorio. En total supone hasta 42 determinaciones de isótopos de torio por laboratorio (en total 168 determinaciones isotópicas de torio).

De nuevo, todos los grupos emplearon la misma disolución calibrada de ^{229}Th como trazador.

También se ha mantenido en común la técnica de electrodeposición para la preparación de las fuentes espectrométricas alfa, procurando así no introducir factores de dispersión de resultados adicionales debidas a esta etapa. Igual que en el objetivo 1, el procedimiento de electrodeposición seguido se basa en la propuesta de Hallstadius.

Para unificar el tamaño de las incertidumbres asociadas a la medida, en todos los casos el recuento en los equipos de espectrometría alfa se ha realizado durante 300 000 segundos con un posicionamiento de la fuente respecto al detector de 5 mm de distancia (eficiencias de contaje próximas al 25%). Por el mismo motivo, la cantidad de trazador a añadir fue acordada y se mantuvo constante en todos los casos, así como la cantidad de muestra a tratar que se estableció en 0.3 gramos.

Vamos a iniciar el análisis de resultados presentando los correspondientes a la utilización por cada laboratorio de su método específico de ataque acoplado al método común de aislamiento (método II). En las Figuras 4, 5 y 6 se presentan los valores de concentración de actividad promedio obtenidos para ^{232}Th , ^{230}Th y ^{228}Th , respectivamente, para cada muestra en función de los métodos de ataque.

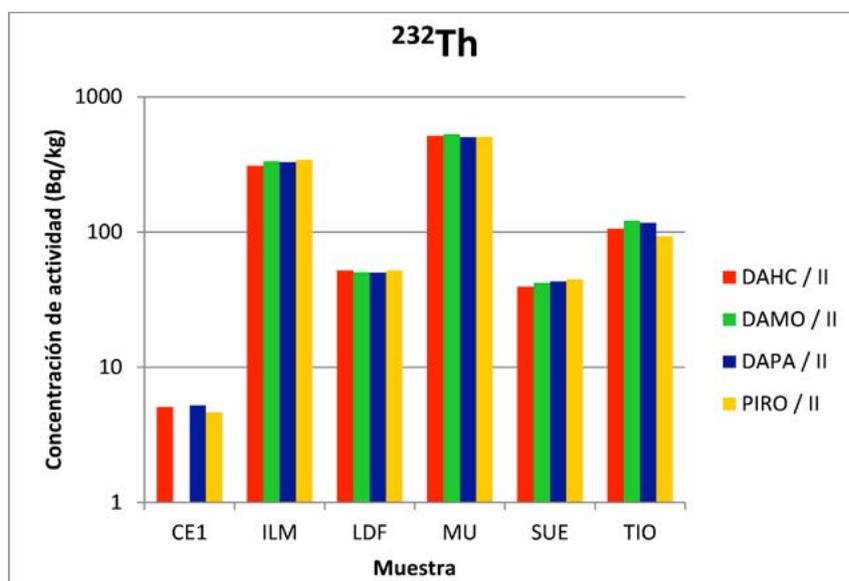


Figura 4. Concentración de actividad promedio para ^{232}Th , según cada muestra y método de ataque.

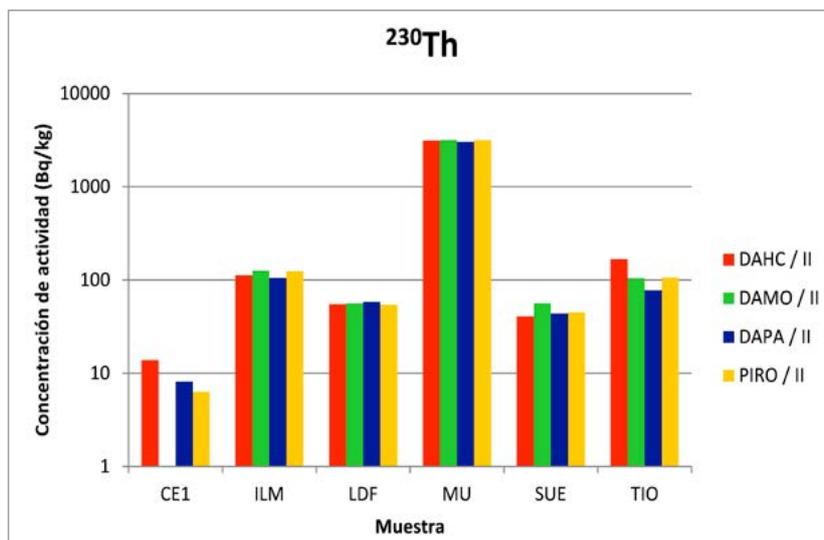


Figura 5. Concentración de actividad promedio para ^{230}Th , según cada muestra y método de ataque.

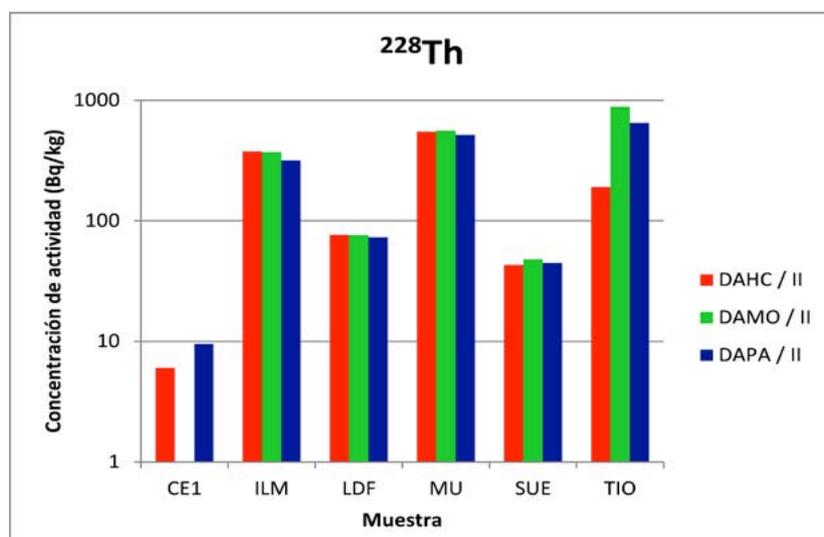


Figura 6. Concentración de actividad promedio para ^{228}Th , según cada muestra y método de ataque.

Se observa que los valores promedio de la concentración de actividad para ^{232}Th y ^{230}Th entre diferentes métodos son bastante cercanos entre sí para la mayor parte de las muestras. Definiendo la dispersión relativa como el cociente entre la desviación estándar del conjunto de valores y su valor medio, la mayor dispersión relativa para ^{232}Th se observa para la muestra de tionite (12%), siendo la de ^{230}Th en esta misma muestra de 33%. La mayor dispersión para ^{230}Th se encuentra en la muestra de menor concentración de actividad, las cenizas, con un valor relativo de 41%, en gran parte achacable a la baja concentración de actividad que presenta y a las mayores incertidumbres asociadas a los valores reportados (no aparecen en las gráficas por sencillez). Las dispersiones relativas encontradas para el resto de las muestras son sustancialmente menores.

En el caso de ^{228}Th , aunque también hay elevada coincidencia en la mayor parte de las muestras, es más notorio el desajuste de actividades en el caso de muestras con mayor contenido en componentes refractarios. Algunos de los valores prome-

dio de ^{228}Th para estas muestras están acompañados ya por elevadas incertidumbres (no presentadas en la gráfica) que están motivadas por las correcciones que hay que realizar si el detector presenta contaminación en esta emisión y que, en ocasiones, se añaden a los bajos rendimientos. Por otra parte, en la muestra de tionite, con una mayor concentración de actividad de ^{228}Ra que de ^{232}Th , el valor de ^{228}Th varía con el tiempo. Por tanto, cabe esperar importantes discrepancias en los resultados para este isótopo, ya que son dependientes del momento de su determinación.

Sin embargo, y a pesar de las dispersiones relativas ya señaladas encontradas en algunos casos y cuyos valores máximos han sido reseñados, se puede concluir que todos los métodos de ataque logran prácticamente la disolución completa de la muestra, al menos en alguna fase del proceso, y que esto se consigue incluso en el caso de las matrices más refractarias como la ilmenita (ILM) o el tionite (TIO), ya que ni siquiera en estos casos más complejos se observa una tendencia común en el efecto de cada uno de los métodos de ataque sobre los tres isótopos de torio que permita concluir que un método de ataque funciona mejor que otro. De otra forma habría que esperar fraccionamientos isotópicos.

El método de ataque es pues indiferente para la obtención de un resultado preciso, pudiéndose escoger uno u otro dependiendo de factores como infraestructura de laboratorio, cantidad de muestra, niveles esperados de actividad en la muestra, etc. El método de fusión, por ejemplo, se ha mostrado como un método muy versátil, pero en el que se pueden solo tratar masas inferiores a 0.5 gramos. Esta limitación también está presente en los métodos de ataque a alta presión, ya sea en microondas o en hornos convencionales, por motivos operativos y de seguridad. Aunque la multiplicidad de reactores permite unir alícuotas para aumentar el tamaño de muestra, esta decisión no es simple porque también se incrementan los volúmenes de reactivos sobre los que hay que actuar para adecuar la disolución a las etapas siguientes. El método de tratamiento a presión atmosférica es posiblemente más versátil en este sentido, porque no impone *a priori* ninguna limitación en el tamaño de muestra, aunque su incremento redunde en aumentar el uso de reactivos y el tiempo de operación, lo que puede suponer también una decisión comprometida.

La uniformidad en los resultados obtenidos para cada muestra en todos los laboratorios nos ha permitido para las fases de estudio posteriores fijar unos valores de referencia para los isótopos de torio emisores alfa en las muestras analizadas. Estos valores de referencia, obtenidos como media ponderada de los resultados de los 4 laboratorios, se encuentran compilados en la tabla 3. La incertidumbre corresponde al valor más conservador entre la incertidumbre interna y externa¹.

¹ Las incertidumbres interna $I(x)$ y externa $S(x)$ se calculan aplicando las siguientes expresiones:

$$I(x) = \sqrt{\frac{1}{\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}}} \quad S(x) = \sqrt{\frac{\sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sigma_i^2}}{(n-1) \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}}}$$

VALORES DE REFERENCIA			
MUESTRA	²³² Th Bq/kg	²³⁰ Th Bq/kg	²²⁸ Th* Bq/kg
MU	520 ± 5	3140 ± 12	553 ± 5
SUE	43.8 ± 0.5	44.7 ± 1.3	46.3 ± 0.7
ILM	333 ± 3	121 ± 3	350 ± 14
LDF	50.9 ± 0.6	55.8 ± 0.6	74.7 ± 0.8
TIO	116 ± 2	100 ± 7	361 ± 129
CE1	5.27 ± 0.05	5.1 ± 2.0	9.71 ± 0.06

Tabla 3. Valores de referencia de concentración de actividad para los tres isótopos de torio. Factor de cobertura $k=1$.

*Valores para ²²⁸Th establecidos con fecha de referencia abril-2014

Aunque también se proporcionan como valores de referencia para este estudio los obtenidos para ²²⁸Th, hay que tener en cuenta que allá donde su concentración sea muy diferente a la de su precursor ²³²Th, la actividad de ²²⁸Th puede estar en continua evolución con el tiempo dependiendo de la relación de actividades entre el ²²⁸Ra y el ²³²Th presentes en la muestra. Un caso especial señalado en la tabla en cursiva y que denota esta situación es el de la muestra de tionite (TIO), para la que se aporta el valor de ²²⁸Th con una elevada incertidumbre.

La muestra MU es un material de referencia suministrado por el *Canada Centre for Mineral and Energy Technology*, código UTS-1, para la que se dispone de valor certificado de ²³²Th (559 ± 36 Bq/kg, $k=1$), totalmente compatible con el valor de referencia aquí obtenido para este isótopo por los 4 laboratorios participantes en el proyecto (520 ± 5 Bq/kg, $k=1$). Un ejercicio de intercomparación sobre esta muestra proporcionó un valor para ²³⁰Th de (3600 ± 600 Bq/kg, $k=1$), igualmente compatible con el resultado obtenido aquí para este isótopo (3140 ± 12 Bq/kg). Para ²²⁸Th se espera equilibrio secular con su precursor ²³²Th, circunstancia que valida el resultado que aparece en la tabla 3.

A continuación, en la figura 7 mostramos los rendimientos totales medios obtenidos en cada laboratorio para el proceso de ataque (específico de cada laboratorio), trabajando con el método de separación común (método II) y preparando las fuentes por electrodeposición para su recuento mediante espectrometría alfa.

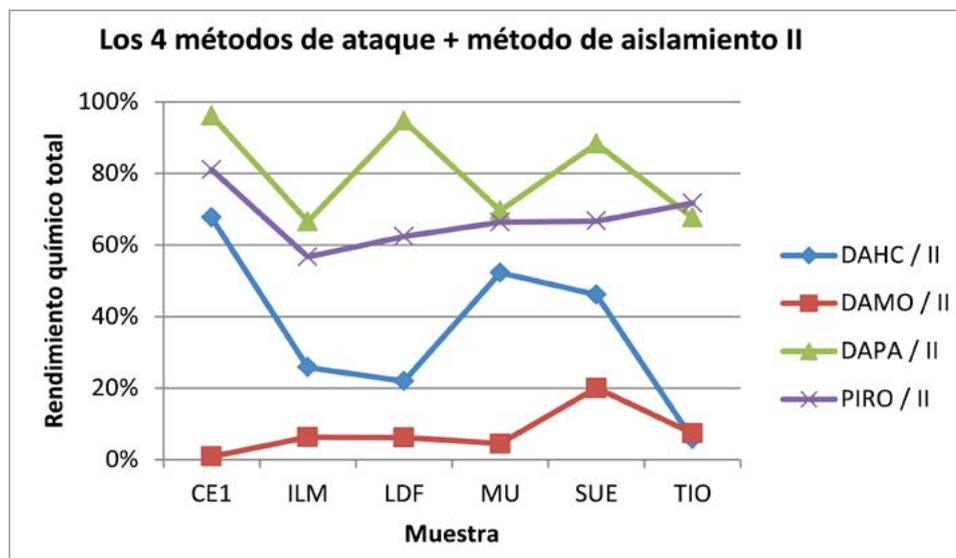


Figura 7. Rendimiento total promedio por muestra y método de ataque.

Los resultados mostrados en la figura 7 indican de nuevo que el método de aislamiento de torio con resinas de intercambio iónico es un método potente como lo demuestran los rendimientos obtenidos mediante su combinación con el ataque ácido a presión atmosférica (DAPA-II) y con la pirofusión (PIRO-II). Sin embargo, se deduce que este método de aislamiento requiere un adecuado entrenamiento a la hora de ser aplicado como método novedoso en un laboratorio, como denotan los valores erráticos obtenidos en el caso DAHC.

Del conjunto de las figuras 4 a 7, se confirma la ausencia de fraccionamiento isotópico y por tanto la capacidad de disolución total de todos los métodos, ya que, con independencia de los valores obtenidos en los rendimientos químicos, las concentraciones de actividad son coincidentes.

A continuación, cada laboratorio, sobre alícuotas de las mismas muestras, utilizó los métodos previamente asignados de ataque de muestra y aislamiento de torio, manteniéndose la electrodeposición en todos los casos para la preparación de las fuentes de medida, con el fin de estudiar si el método de aislamiento empleado pudiera tener influencia en las concentraciones de actividad obtenidas para las muestras. Es decir:

- Ataque a alta presión con microondas + separación con resina TEVA (DAMO-TEVA).
- Ataque en vaso cerrado en horno convencional + separación TBP (DAHC-TBP).
- Ataque mediante pirofusión + separación con resina UTEVA (PIRO-UTEVA).

Los resultados obtenidos se muestran para ^{232}Th , ^{230}Th y ^{228}Th en las figuras 8, 9 y 10, respectivamente, donde también se representan los resultados conseguidos actuando con el método común de intercambio iónico (II) para facilitar la comparación.

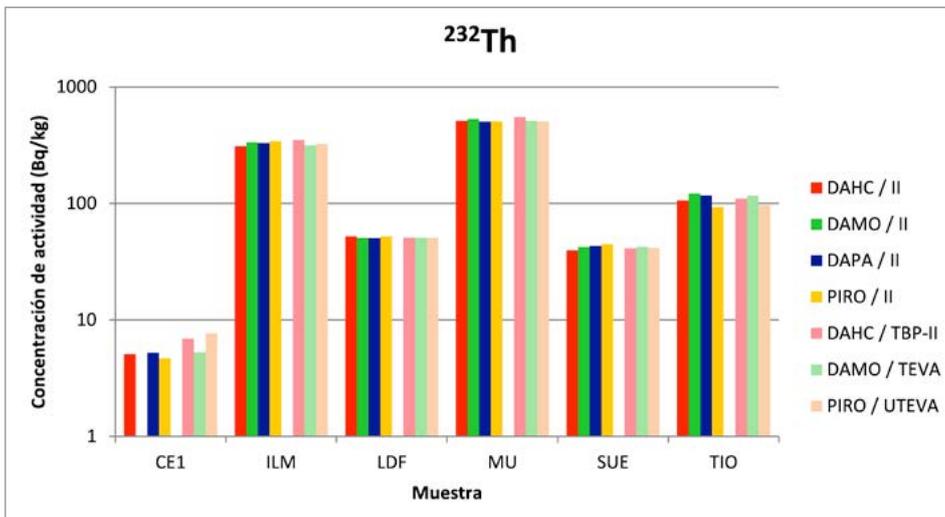


Figura 8. Concentración de actividad promedio para ^{232}Th , según cada muestra, método de ataque y método de aislamiento.

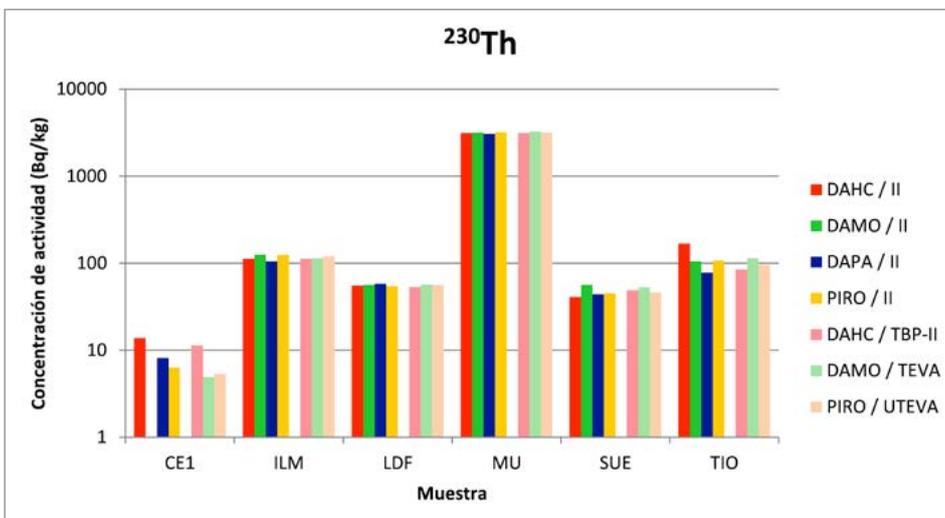


Figura 9. Concentración de actividad promedio para ^{230}Th , según cada muestra, método de ataque y método de aislamiento.

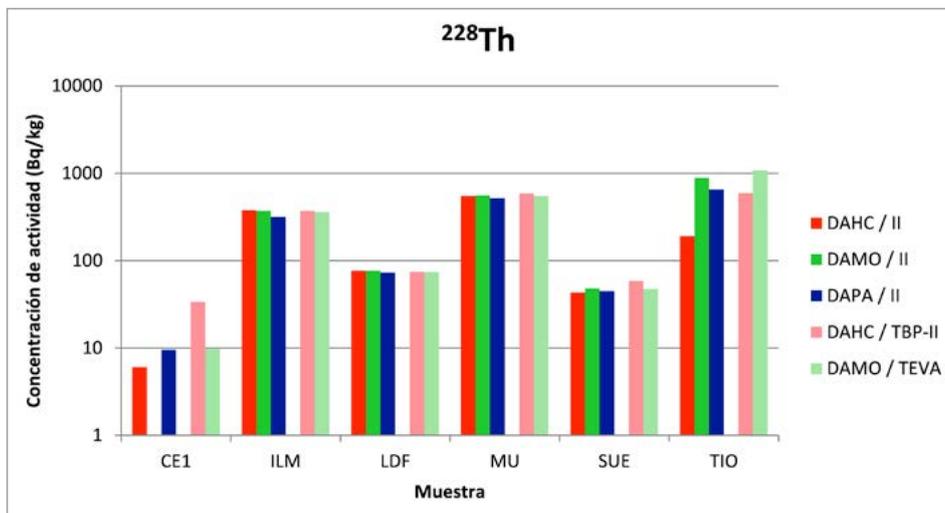


Figura 10. Concentración de actividad promedio para ^{228}Th , según cada muestra, método de ataque y método de aislamiento.

La conclusión es que los resultados son bastante uniformes en la mayor parte de las muestras, particularmente para ^{232}Th , con independencia del método de ataque y el método de aislamiento realizados. Para este isótopo, la dispersión relativa más elevada de los resultados aportados por los 4 laboratorios sigue afectando a las mismas muestras señaladas con anterioridad al valorar los diferentes métodos de ataque cuando se actúa con el método común (método II): tionite, ahora con casi un 10% de dispersión relativa, y las cenizas vegetales, con un 20%. En estas mismas muestras se obtienen también las mayores dispersiones relativas para ^{230}Th (hasta un 27% en tionite y un 43% en las cenizas) y ^{228}Th (un 49% para tionite y hasta un 86% para las cenizas). Esta observación es más justificable en el caso de las cenizas por su baja concentración de actividad en los tres isótopos a las que acompañan incertidumbres más importantes (no mostradas en las figuras por sencillez), pero más difícil de interpretar para tionite, aconsejando un estudio específico adicional. A pesar de seguir abierto este análisis, no se aprecia que un método concreto sobre los demás (considerando el combinado ataque+aislamiento) provoque las dispersiones máximas observadas en estas muestras. De nuevo, para el resto de las muestras, las dispersiones relativas observadas para los tres isótopos son sustancialmente menores que para tionite y cenizas.

A pesar de la aparente influencia referida al tipo de muestra, desde el punto de vista de la precisión en la medida, en esta fase no podemos indicar un método de ataque o un método de aislamiento preferencial. Serán otros los factores determinantes para esa elección.

Para hilar con la conclusión anterior, mostramos finalmente un conjunto de tres figuras (figuras 11, 12 y 13) en las que se muestra una comparativa de los rendimientos totales obtenidos en tres de los laboratorios en los que cada uno ha tratado las muestras con el mismo método de ataque y dos métodos de aislamiento: el común (método II) y el asignado específicamente.

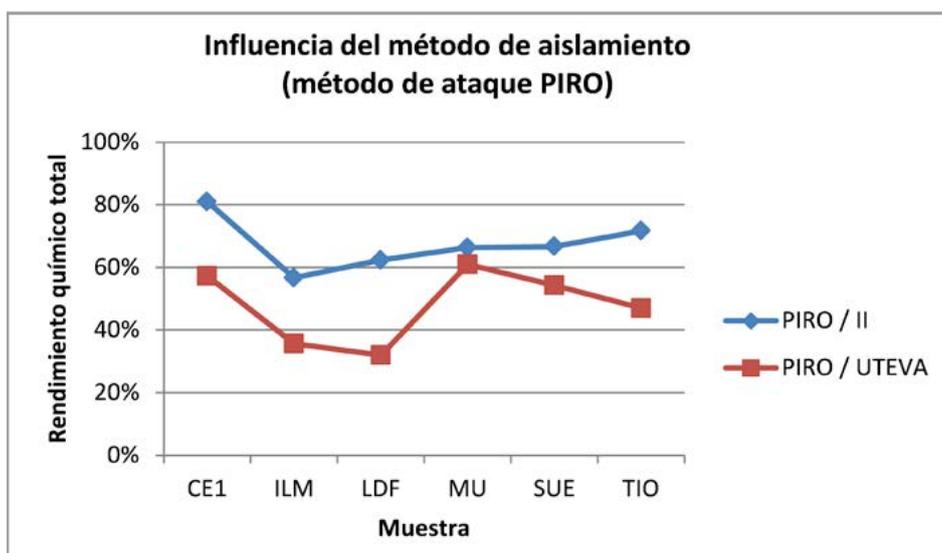


Figura 11.
Rendimientos totales medios por muestra, en función del método de aislamiento para el método de ataque PIRO.

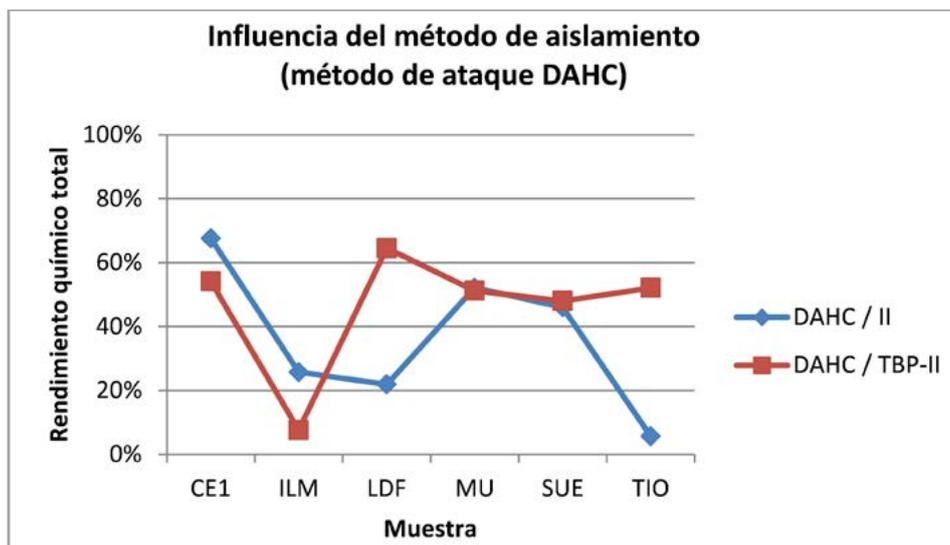


Figura 12.
Rendimientos totales medios por muestra, en función del método de aislamiento para el método de ataque DAHC.

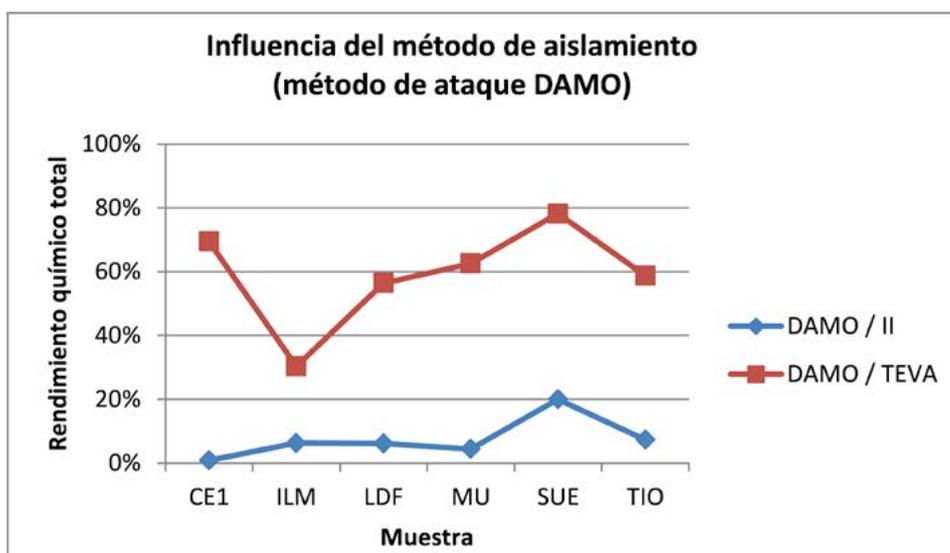


Figura 13.
Rendimientos totales medios por muestra, en función del método de aislamiento para el método de ataque DAMO.

Los resultados obtenidos aplicando el método de pirofusión indican unos rendimientos superiores con las resinas de intercambio iónico respecto al aislamiento utilizando resinas UTEVA, ratificando la elección realizada a partir de los resultados del objetivo 1 de las resinas de intercambio iónico como el método de separación más robusto. Sin embargo, los resultados obtenidos con el método de ataque en vaso cerrado en horno convencional utilizando resinas de intercambio (DAHC-II) son además de variables, en general inferiores a los obtenidos utilizando TBP. Más claramente diferenciados están los resultados de aplicar el ataque con microondas con las resinas de intercambio iónico (DAMO-II) y con la resina TEVA (DAMO-TEVA), siendo en éste último caso muy superiores los rendimientos respecto al primero.

Los rendimientos bien diferenciados para las dos series obtenidas con el mismo ataque basado en microondas reflejan una deficiencia clara en el acoplamiento de la etapa de ataque con la de aislamiento, siendo mucho más severa si el método

de aislamiento de torio es el método común basado en el uso de resinas de intercambio iónico. Esta conclusión se basa en un estudio suplementario realizado que no se presenta en esta memoria debido a su especificidad y que ha llevado a la modificación del método DAMO inicialmente previsto y utilizado. La versión mejorada de este método se presenta más adelante en el apartado 4.4.2 como una de las alternativas del procedimiento recomendado y también en el compendio de métodos que se recogen en un anexo a esta memoria.

Los rendimientos variables observados para el método de ataque en vaso cerrado mediante infrarrojos (horno convencional) tienen menos definida la causa. Los rendimientos son variables actuando con el método común de separación y, aunque en menor medida, con el que emplea TBP. De hecho, en este último caso, solo es una muestra la que presenta bajo rendimiento y su motivo podría encontrarse en la etapa de electrodeposición.

4.2.2. Ampliación del objetivo 2: lixiviación con $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ vs agua regia

No previsto originalmente en el proyecto, pero vinculado al objetivo 2, se decidió acometer una serie de actividades y tareas encaminadas a comparar los métodos de ataque propuestos y de destrucción total de la muestra, con métodos de lixiviación estándar, entendidos como métodos de destrucción parcial de la muestra.

En primera instancia, unos y otros pretenden lo mismo: extraer y disolver el torio contenido en la muestra tratada. Precisamente se trata de ver en qué medida se consigue culminar esta pretensión.

Se escogió el método de lixiviación estándar EPA 3050B como un procedimiento de amplia aplicación para ser comparado con las propuestas del proyecto de destrucción total de la muestra.

Este estándar comúnmente se aplica en dos versiones: una, basada en el uso de HNO_3 y H_2O_2 (versión 1: LIX1); y la otra, basada en el uso de agua regia (versión 2: LIX2). Los procedimientos concretos se indican en el anexo que acompaña a este texto principal.

Cada una de las versiones fue asignada a dos de los grupos de trabajo, que por separado sometieron las disoluciones resultantes de la lixiviación a su respectivo método de aislamiento de torio:

- Lixiviación mediante HNO_3 y H_2O_2 y separación con resinas de intercambio iónico (LIX1-II).
- Lixiviación mediante HNO_3 y H_2O_2 y separación con resinas TEVA (LIX1-TEVA).
- Lixiviación mediante agua regia y el método de aislamiento que usa TBP (LIX2-TBP).
- Lixiviación mediante agua regia y separación con resinas UTEVA (LIX2-UTEVA).

Para el estudio se seleccionaron las mismas muestras que las utilizadas para la realización de la primera fase del objetivo 2: escoria de minería de uranio (MU), ilmenita (ILM), suelo (SUE), fango de potabilizadora (LDF) y tionite (TIO2).

De cada una de esas muestras cada grupo tomó 2 alícuotas para análisis. En total supone hasta 10 determinaciones de isótopos de torio por laboratorio (en total 40 determinaciones isotópicas de torio).

De nuevo, todos los grupos emplearon la misma disolución calibrada de ^{229}Th como trazador y se ha mantenido en común la técnica de electrodeposición para la preparación de las fuentes espectrométricas alfa: igual que en las etapas anteriores, el procedimiento de electrodeposición seguido se basa en la propuesta de Hallstadius.

Para unificar el tamaño de las incertidumbres asociadas a la medida, en todos los casos el recuento en los equipos de espectrometría alfa se ha realizado durante 300 000 segundos con un posicionamiento de la fuente respecto al detector de 5 mm de distancia (eficiencias de contaje próximas al 25%). Por el mismo motivo, la cantidad de trazador a añadir fue acordada y se mantuvo constante en todos los casos, así como la cantidad de muestra a tratar que se estableció en 0.3-0.4 gramos.

Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 14, 15 y 16. En ellas, como valor de referencia se ha considerado el obtenido en la primera parte del objetivo 2 (Apdo. 4.2.2) de este informe y se han usado los símbolos: LIX1 para el método de lixiviación con ácido nítrico/ H_2O_2 , y LIX2 para el método de lixiviación con agua regia.

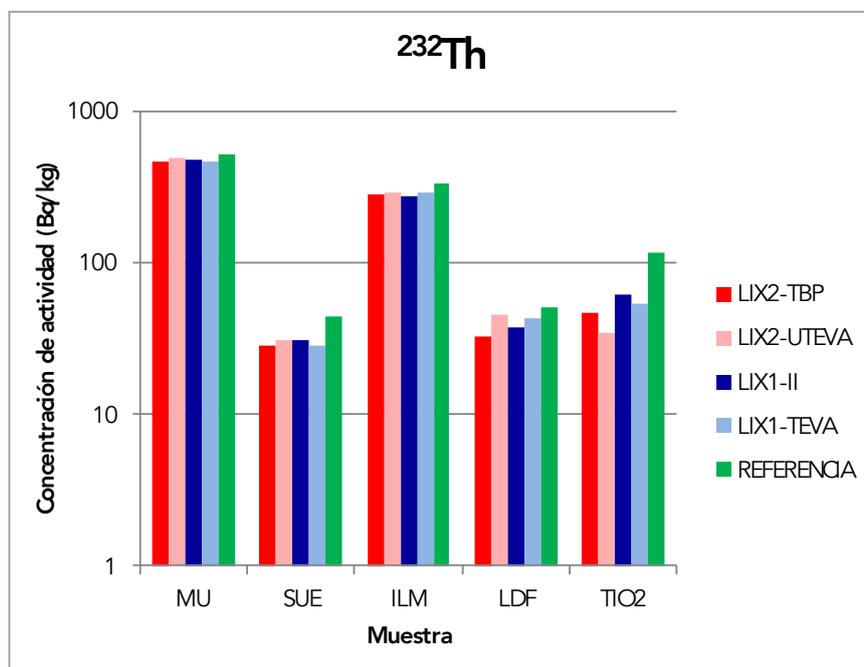


Figura 14. Concentraciones medias de actividad de ^{232}Th según los métodos de lixiviación y aislamiento.

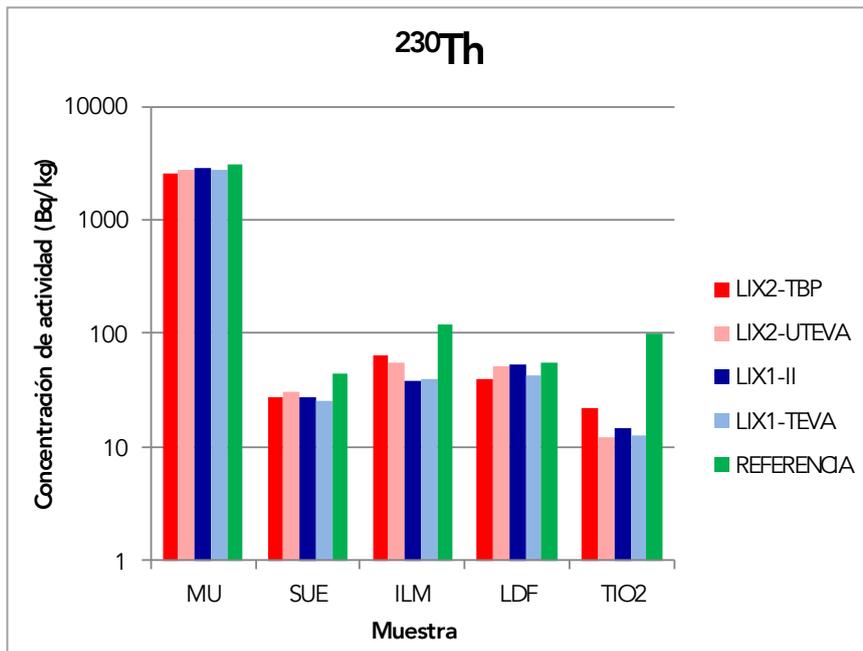


Figura 15. Concentraciones medias de actividad de ^{230}Th según los métodos de lixiviación y aislamiento.

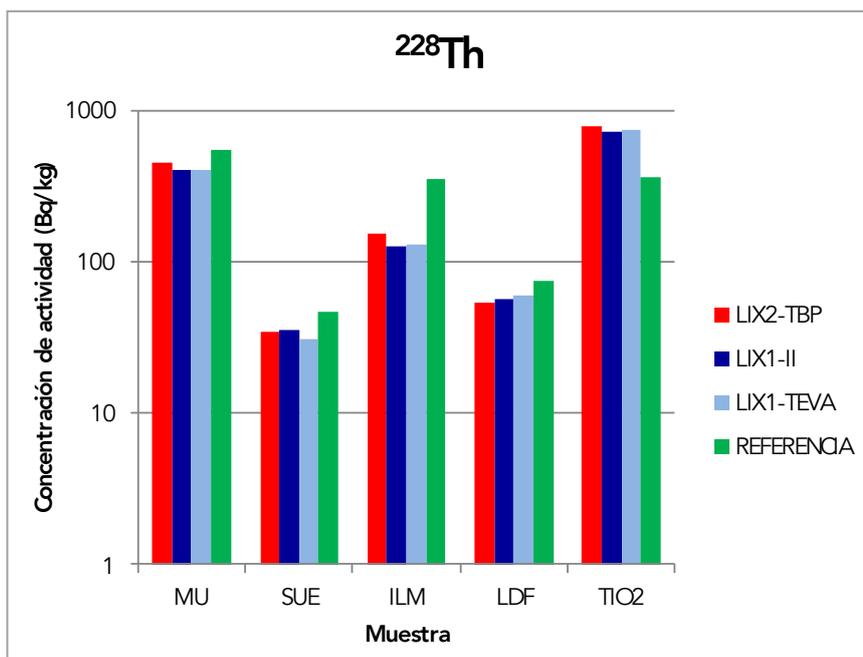


Figura 16. Concentraciones medias de actividad de ^{228}Th según los métodos de lixiviación y aislamiento.

Sobre la gráfica de la figura 16 se puede observar una aparente anomalía en el caso de tionite (TIO2) para ^{228}Th , donde la concentración de actividad obtenida mediante lixiviación es superior al valor de referencia. Se ha indicado ya que en esta muestra el ^{228}Th evoluciona con el tiempo debido a sus elevados contenidos en ^{228}Ra . Entre la realización de las determinaciones de la figura 16 y el instante sobre el que se da el valor de referencia (abril-2014) ha transcurrido en promedio más de 1.5 años, lo cual puede explicar este aparente desajuste.

A la vista de estas gráficas, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Los métodos de lixiviación no consiguen la disolución total de las muestras.
2. La proporción de torio que llega a ser disuelto depende de la matriz analizada.
3. En matrices refractarias, la disolución por lixiviación es especialmente deficiente.

Para apreciar mejor la menor efectividad de la lixiviación, en las figuras 17 y 18 se presentan los porcentajes de disolución de los isótopos ^{232}Th y ^{230}Th , respectivamente.

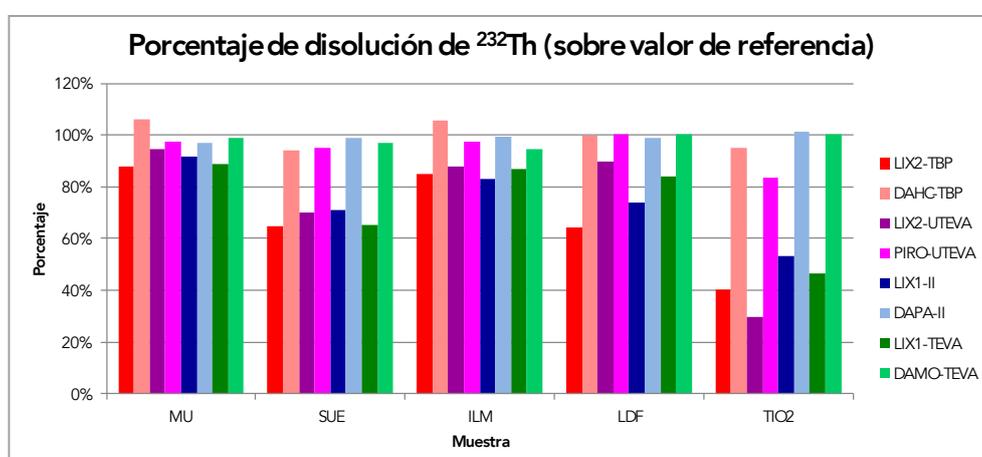


Figura 17. Porcentaje de disolución de ^{232}Th mediante los métodos de lixiviación y los métodos de ataque total por cada método de aislamiento.

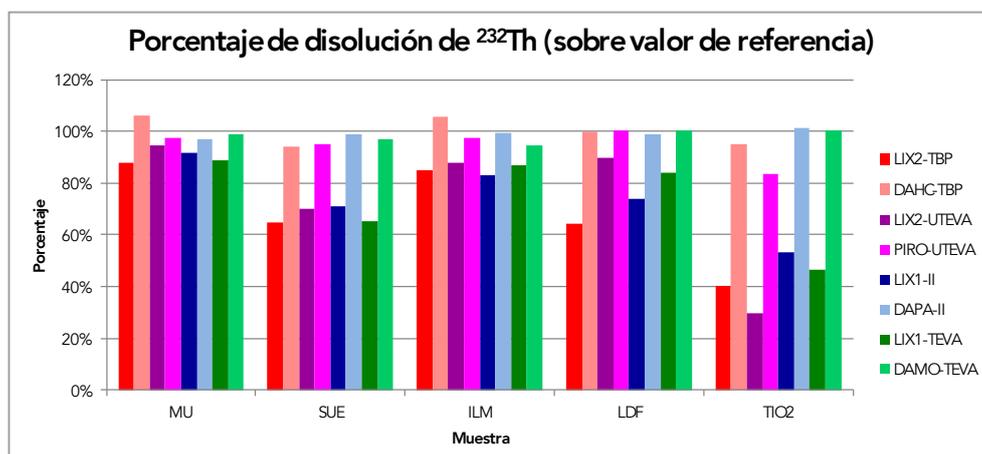


Figura 18. Porcentaje de disolución de ^{230}Th mediante los métodos de lixiviación y los métodos de ataque total por cada método de aislamiento.

En estas figuras se comparan los porcentajes de disolución de los dos isótopos conseguidos mediante los dos métodos de ataque parcial LIX1 y LIX2, y los obtenidos aplicando los métodos de ataque total. Para cada muestra, se emparejan los porcentajes para ambos tipos de ataque parcial y total que corresponden a un mismo método de aislamiento de torio.

A partir de las gráficas de las figuras 17 y 18:

4. Se confirma la conclusión anterior 3 de que la lixiviación es menos efectiva a medida que la muestra presenta una composición más refractaria.
5. Se deduce, adicionalmente, que el porcentaje de disolución de ^{230}Th y ^{232}Th por lixiviación es distinto. Se observa claramente el fraccionamiento de los isótopos ^{230}Th y ^{232}Th , más inaccesible el primero en prácticamente todas las muestras. La diferencia entre isótopos es pequeña en las muestras fácilmente oxidables como LDF y MU, y empieza a ser mayor en la medida en que contienen mayor proporción de minerales o componentes refractarios. El orden de mayor a menor resistencia según la composición es: tionite > ilmenita > suelos, tal y como se muestra en los propios porcentajes de disolución obtenidos tanto para ^{230}Th como para ^{232}Th , pero también a nivel de fraccionamiento, es decir, en ese mismo orden el ^{230}Th es más inaccesible que el ^{232}Th .
6. Se señala que al ^{229}Th añadido como trazador se le supone una accesibilidad total, con lo cual el rendimiento total del procedimiento radioanalítico se verá sobreestimado para aquellos radioisótopos que no presenten un porcentaje de disolución total.

4.3. OBJETIVO 3. ESTUDIO DE LA PREPARACIÓN PARA EL RECUESTO

4.3.1. Análisis de pérdidas de rendimiento e interferencias

Dado que los rendimientos totales obtenidos son inferiores al 100%, como se ha visto en los apartados previos dedicados al ataque de la muestra y el aislamiento de torio, en esta etapa se va a tratar de indagar en qué parte del proceso se produce la pérdida del torio presente en la muestra. Para ello, se mide el rendimiento de electrodeposición trazando las muestras justo después de haber experimentado el proceso de aislamiento. Se calcula la concentración de actividad presente en la disolución que se va a electrodepositar, y por comparación con el valor de referencia de concentración de actividad de las muestras (objetivo 2), se calculan los correspondientes valores de los rendimientos de aislamiento de torio para cada determinación realizada. Hay que tener en cuenta que la aplicación de esta metodología para la estimación de rendimientos, por su propia construcción, implica por la propagación de incertidumbres que los resultados obtenidos estén afectados de una mayor incertidumbre que la habitual.

Las muestras escogidas para realizar el estudio de esta etapa son: escoria de minería de uranio (MU), ilmenita (ILM), suelo (SUE), fango de potabilizadora (LDF), cenizas vegetales (CE2) y tionite (TIO2).

La elección de estas muestras obedece a tratar de determinar si las diferentes matrices en su variedad imponen, por una parte, restricciones a las distintas alternativas propuestas de métodos de ataque y aislamiento de torio, y por otra, para comprobar si el resultado de estas etapas en cuanto a la composición química tiene alguna incidencia sobre la etapa de electrodeposición.

Por otra parte, las disoluciones de las diferentes muestras, tanto antes de comenzar el proceso de aislamiento de torio como al finalizar éste (justo inmediatamente antes de la electrodeposición), son sometidas a análisis químico para observar la supervivencia de las interferencias posibles en cada etapa. La lista de elementos químicos escogidos, mayoritarios y de nivel traza, tratan de dar una visión general del potencial de limpieza o descontaminación, esencialmente, de la etapa de aislamiento de torio, así como analizar su influencia en los rendimientos de electrodeposición obtenidos. El análisis químico se ha realizado externamente a través del Servicio de Análisis Químico de la Universidad del País Vasco.

Para abordar estos ensayos, tanto químicos como radioquímicos, cada laboratorio ha sometido las diferentes muestras a los métodos de ataque de muestra y de aislamiento de torio que le han sido asignados, lo que ha conducido a la realización de 18 determinaciones isotópicas de torio por cada laboratorio (72 determinaciones para el cumplimiento de este subobjetivo), y por otro lado a 18 análisis de 14 parámetros químicos por cada uno de los 4 laboratorios, lo que asciende a un total de 1 008 determinaciones.

Igual que en los subapartados correspondientes a los objetivos anteriores, se han fijado una serie de parámetros para la medida tratando de unificar el tamaño de las incertidumbres y de los LID: los tiempos de medida de 300 000 segundos y las distancias fuente-detector de 5 mm, con una eficiencia de contaje próxima en todos los casos al 25%, cantidad de trazador añadida acordada y constante en todos los ww-casos, así como la cantidad de muestra a tratar que se estableció en 0.3-0.4 gramos.

El esquema que representa la planificación de este proceso de estudio aparece reflejado en la figura 19.

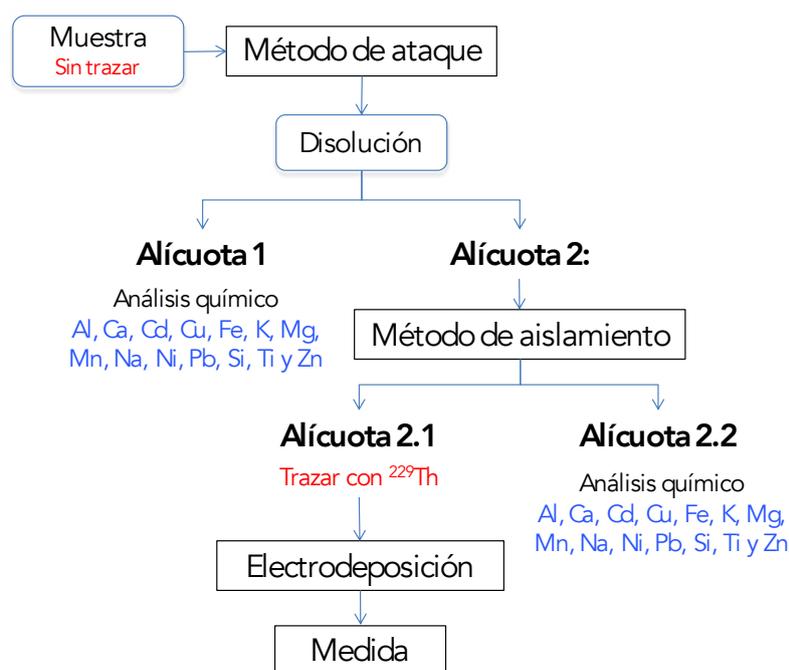


Figura 19.
Planteamiento del estudio para el subobjetivo 3.1.

A continuación, en las figuras 20 y 21 se presentan los resultados de los rendimientos de electrodeposición y de aislamiento de torio obtenidos en esta etapa del objetivo 3, en la figura 20 en función del método de aislamiento y en la otra en función de la muestra procesada.

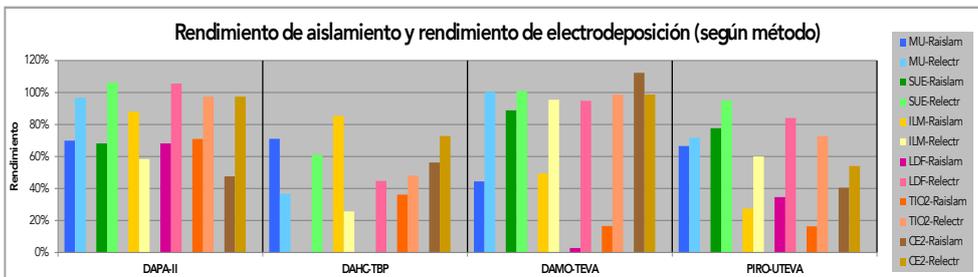


Figura 20. Comparación de los rendimientos de aislamiento y de electrodeposición en función del combinado método de ataque + método de aislamiento (laboratorio).

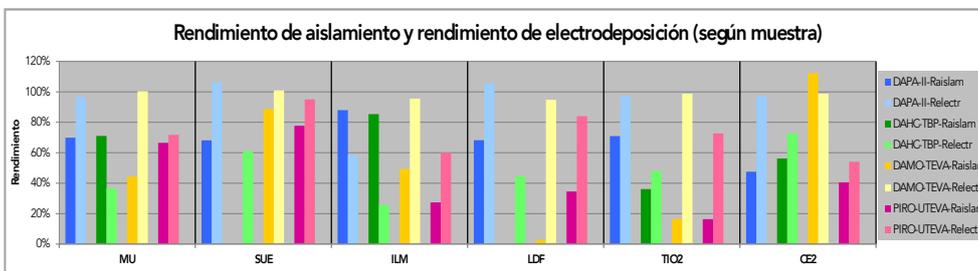


Figura 21. Comparación de los rendimientos de aislamiento y de electrodeposición en función de la muestra.

A partir de estas gráficas, se puede concluir lo siguiente:

- A. Se puede considerar que el método II, tal y como se estableció en el apartado dedicado al objetivo 1, es el más robusto, estable y reproducible, lo que reafirma de nuevo su elección como método común de trabajo.
- B. En general, los rendimientos de aislamiento, son menores que los de electrodeposición.
- C. Se puede observar que los rendimientos de electrodeposición son variables dependiendo del laboratorio considerado.
- D. Además, se observa una alta variabilidad en el rendimiento de electrodeposición en todas las muestras.

Con objeto de analizar a qué es debida esta variabilidad de los rendimientos de electrodeposición, se ha evaluado la dependencia de este rendimiento con la presencia de trazas de elementos químicos residuales en las disoluciones a electrodepositar (recogido en el esquema de la figura 19). En primer lugar, se presenta la capacidad de limpieza de los diferentes procedimientos de aislamiento a partir del análisis de los elementos químicos presentes en las muestras antes y después del proceso de aislamiento. Los resultados aparecen reflejados en las figuras 22 y 23.

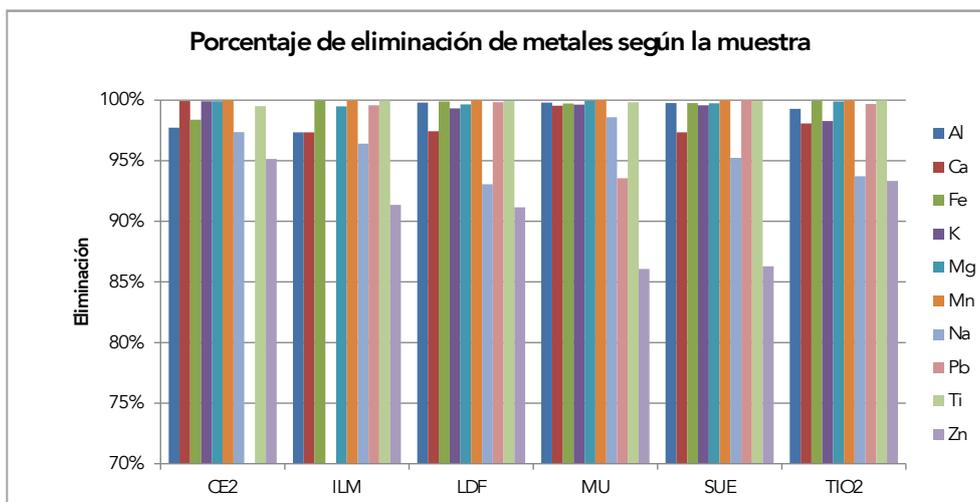


Figura 22. Capacidad de limpieza de la etapa de aislamiento según el tipo de muestra. Valores promedio de los cuatro métodos de aislamiento.

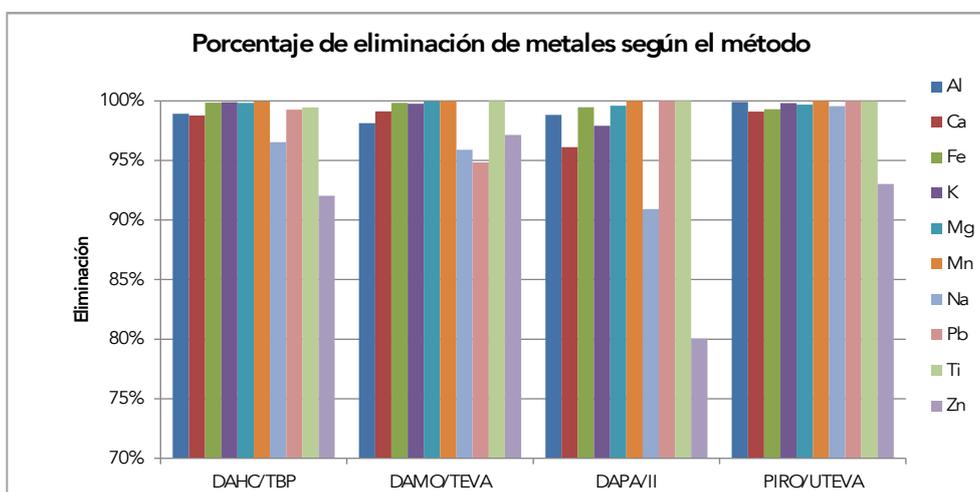


Figura 23. Capacidad de limpieza de la etapa de aislamiento según método de aislamiento de torio. Valores promedio del conjunto de muestras ensayadas.

En la figura 23 se muestran los resultados de descontaminación según los métodos empleados para el ataque de las muestras y para el aislamiento de torio, siendo éste último el que determina realmente esos valores.

Desde ambas figuras se puede apreciar que todos los métodos de aislamiento probados, independientemente del tipo de muestra, son capaces de limpiar prácticamente la totalidad de los interferentes químicos presentes en la disolución, con valores superiores al 95%. Hay que señalar que el elemento que presenta peores resultados es el Zn, sin embargo, su presencia puede estar originada en el intercambio entre la disolución y algunos plásticos con los que se fabrican materiales generales de laboratorio utilizados por los distintos grupos. El intercambio de Zn está favorecido hacia la disolución atendiendo a su solubilidad y a que antes del contacto con esos plásticos la disolución es muy pobre en ese metal. En cualquier caso, en esas cantidades, el Zn no es una interferencia química para el proceso de electrodeposición.

A continuación, se ha realizado un análisis multivariante mediante regresión múltiple, tendente a analizar la dependencia del rendimiento de electrodeposición con el contenido de los metales presentes en las muestras a electrodepositar. En el ajuste se han considerado las concentraciones en la disolución a electrodepositar de Al, Fe, Mg, Na, Zn, K, Ca y Si, pero el resultado no ha proporcionado valores significativos ($R^2 = 0.381$, $p > 0.05$); con lo que no se puede concluir que la variabilidad del proceso de electrodeposición se deba a la existencia de estas trazas. Probablemente habrá que buscarla entre los parámetros físicos que definen el mecanismo de electrodeposición.

4.3.2. Adaptación de la disolución procedente del aislamiento a la etapa de recuento

En este apartado, se recogen las actividades y tareas destinadas al estudio, comparación y, en su caso, propuesta de la manera de hacer compatible la salida de la etapa de aislamiento de torio con la etapa de recuento. Se realiza a través de los procedimientos asociados a las dos técnicas de recuento: la espectrometría alfa con detectores de semiconductor de silicio (EA-PIPS) y la técnica combinada de plasma inductivamente acoplado y espectrometría de masas (ICP-MS).

Para EA-PIPS es necesario disponer de los isótopos de torio en un depósito muy delgado sobre un soporte de dimensiones adecuadas al equipo de medida, por lo general un disco de 25.4 mm de diámetro. El depósito debe ser muy fino para que, aun conteniendo la mayor cantidad de torio posible, las partículas alfa emitidas no pierdan toda o parte de su energía en el camino al detector.

Estos requerimientos permiten actuar mediante dos técnicas de preparación de fuentes espectrométricas: la electrodeposición y la microcoprecipitación. En el primer caso, el soporte es directamente un disco de acero inoxidable que actúa de cátodo en el proceso electrolítico, y en el segundo caso, el soporte es una membrana de pequeño tamaño de poro que recoge el precipitado (0.1 μm de tamaño de poro).

Para ICP-MS, la inyección al equipo debe hacerse en forma de disolución, pero exenta de ciertos agentes que lo pueden dañar (altas concentraciones de ácidos corrosivos como HF o HCl), también de elementos estables que en alta concentración pueden obturar las columnas y de otros elementos que puedan formar conglomerados isobáricos con los isótopos de torio y supongan interferencia en el recuento mediante espectrometría de masas.

Para comparar las dos técnicas de medida y, dentro de EA-PIPS, las dos técnicas de preparación de fuentes espectrométricas, se seleccionaron tres muestras del conjunto de las ya estudiadas previamente: ilmenita (ILM), lodos de potabilizadora (LDF) y suelo (SUE).

Cada grupo de trabajo tomó 3 alícuotas por muestra, que fueron sometidas al procedimiento de ataque asignado a cada laboratorio pero trabajando con el

mismo método de aislamiento de torio, el método común, basado en el uso de resinas de intercambio iónico fuertemente básicas (método II). El producto resultante de este tratamiento de aislamiento a cada alícuota, se dividió en tres fracciones. Una de ellas se destinó al recuento por ICP-MS y las otras dos a EA-PIPS, una para ser preparada por microcoprecipitación y la otra por electrodeposición. El trazador de ^{229}Th se añade al inicio previamente al ataque de la muestra. El volumen de trabajo en términos de determinaciones ha supuesto la realización de 27 determinaciones isotópicas de torio por cada laboratorio (108 determinaciones para el cumplimiento de este subobjetivo).

Para el caso de EA-PIPS y, al igual que en los subapartados correspondientes a los objetivos anteriores, tratando de unificar en lo posible el tamaño de las incertidumbres y de los LID, se han fijado una serie de parámetros para la medida: los tiempos de medida de 300 000 segundos, distancias fuente-detector de 5 mm, con una eficiencia de contaje próxima en todos los casos al 25%, cantidad de trazador añadida acordada y constante en todos los casos, así como la cantidad de muestra a tratar que se estableció en 0.3 gramos.

Utilizando la técnica de ICP-MS solamente se ha determinado ^{232}Th , debido a que el equipo de ICP-MS utilizado es convencional y los niveles de ^{230}Th y ^{228}Th en todas las muestras analizadas se encuentran por debajo de los límites de detección de la técnica en ese modo operativo.

El esquema que da cuenta del planteamiento de las tareas de este subapartado es el que aparece en la siguiente figura 24:

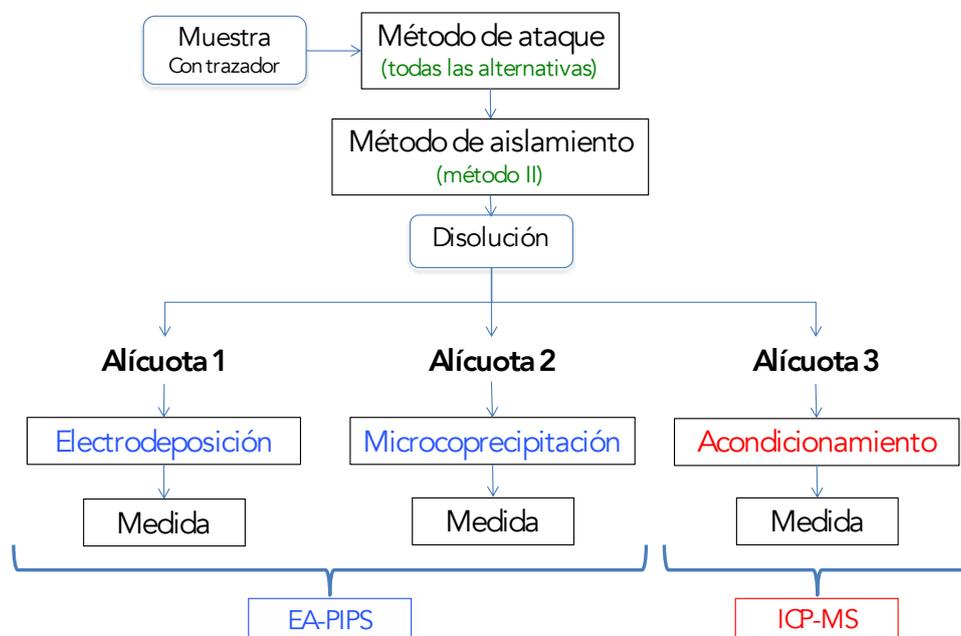


Figura 24.
Planteamiento del estudio de las técnicas utilizadas en la etapa de preparación para el recuento.

En primer lugar, en la figura 25, se presenta la comparación entre los valores de concentración de actividad de ^{232}Th obtenidos para las tres muestras analizadas

por ICP-MS según los cuatro métodos de ataque ensayados (el método de aislamiento de torio es el método común de trabajo). También se presentan los valores de concentración de actividad de referencia de ^{232}Th para esas muestras.

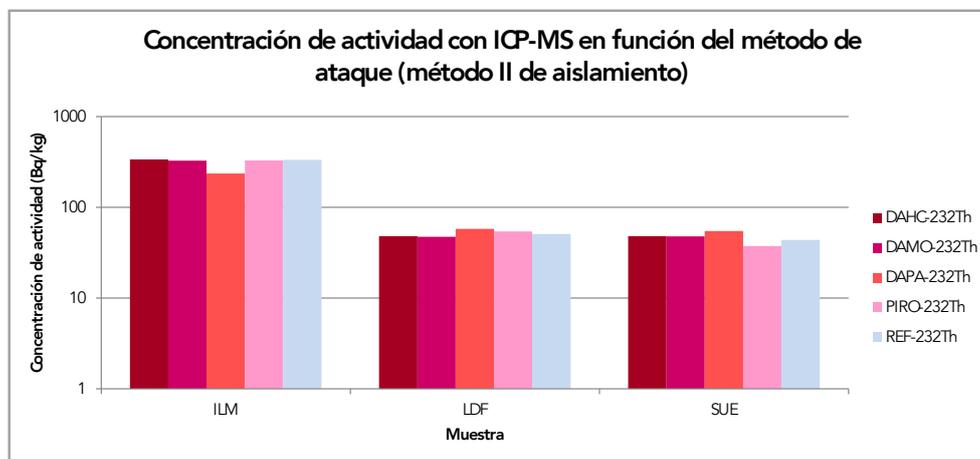


Figura 25. Concentración de actividad de ^{232}Th obtenida mediante ICP-MS con los distintos métodos de ataque y el método común de aislamiento (método II). Se incluye el valor de referencia para ^{232}Th .

Los valores presentados en la figura 25 para los métodos de ataque en vaso cerrado con horno convencional (DAHC), en vaso abierto (DAPA) y mediante pirofusión (PIRO), corresponden a un rendimiento asumido del 100% para el proceso de adaptación para recuento. Bajo esa presunción, se observa que las concentraciones de actividad obtenidas por ICP-MS son bastante cercanas a los valores de referencia, lo que en primera instancia validaría la premisa de que los rendimientos correspondientes a las etapas de ataque y aislamiento son cercanos al 100%. Dado que todos los laboratorios han utilizado el método común de aislamiento de torio (método II), este resultado ratificaría así la robustez de este método elegido como método común de trabajo. No obstante, a simple vista parece existir una no total coherencia entre los resultados mostrados en las figuras 11 y 12 y en las figuras 20 y 21, en las que los rendimientos son inferiores al 100%, y la conclusión derivada de la figura 25, que necesitan ser analizados con más detalle, e incluso pueden requerir la realización de validaciones adicionales.

A continuación, en las figuras 26, 27 y 28 se representan para las tres muestras estudiadas las concentraciones de actividad promedio obtenidas por los cuatro laboratorios preparando las fuentes mediante electrodeposición y microprecipitación, así como los valores de referencia de ^{232}Th , ^{230}Th y ^{228}Th para esas muestras. Cada laboratorio ha actuado con su método de ataque asignado y el método común de aislamiento, utilizándose en los 4 laboratorios el mismo método de electrodeposición y similares métodos de microcoprecipitación, uno usando Ce(III) y el otro Nd(III).

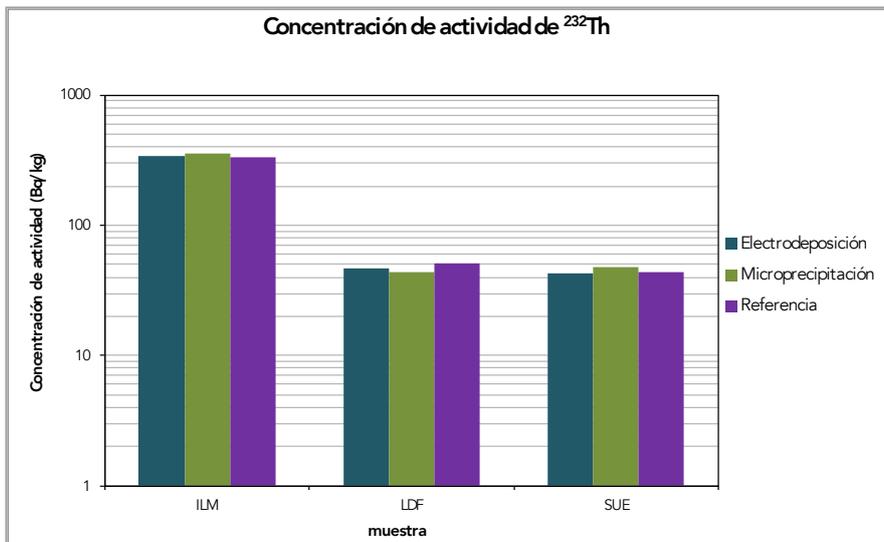


Figura 26. Concentración de actividad de ²³²Th promedio de los 4 laboratorios (métodos de ataque DAHC, DAPA, DAMO y PIRO y método común de aislamiento).

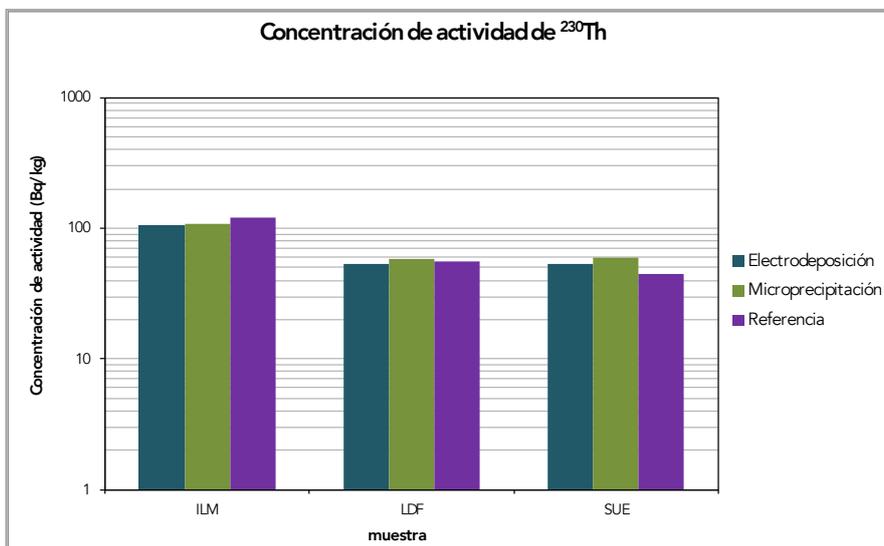


Figura 27. Concentración de actividad de ²³⁰Th promedio de los 4 laboratorios (métodos de ataque DAHC, DAPA, DAMO y PIRO y método común de aislamiento).

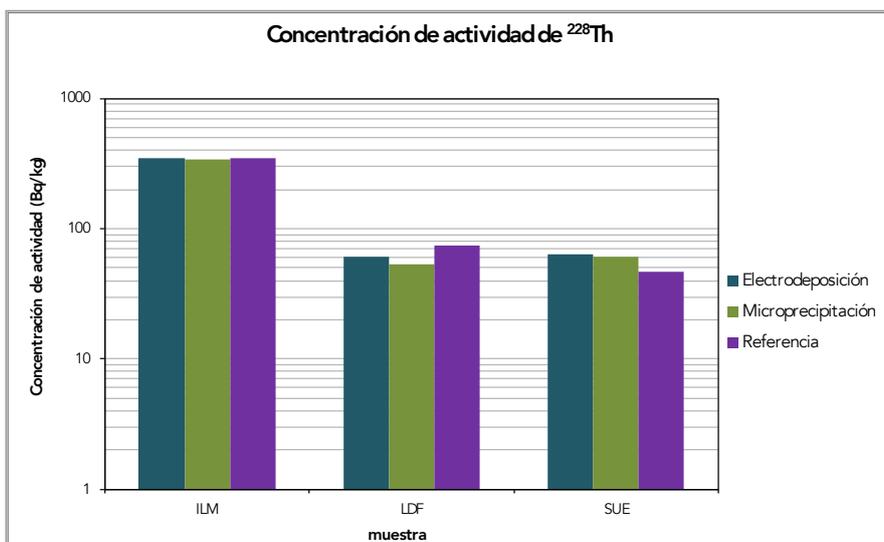


Figura 28. Concentración de actividad de ²²⁸Th promedio de los 4 laboratorios (métodos de ataque DAHC, DAPA, DAMO y PIRO y método común de aislamiento).

Comparando las tres gráficas, se observa que, independientemente de la muestra, los valores de concentración de actividad obtenidos concuerdan muy bien con los valores de referencia para los tres isótopos de torio. Por tanto, se puede concluir que los dos métodos de preparación de fuentes para espectrometría alfa resultan igualmente adecuados para la determinación de torio mediante espectrometría alfa. Junto con la conclusión obtenida desde la figura 25, los resultados muestran que las dos técnicas de recuento ICP-MS y espectrometría alfa son igualmente válidas para la determinación de ^{232}Th . Que ICP-MS sea también útil para determinar ^{230}Th solo depende del equipo empleado para el recuento y de si su LID es inferior o no a la concentración atómica de ese isótopo en la disolución que alimenta este sistema de recuento.

A continuación, se comparan los rendimientos totales obtenidos en las muestras realizadas por electrodeposición y por microcoprecipitación, cuyos resultados se representan en la figura 29.

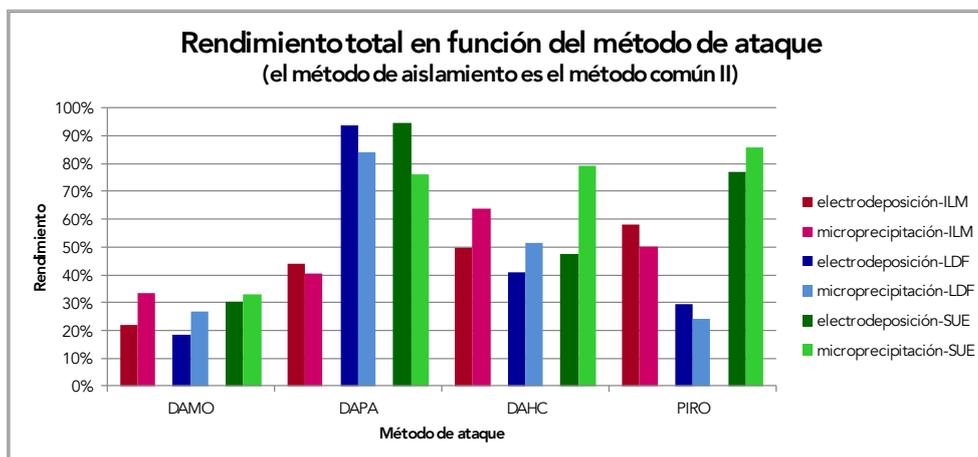


Figura 29. Rendimiento total obtenido por los cuatro laboratorios preparando las fuentes espectrométricas mediante electrodeposición y microcoprecipitación.

Comparando estos resultados entre sí, se concluye que los rendimientos obtenidos por microcoprecipitación y electrodeposición son por lo general similares, siendo en ambos casos variables.

Los resultados denotan claramente una tendencia a que cada laboratorio obtenga mejores rendimientos mediante una de las dos técnicas de preparación de fuentes respecto a la otra, probablemente indicando un mejor entrenamiento en el procedimiento concreto favorecido.

Aunque a tenor de los resultados de la figura 29, en términos de rendimiento, no se puede concluir cuál de las dos técnicas es más conveniente, una y otra presentan ventajas e inconvenientes:

- Los espectros obtenidos por microcoprecipitación tienen, cualitativamente, peor resolución que los obtenidos por electrodeposición, lo que puede afectar a la determinación de ^{230}Th .

- El procedimiento de microcoprecipitación es más rápido que el de electrodeposición y requiere de menos recursos técnicos para aumentar la operatividad: mayor número de muestras simultáneamente.
- La electrodeposición produce fuentes más duraderas.

En cualquier caso, la conclusión fundamental, es que los valores de concentración de actividad, independientemente de la muestra y del método de preparación de fuente, pueden ser considerados como correctos y coherentes.

4.4. OBJETIVO 4. PROPUESTA DE UN PROCEDIMIENTO GENERAL

A lo largo del capítulo 4, en los diferentes apartados, se han ido exponiendo los resultados y las conclusiones más importantes derivadas del estudio de las distintas etapas que componen un método radioquímico completo. Estas conclusiones relativas a la eficacia de cada alternativa estudiada, valorada en función de los rendimientos obtenidos, la validez de las concentraciones de actividad de los tres isótopos de torio, y la dificultad de ser ensamblada en el proceso radioquímico completo, deben ser complementadas con una valoración del coste que implica su implementación.

4.4.1. Comparación de los procedimientos en términos económicos

La valoración económica realizada en este subapartado solo pretende comparar las diferentes alternativas analizadas bajo un mismo marco. Para eso, el análisis comparativo de costos se ha realizado teniendo en cuenta las siguientes premisas para cada una de las etapas del proceso de determinación del torio:

En cuanto a las amortizaciones:

- No se ha considerado la amortización del espectrómetro alfa, ya que todos los grupos han utilizado el mismo.
- Sí que se ha considerado la amortización del equipo de microondas, utilizado en uno de los procedimientos de ataque de muestras analizado. El plazo de amortización ha sido de 8 años, el coste del equipo 50 000 € y se ha considerado el ataque de 10 muestras al día.
- El resto de equipos utilizados han sido considerados, todos ellos, como pequeño equipamiento o directamente fungibles de laboratorio y, por lo tanto, no ha sido tomada en cuenta su amortización. Los equipos de electrodeposición utilizados han sido fabricados por los propios laboratorios.
- Por lo tanto, hay que considerar que los costos que se reseñan en este apartado sirven para establecer comparaciones entre los diferentes métodos, pero no representan el coste real que supone su realización por parte de los diferentes laboratorios.

En cuanto al personal:

- Se ha considerado un costo de 25 €/hora, valor correspondiente al salario de un técnico de laboratorio, teniendo en cuenta los costes patronales y sociales. Este valor es orientativo, dado que es variable en función de los diferentes laboratorios.
- Se ha considerado que el personal involucrado en la realización del análisis son técnicos de laboratorio y, en ningún caso, titulados superiores.
- También se ha considerado que se realiza un único análisis, sin tomar en consideración la posibilidad de realizar varios iguales de forma simultánea. Pero solo se ha considerado el tiempo que el técnico permanece ocupado durante la realización del análisis, que no se corresponde con el tiempo necesario para su realización.
- No se han considerado los tiempos derivados de la realización de la medida y obtención de resultados, ya que son similares para todos los laboratorios.
- Por lo tanto, y como en el caso anterior, hay que considerar que los costos que se reseñan en este apartado sirven para establecer comparaciones entre los diferentes métodos, pero no representan el coste real que supone su realización por parte de los diferentes laboratorios.

En cuanto a los reactivos:

- Se han considerado todos ellos de calidad PA (Proanálisis).
- Se ha considerado que las resinas no se reutilizan bajo ningún concepto.

Tomando en consideración estas premisas, se obtienen los resultados que figuran en la tabla 4.

Método de ataque	DAPA	DAHC	DAMO	PIRO
Reactivos (€)	4.57	2.12	1.86	3.53
Amortización (€)			3.0	
<i>Horas/persona</i>	<i>1.0</i>	<i>1.5</i>	<i>2.0</i>	<i>2.8</i>
Costo personal (€)	25.00	37.50	50.00	68.75
TOTAL (€)	29.57	39.62	54.86	72.28

Método de aislamiento	II	TBP	TEVA	UTEVA
Reactivos (€)	19.21	4.30	17.24	4.20
<i>Horas/persona</i>	<i>1.5</i>	<i>0.5</i>	<i>0.5</i>	<i>1.0</i>
Costo personal (€)	37.50	12.50	12.50	25.00
TOTAL(€)	56.71	16.80	29.74	29.20

Tabla 4. Valoración económica comparativa de todos los procedimientos estudiados.

Preparación de fuentes	Electrodeposición (promedio)	Microcoprecipitación (promedio)
Reactivos (€)	4.43	2.91
<i>Horas/persona</i>	<i>0.4</i>	<i>0.2</i>
Costo personal (€)	9.67	6.08
TOTAL(€)	14.01	8.99

Estos resultados nos permiten extraer las siguientes conclusiones:

A. En cuanto al ataque:

- Los reactivos suponen, en el peor de los casos, un 16% del costo total del ataque (DAPA), permaneciendo en los demás casos en el entorno del 5-6%.
- El costo de la mano de obra es el determinante en esta etapa, siendo el más elevado en el caso de ataque por pirofusión (PIRO) y el menor en el ataque ácido en vaso abierto (DAPA).
- Por lo tanto, el procedimiento de ataque más económico es el realizado en vaso abierto (DAPA) y el más caro el basado en la pirofusión (PIRO).

B. En cuanto al aislamiento:

- En este caso, los reactivos pueden llegar a suponer hasta un 60% del costo total de la etapa, caso del método que emplea resinas TEVA.
- Por lo tanto, el costo de la mano de obra es determinante en esta etapa, aunque no tanto como en la anterior.
- El procedimiento más económico de aplicar es el denominado TBP, siendo el más costoso el que emplea solo resinas de intercambio iónico (método II), que también es el que requiere mayor tiempo de operario.
- Curiosamente, los costos asociados a esta etapa, incluso considerando el uso de resinas específicas no reutilizadas, es ligeramente inferior a los de la etapa de ataque precedente.

C. En cuanto a la preparación de la muestra:

- En este caso, se presentan los valores promedio calculados desde la estimación de todos los laboratorios, ya que para esta etapa todos los grupos han empleado los mismos métodos.
- Los reactivos suponen un porcentaje del costo total de la preparación de la muestra que puede llegar a ser del 20%.
- Ambos procedimientos de preparación de fuentes tienen costes semejantes, siendo ligeramente inferiores en el caso de la microprecipitación por requerir menos tiempo de técnico que la electrodeposición.

De las tres etapas correspondientes, la de preparación de la fuente espectrométrica alfa es la que tiene menor impacto sobre el costo total de la determinación, que evaluada teniendo en cuenta todas las combinaciones oscila entre 55 y 140 €, con todos los condicionantes considerados en su evaluación, reseñados al principio de este subapartado.

4.4.2. Procedimiento recomendado

Vamos a tratar de recomendar un procedimiento radioquímico completo para la determinación de isótopos de torio, emisores alfa, por espectrometría alfa. Antes, es pertinente hacer una serie de consideraciones a la luz de las conclusiones que se han ido obteniendo a lo largo de los diferentes estudios realizados sobre las etapas que lo componen, es decir, sobre la etapa de ataque de la muestra para conseguir el torio en disolución, sobre la etapa de aislamiento, con la que el torio se separa de las interferencias químicas y radioquímicas, y de la etapa de preparación de la fuente para el recuento mediante espectrometría alfa con detectores PIPS.

A. En cuanto al ataque de la muestra:

- La lixiviación, como método de obtener el torio en disolución, no es un método válido porque según las características de la muestra su rendimiento es variable y no previsible, produciéndose además fraccionamiento isotópico.
- Los cuatro métodos de ataque total de la muestra estudiados: digestión ácida en vaso abierto (DAPA), digestión ácida en vaso cerrado con ayuda de horno convencional (DAHC), digestión ácida a alta presión con microondas (DAMO) y ataque mediante pirofusión (PIRO), consiguen en todos los casos la disolución total de torio y por tanto son todos válidos para este fin. Su elección, en consecuencia, dependerá de valorar otros parámetros, como por ejemplo la disponibilidad de equipamiento, el entrenamiento, el tiempo dedicado, el seguimiento paso a paso del proceso de disolución de la muestra, etc.

En un intento de simplificar cualitativamente esta conclusión, el método basado en el uso de microondas sería el recomendado para operarios menos entrenados, debido a que es el mejor protocolizado, aunque hay que tener en cuenta los términos de seguridad implicados en su uso. Probablemente, el más versátil (cantidad de muestra no limitada) y quizás el de mayor potencial es el procedimiento realizado en vaso abierto, aunque requiere mucha experiencia para decidir sobre su punto final. También puede resultar largo en el procesado de la muestra. En una situación intermedia estaría el ataque ácido en vaso cerrado usando horno convencional, donde se trabaja incrementando la presión respecto al método de vaso abierto y, por tanto, aumentando la eficacia del ataque

en términos de tiempo, pero sin controlar el proceso en cada instante. Finalmente, el método de pirofusión, además de requerir experiencia, requiere de más dedicación del operario. Estaría recomendado en los casos más específicos de tratamiento de muestras con elevado contenido en materiales refractarios.

B. En cuanto al aislamiento:

- Se ha concluido que los 4 métodos analizados son adecuados al fin propuesto, conduciendo a resultados de la determinación de concentración de actividad de los isótopos de torio comparables entre sí.
- Aun así, por su robustez, altos y homogéneos rendimientos químicos, recomendamos el método de aislamiento utilizando resinas de intercambio iónico (método II). Este método exige el uso de mayores volúmenes de reactivos y más tiempo que otros métodos de entre los analizados, sin requerir recursos especiales. Es un método clásico de amplia aplicación en los laboratorios de radioquímica, lo que ratifica su robustez y fiabilidad.
- El método basado en el uso de tributil fosfato y resinas de intercambio iónico (método TBP) es igualmente un método clásico, muy extendido entre los laboratorios de radioquímica. En nuestro análisis los rendimientos derivados de su aplicación han sido en algunas muestras más variables que con el método II.
- Los métodos basados en el uso de resinas de extracción cromatográfica (TEVA y UTEVA) son más novedosos, aunque ya también ampliamente utilizados. Su ventaja fundamental radica en el uso de menor cantidad de reactivos y tiempos más cortos de proceso.

C. En cuanto a la preparación de la fuente espectrométrica alfa:

- Los dos métodos analizados, electrodeposición y microcoprecipitación, han proporcionado resultados adecuados y no muy diferenciados en cuanto a rendimiento se refiere.
- Atendiendo a la resolución de los espectros alfa y a la estabilidad de las fuentes, se recomienda claramente la electrodeposición.
- No obstante, se indica que la electrodeposición de torio es un proceso no trivial, donde hay muchas variables a controlar. El método de microprecipitación es más fácil de controlar que el de electrodeposición, aunque tampoco es trivial.

Acorde con estas conclusiones generales, se hará una propuesta de procedimiento completo:

- De manera especial, la propuesta para la primera etapa está constituida por tres métodos: uno para muestras acuosas y dos para muestras sólidas (ataque ácido en vaso abierto y ataque ácido con microondas).

- Para el aislamiento de torio, se recomienda el método basado en resinas de intercambio iónico fuertemente básicas AG -1x8.
- Para la preparación de la fuente espectrométrica alfa se describe el procedimiento de electrodeposición.

Como se ha dicho con anterioridad, todos los métodos ensayados producen resultados precisos de la concentración de actividad de los isótopos de torio. Por lo tanto, las combinaciones de las diferentes alternativas para cada etapa son factibles. La descripción detallada de todas y cada una de estas alternativas se recoge en un anexo aparte de esta memoria.

A continuación, se describe el procedimiento completo.

A. Ataque de muestras

A.a. Muestras acuosas

Se toma un volumen adecuado de muestra en función del contenido de torio presente en el agua. Si el volumen supera los 5 L se concentrará hasta alcanzar dicho volumen.

1. Si la muestra no estaba previamente acidificada se añade HNO_3 65% hasta $\text{pH} < 2$, y si es adecuado trazar, se añade una cantidad conocida y conveniente de trazador ^{229}Th .
2. A la muestra se añade 1 mL de portador de FeCl_3 (50 mg/mL de Fe^{3+}).
3. En caliente y con agitación se añade NH_4OH 25% hasta $\text{pH} = 8$ controlando el pH con papel indicador.
4. Se deja reposar el precipitado al menos 24 horas. Se elimina el sobrenadante y se recoge el precipitado en un vaso de 250 mL. Se vierte el contenido del vaso a un tubo de centrífuga y tras centrifugar 5 minutos a 1 200 rpm se descarta el sobrenadante. Se repite este último paso hasta centrifugar todo el contenido del vaso.
5. Se disuelve el precipitado en el tubo de centrífuga con 25 mL de HNO_3 concentrado. Se transfiere esta disolución a un vaso de 100 mL lavando el tubo de centrífuga con agua destilada.
6. Se lleva a sequedad en placa calefactora y el residuo se redisuelve en 50 mL de HNO_3 8M.

A.b. Muestras sólidas

Aquí se incluyen tanto muestras sólidas inorgánicas como muestras de carácter orgánico. En éste último caso se asume como actuación previa reducir la muestra a "cenizas blancas" mediante calcinación seca a temperaturas entre 500 y 600 °C. Las masas de muestra descritas en la siguiente lista de alternativas se refieren a alícuotas de muestra homogeneizada, seca y/o calcinada (en su caso).

A.b.1. Ataque en vaso abierto - presión atmosférica

1. La muestra, previamente calcinada, se pesa en crisol de teflón (0.3-0.5 g). Se añade la cantidad conocida y conveniente de trazador ^{229}Th .
2. Se añaden 2 mL de agua destilada para amortiguar la reacción posterior de la muestra al entrar en contacto con los reactivos ácidos.
3. Se adicionan 5 mL de HF concentrado y se lleva a sequedad en placa calefactora a 170 °C. Se repite este paso por 2 veces más.
4. Se añaden 5 mL de HCl concentrado y 5 mL de HNO_3 concentrado y se lleva a sequedad. Se repite este paso.
5. Si se observa que la disolución no es completa, se adicionan 5 mL de HF concentrado, 5 mL de HCl concentrado y 5 mL de HNO_3 concentrado, y se lleva la mezcla de nuevo a sequedad.
6. Se añaden 5 mL de HCl concentrado y 2 ml de H_2O_2 33% para eliminar posible materia orgánica remanente. Se lleva de nuevo a sequedad (para muestras biológicas, es recomendable repetir este paso y añadir más H_2O_2).
7. Se redisuelve la muestra con HNO_3 y se pasa a vaso de vidrio para proceder a la separación radioquímica.

A.b.2. Ataque en vaso cerrado – microondas

1. En cada reactor se ponen 0.15-0.4 g de muestra, 2 mL de HNO_3 69%, 2 mL de HCl 37% y 4 mL de HF 48%. Se cierran los reactores y se monta el carrusel².
2. Se programa una rampa de subida de temperatura, la etapa de mantenimiento de las condiciones y la etapa de enfriamiento, de tal manera que se consiga una meseta de temperatura de entre 200 y 240 °C durante 20-30 minutos³.
3. Una vez enfriados los reactores, se desmonta el carrusel y se abren los reactores.
4. Se transvasa el contenido de cada reactor a un vial de polipropileno (puede ser una suspensión).
5. Los reactores se lavan con diversas fracciones de agua desionizada hasta completar 17 mL, que se vierten sucesivamente en el vial de la muestra (volumen total: 25 mL).
6. Se añaden 0.75 mL de disolución 10 mg/mL de Nd^{3+} y se agita para homogeneizar.

² El fabricante de cada equipo marcará las pautas adecuadas de potencia y presión máxima en cada reactor.

³ De nuevo el fabricante de cada equipo marcará las pautas adecuadas de potencia y presión máxima en cada reactor.

7. Se añaden 2 mL de HF concentrado, se cierra el vial y se agita vigorosamente durante al menos 1 minuto, apareciendo un precipitado blanco de NdF_3 .
8. La suspensión se deja en reposo 30 minutos (un baño de hielo es recomendable).
9. La suspensión se centrifuga (5 min a 3000-4000 rpm).
10. Al tubo con el precipitado se le añaden 4 mL de HNO_3 69% y 4 mL de ácido bórico 4%, y se calienta al baño maría hasta disolver el precipitado.
11. La disolución se pasa a un vaso/crisol de teflón, y se calienta en placa a 180°C para llevar a sequedad.
12. Al residuo resultante del paso anterior se le añaden 5 mL de HNO_3 69% y se calienta en placa a 180°C hasta llevar a sequedad. Se repite este proceso dos veces más.
13. Al residuo final anterior se le añaden 2 mL de HNO_3 69% y se calienta en placa para ayudar a disolverlo transfiriendo la disolución seguidamente a un vaso de vidrio. Se lava el recipiente de teflón con sucesivas porciones de H_2O que se unen a la muestra hasta completar unos 30 mL totales.
14. Mientras se agita la disolución, se añade NaOH 6M hasta pH 8-9 (o viraje fenolftaleína), manteniendo la agitación 5-10 minutos y dejándola reposar otros 30 minutos para que se asiente el precipitado de $\text{Nd}(\text{OH})_3$.
15. La suspensión se centrifuga (5 min a 3000-4000 rpm) y se desecha el sobrenadante.
16. Se lava el precipitado con NaOH 1%, se centrifuga de nuevo y se desecha el sobrenadante.
17. El precipitado se disuelve en 50 mL de HNO_3 8M para la etapa de aislamiento.

B. Aislamiento de torio

Basado en el uso de resinas de intercambio aniónico, fuertemente básicas.

Sobre una muestra pretratada hasta disponer de una disolución de torio de 50 mL en HNO_3 8M, se procede con los siguientes pasos:

1. A la disolución de torio se añade 1 mL de H_2O_2 30% y se calienta la muestra en placa calefactora hasta que cesa la reacción.
2. Se añaden 0.15 g de NaNO_2 y se calienta la muestra en placa calefactora hasta que cesen los vapores nitrosos.
3. 3 g de resina AG-1x8 suspendida en agua desionizada se vierte en columnas de vidrio de 15 mm de diámetro hasta que decanta y se estabiliza el lecho. La resina se acondiciona mediante 150 mL de HNO_3 8M con un caudal aproximado de 1 mL/min.
4. Se pasa la muestra por dicha columna con un caudal aproximado de 0.5 mL/min, quedando retenido el torio.

5. Se lava la columna con 150 mL de HNO_3 8M con un caudal aproximado de 1 mL/min.
6. Se eluye el torio con 80 mL de HCl 8M con un caudal de aproximadamente 0.5 mL/min, disolución que se reserva para la fase de preparación para el recuento.

C. Preparación de fuentes para espectrometría alfa - electrodeposición

1. La disolución procedente del aislamiento se evapora hasta casi sequedad y se convierte el residuo a la forma nitrato mediante tratamientos sucesivos con porciones de 1 mL de HNO_3 concentrado.
2. Sobre la última adición de HNO_3 se añade 1 mL de Na_2SO_4 0.3M y se lleva a sequedad total.
3. El residuo se disuelve con 500 μL de H_2SO_4 95-97%.
4. Se añaden 10 mL de agua destilada y 3 gotas de azul de timol al 0.04%.
5. Se ajusta el pH entre 2.1 y 2.4 con NH_4OH (el indicador vira de violeta a color amarillo-naranja) y se vierte la disolución a la célula de electrodeposición.
6. Se lava el vaso con H_2SO_4 al 1% cuyo pH ha sido previamente ajustado a 2.3 en tres porciones de 4 mL, 3 mL y 3 mL, y se añaden a la célula.
7. El ánodo de platino se coloca a una distancia de 20 mm de la plancheta de acero y se electrodeposita durante 2.5 minutos a una intensidad de corriente de 0.8 A, otros 2.5 minutos a 0.9 A y a partir de ahí a 1.0 A hasta completar 1 h.
8. Se añade 1 mL de NH_4OH 25% aproximadamente 1 minuto antes de cortar la corriente.
9. Se corta la corriente bruscamente y se desmonta la célula de electrodeposición.
10. La plancheta se lava con una solución de NH_4OH al 1% y se deja secar la plancheta al aire.

4.4.3. Metodología de cálculo de incertidumbres y límite de detección

El procedimiento químico se completa con el recuento en un equipo de espectrometría alfa y el análisis del espectro resultante. La presentación de los resultados conlleva el cálculo de las concentraciones de actividad, sus incertidumbres y los límites inferiores de detección (LID) siguiendo la normativa y recomendaciones internacionales.

Se consideran las siguientes equivalencias:

M	Masa de la muestra, en kg
a	Actividad por unidad de masa, en Bq/kg
A	Actividad añadida del trazador, en Bq
t_g, t_0	Tiempos de recuento de la muestra y del fondo, en seg
r_g, r_{gt}	Tasas de recuento del pico de la muestra y del trazador, en seg^{-1}
r_0, r_{0t}	Tasa de recuento de fondo en las ROI de los picos de la muestra y del trazador, en seg^{-1}
$u(x)$	Incertidumbre de la magnitud x
$u_{rel}(x)$	Incertidumbre relativa de la magnitud x , definida como $u_{rel}(x)=u(x)/x$, en tanto por uno
L_D	Límite de detección, en Bq/kg
R	Rendimiento total del proceso de determinación, en tanto por uno

La actividad por unidad de masa se calcula como:

$$a = \frac{A \cdot (r_g - r_0)}{m \cdot (r_{gt} - r_{0t})}$$

y su incertidumbre, siguiendo la metodología de cálculo presentada en: JCGM 100 – *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement* (ISO/IEC Guide 98-3), se evalúa según la siguiente expresión:

$$u(a) = a \sqrt{\frac{1}{(r_g - r_0)^2} \left(\frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \right) + \frac{1}{(r_{gt} - r_{0t})^2} \left(\frac{r_{gt}}{t_g} + \frac{r_{0t}}{t_0} \right) + u_{rel}^2(A) + u_{rel}^2(m)}$$

donde se ha considerado que el tiempo de medida de la muestra y del fondo no son iguales.

El término $u_{rel}(A)$ de la expresión anterior se determina mediante:

$$u_{rel}(A) = \frac{u(A)}{A},$$

donde $u(A)$ se calcula combinando todas las incertidumbres asociadas a la actividad de trazador añadida, típicamente:

- Incertidumbre según certificado del trazador.
- Incertidumbres asociadas a la preparación de las diferentes disoluciones.
- Incertidumbre asociada a la introducción de la actividad A en la muestra.

Por último, el límite de detección, según la norma ISO 11929 (ISO 11929:2010 *Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation -- Fundamentals and application*), se obtiene aplicando la siguiente expresión:

$$L_D = \frac{\frac{k \cdot A}{m \cdot (r_{gt} - r_{0t})} \left[2 \sqrt{\frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} + \frac{k}{t_g}} \right]}{1 - k^2 \left[\frac{1}{(r_{gt} - r_{0t})^2} \left(\frac{r_{gt}}{t_g} + \frac{r_{0t}}{t_0} \right) + u_{rel}^2 (A) + u_{rel}^2 (m) \right]}$$

El rendimiento total del proceso, no necesario para el cálculo de la actividad por unidad de masa, a , pero sí para el control de calidad del proceso de determinación de torio, se calcula como:

$$R = \frac{r_{gt} - r_{0t}}{A}$$

5. Conclusiones

La realización de alrededor de 600 determinaciones isotópicas de torio mediante espectrometría alfa y el análisis de sus resultados para ^{232}Th , ^{230}Th y ^{228}Th , nos permite establecer las siguientes conclusiones, que ya se han ido puntualizando a lo largo del capítulo 4 de este documento.

Se ha hecho la propuesta de un método completo para la determinación de isótopos de torio emisores alfa en muestras de diversas características de origen ambiental e industrial, utilizándose la espectrometría alfa como técnica de recuento.

Para esta propuesta se han seleccionado los métodos más robustos y fiables entre los ensayados que conciernen a cada una de las etapas que conforman el proceso completo químico: ataque de las muestras (destrucción total), aislamiento de torio y preparación para el recuento.

A pesar de la elección, se ha concluido que cualquier combinación entre las alternativas ensayadas para las diferentes etapas proporciona resultados precisos y correctos de las concentraciones de actividad de ^{232}Th , ^{230}Th y ^{228}Th en prácticamente cualquier tipo de muestra. Solo es necesario tener muy presente:

1. Como método de ataque, la lixiviación no produce resultados reproducibles. Solo se puede entender útil si el objetivo es la comparación de resultados sobre una matriz única mediante un método operativamente definido.
2. Un método de ataque que suponga la disolución completa de la muestra, es la única garantía de obtener una disolución representativa de los contenidos isotópicos de torio de la muestra.
3. El ensamblaje de dos de las etapas requiere un cuidado especial y aconseja ser testado antes de su incorporación para rutina. Asegurarse de compatibilizar los dos métodos que corresponden a sendas etapas es garantía de rendimientos más elevados y estables.
4. Para la etapa de aislamiento, todos los métodos ensayados consiguen una excelente descontaminación química de posibles interferencias.
5. Ningún método para cualquiera de las etapas es trivial en su aplicación. Todos ellos exigen un entrenamiento específico.
6. En la etapa de preparación de fuentes para el recuento por espectrometría alfa, la electrodeposición produce fuentes de alta calidad espectrométrica, pero la regularidad de sus rendimientos exige optimizar los parámetros físicos que la definen. La microcoprecipitación como alternativa es algo más sencilla de realizar, pero la calidad espectrométrica de las fuentes es por lo general peor y más variable, comprometiéndose ocasionalmente la determinación de ^{230}Th .
7. La determinación de isótopos de torio mediante técnicas emergentes como ICP-MS también produce resultados correctos y precisos de ^{232}Th . La posibilidad de determinar otros isótopos de torio, concretamente ^{230}Th , es altamente dependiente del equipo utilizado.
8. Desde un punto de vista económico, el coste relativo en tiempo, dinero y recursos es variable dependiendo de la combinación de los métodos correspondientes a cada una de las etapas.

6. Bibliografía

1. Álvarez A, Palomares J (1988) Determinación de ^{230}Th en Suelos. CIEMAT, Madrid. I.S.B.N. 84-7834-002-5.
2. Casacuberta N, Lehitani M, Mantero J, Masqué P, García-Orellana J, García-Tenorio R (2012) A Sequential Extraction Technique for the Determination of U and Th Radioactive Isotopes through Alpha Spectrometry in NORM Samples. *Appl Radiat Isot.* 70: 658-573.
3. Eichrom (2014) Rare Earth Fluoride Microprecipitation (Source Preparation). Eichrom Technologies, LLC, Method No: SPA01, Analytical Procedure Revision: 1.2, pp: 7.
4. EML (1997) Procedures Manual, 28th Edition, HASL-300. Environmental Measurement Laboratory. U.S. Department of Energy. 4.5.4 Th-01-TC Thorium in Urine, Rev.0, 6 pp.
5. EPA (1992) EPA Method 3050A. Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. Revision 1, July, Washington, DC.
6. EPA (1996) EPA Method 3050B. Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. Revision 2, Dec, Washington, DC.
7. Gázquez M J, Mantero J, Bolívar J P, García-Tenorio R, Vaca F and Lozano R L (2011) Physico-chemical and radioactive characterization of TiO_2 undissolved mud for its valorization. *J Hazard Mater.* 191: 269 – 276
8. Hallstadius L, (1984) A Method for the Electrodeposition of Actinides. *Nucl Instrum Methods Phys Res.* 223: 266-267.
9. Herranz, M.; JC.Lozano, F. Mosqueda, J. Galván, A. Párraga, JP. Bolívar, R. García-Tenorio (2017) Low-level Determination of Th-isotopes by alpha spectrometry. Part 1: Evaluation of radiochemical separation methods. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 314.
10. Holm E, Fukai R (1977) Method for Multi-element Alpha-spectrometry of Actinides and its Application to Environmental Radioactivity Studies. *Talanta.* 24: 659-664.
11. IAEA (2014) Radiation Protection and Safety of Radiation Sources: International Basic Safety Standards General Safety Requirements Part 3. International Atomic Energy Agency, Vienna.
12. IAEA web page. <https://nucleus.iaea.org/rpst/ReferenceProducts/ReferenceMaterials/Radionuclides/index.htm>. Accessed 12 December 2016.
13. ISO 11929 (2010) Determination of the Characteristic Limits (Decision Threshold, Detection Limit and Limits of the Confidence Interval) for Measurements of Ionizing Radiation. Fundamentals and Application. International Organization for Standardization, ISO. Geneva (Switzerland).
14. ISO/IEC Guide 98-3 (2008) Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM). International Organization for Standardization, ISO. Geneva (Switzerland).

15. ISO/IEC 17043 (2010). Conformity assessment -General requirements for proficiency testing. International Organization for Standardization, ISO. Geneva (Switzerland).
16. Jiang F S, Lee S C, Bakhtiar S N, Kuroda P K (1986) Determination of Thorium, Uranium and Plutonium Isotopes in Atmospheric Samples. *J Radioanal Nucl Chem.* 100: 65-72.
17. Lehitani M, Mantero J, Casacuberta N, Masqué P, García-Tenorio R (2012) Comparison of two Sequential Separation Methods for U and Th Determination in Environmental Samples by Alpha-particle Spectrometry. *Radiochim Acta* 100: 431-438.
18. Lozano, J C, Herranz, M.; F. Mosqueda, G. Manjón, R. Idoeta, B. Quintana, R. Garcia-Tenorio and J. P. Bolivar. (2017) Low-level Determination of Th-isotopes by alpha spectrometry. Part 2: Evaluation of methods for dissolution of samples and for test sample preparation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 314.
19. Mantero J, Lehitane M, Hurtado S, García-Tenorio R (2010) Radionuclide determination of actinoids in refractory matrices by alkali fusion. *J Radioanal Nucl Chem.* 286: 557-563.
20. Mantero J, Gázquez M J, Bolívar J P, García-Tenorio R and Vaca F (2013) Radioactive characterization of the main materials involved in the titanium dioxide production process and their environmental radiological impact. *J Environ Radioact.* 120: 26-32.
21. Maxwell S L III (2006) Rapid Column Extraction Method for Actinides and Sr-89/90 in Water Samples. *J Radioanal Nucl Chem.* 267: 537-543.
22. Maxwell S L, Hutchison J B, McAlister D R (2015) Rapid fusion method for the determination of refractory thorium and uranium isotopes in soil samples. *J Radioanal Nucl Chem.* 305: 631-641.
23. NPL web page. <http://www.npl.co.uk/pte>. Accessed 12 December 2016.
24. Pilviö R, Bickel M (2000) Actinoid Separations by Extraction Chromatography. *Appl Radiat Isot.* 53: 273-277.
25. Rao TP, Metilda P, Gladis JM (2006) Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination—an overview. *Talanta.* 68:1047-1064.
26. Reference Materials/Radionuclides/index.htm. Accessed 12 December 2016.
27. Rodríguez y Baena A M, Miquel J C, Masqué P, Povinec P P, La Rosa J (2006) A Single vs. Double Spike Approach to Improve the Accuracy of ^{234}Th Measurements in Small-volume Seawater Samples. *Marine Chemistry.* 100: 269-281.
28. Tsai T-L, Lin C-C, Chu TC (2008) Microcolumn Solid Phase Extraction to Determine Uranium and Thorium in Environmental Samples. *Appl Radiat Isot.* 66: 1097-1103.

Anexo

METODOLOGÍA

1. APARATOS Y MATERIAL

1.1. Equipos

En este apartado se hace una descripción resumida de aquellos recursos que por su importancia en el contexto del trabajo merecen ser reseñados:

- Espectrómetros alfa:
 - o Canberra, Modelo 7401V, Multicanal ORTEC, Detectores PIPS 450 mm², Software de gestión de espectros ORTEC Maestro 19, Software de desarrollo propio para análisis de espectros (ALFIT) .
- ICP-MS
 - o ICP-QQQ-MS Agilent 8800
 - o Diluidor automático CETAC SDS-550
- Hornos microondas:
 - o ANTON PAAR, Modelo Multiwave 3000. Rotor XF-100
- Equipos de electrodeposición:
 - o Desarrollo propio
- Equipo para cromatografía de extracción a vacío:
 - o TRISKEM Vac12

1.2. Material

- Los reactivos empleados son en general de calidad reactivo analítico
- Material general de vidrio
- Material general de teflón
- Intercambio iónico:
 - o Resina de intercambio aniónico fuertemente básica AG -1x8, 100-200 µm
 - o Columnas de diámetro interno 15 mm, 200 mm largo
- Extracción cromatográfica por gravedad:
 - o Resina de extracción cromatográfica UTEVA, TRISKEM 100-200 µm
 - o Columna Triskem AC-141-AL
- Extracción cromatográfica con tiro forzado:
 - o Resina de extracción cromatográfica TEVA, TRISKEM 50-100 µm
 - o Cartucho de 2 mL preparado para uso, Triskem TE-R10-S.
- Membranas TRISKEM Resolve 25 mm, 0.1 µm
- Embudos de filtración Eichrom de polipropileno para membranas de 25 mm de diámetro.
- Planchetas de acero inoxidable pulidas a espejo
- Crisoles de cuarzo de 50 mL
- Reactores Savillex 60 mL

2. MÉTODOS

A continuación se describen las alternativas correspondientes a cada etapa del procedimiento radioquímico completo. En la descripción se sigue el orden lógico de las etapas dentro del procedimiento completo: método de disolución de torio (ataque de la muestra), método de aislamiento de torio y método de preparación para el recuento.

2.1. Ataque de muestras

2.1.1. Muestras acuosas

En este tipo de muestras, el torio está ya en disolución y por lo tanto no se realiza un ataque de la muestra propiamente dicho. Básicamente el tratamiento preliminar busca la preconcentración del elemento para hacer más manejable la muestra, aunque este paso puede ya constituir en sí mismo una etapa selectiva de separación.

Alternativa 1

Se toma un volumen adecuado de muestra en función del contenido de Th presente en el agua. Si el volumen supera los 5 L se concentrará hasta alcanzar dicho volumen.

1. Si la muestra no estaba previamente acidificada se añade HNO_3 65% hasta $\text{pH} < 2$, y si es adecuado trazar, se añade una cantidad conocida y conveniente de trazador ^{229}Th .
2. Con un volumen de muestra de 1 L, se añade 1 mL de portador de FeCl_3 (50 mg/mL de Fe^{3+}).
3. En caliente y con agitación se añade NH_4OH 25% hasta $\text{pH} = 8$ controlando el pH con papel indicador.
4. Se deja reposar el precipitado al menos 24 horas. Se elimina el sobrenadante y se recoge el precipitado en un vaso de 250 mL. Se vierte el contenido del vaso a un tubo de centrífuga y tras centrifugar 5 minutos a 1200 rpm se descarta el sobrenadante. Se repite este último paso hasta centrifugar todo el contenido del vaso.
5. Se disuelve el precipitado en el tubo de centrífuga con 25 mL de HNO_3 65%. Se transfiere esta disolución a un vaso de 100 mL lavando el tubo de centrífuga con agua destilada.
6. Se lleva a sequedad en placa calefactora y el residuo se redisuelve en 50 mL de HNO_3 8M.

Alternativa 2

Se asume disponer ya de una disolución de torio previamente trazada, si es pertinente, con ^{229}Th , y acidulada a pH:1-2.

1. A la disolución se le añaden hasta 250 mg de Ca^{2+} por litro de muestra ($3.2\text{M Ca}(\text{NO}_3)_2$) o 50 mg mínimo, 5 mL de $3.2\text{M }(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, y 5 mg Ba^{2+} (disolución de BaCl_2).
2. Se añaden unas gotas de pfenolftaleína y se acondiciona el pH a 9-10 con NH_4OH (hasta viraje del indicador) para formar un precipitado de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{BaCO}_3$ (contiene el torio).
3. Se deja reposar la suspensión hasta que quede bien asentado el precipitado para poder eliminar el exceso de sobrenadante mediante sifón.
4. Se centrifuga la suspensión (2000-4000 rpm, 5 minutos) y se desecha el sobrenadante. El precipitado se lava con 10 mL de NH_4OH 0.1M, y se vuelve a centrifugar (2000-4000 rpm, 5 minutos), desechando de nuevo el enjuague.
5. El precipitado se disuelve en 8 mL de 6M HNO_3 y 8 mL de $2\text{M Al}(\text{NO}_3)_3$. La disolución final contiene 16 mL of 3M HNO_3 y $1\text{M Al}(\text{NO}_3)_3$.

Alternativa 3

Se asume disponer ya de una disolución de torio previamente trazada, si es pertinente, con ^{229}Th , y acidulada a pH:1-2.

1. Por litro de muestra, se añaden 40 mg de Fe^{3+} y se provoca la coprecipitación de torio con hidróxido de hierro añadiendo NH_4OH concentrado hasta pH 8-9.
2. Se deja reposar la suspensión hasta que el precipitado quede bien asentado para poder eliminar el exceso de sobrenadante mediante sifón o vertido.
3. Se centrifuga la suspensión (2000-4000 rpm, 5 minutos).
4. El sobrenadante es eliminado, y el precipitado conteniendo al torio se disuelve en 5-10 mL de HNO_3 3M.

2.1.2. Muestras sólidas**A) Destrucción total de la muestra**

Aquí se incluyen tanto muestras sólidas inorgánicas como muestras de carácter orgánico. En éste último caso se asume como actuación previa reducir la muestra a cenizas blancas mediante calcinación seca a temperaturas entre 500 y 600 °C. Las masas de muestra descritas en la siguiente lista de alternativas se refieren a alícuotas de muestra homogeneizada, seca y/o calcinada (en su caso).

Alternativa 1 (Ataque en vaso cerrado – horno convencional)

1. En un recipiente Savillex (reactor) se añade la muestra (0.2-0.4 g) y la cantidad conveniente y conocida de trazador ^{229}Th .
2. Se vierten las cantidades de reactivos para la mezcla ácida directamente en el reactor: 5 mL de HF concentrado (47%), 2.5 mL de HNO_3 concentrado (69%), 1 mL de HCl concentrado (37%) y 1 mL de H_2O_2 33%.
3. Se cierra el reactor Savillex con la mano y posteriormente se asegura el cierre con la llave especial (no excediendo de un cuarto de vuelta con la llave).
4. Se calienta a 100°C durante 8h en una estufa/horno convencional de laboratorio.
5. Transcurrido ese tiempo, se saca el reactor de la estufa/horno y se enfría a temperatura ambiente.
6. Se abre el reactor y el contenido se trasvasa a un vaso de teflón. Con la ayuda de una pipeta limpiamos varias veces el reactor utilizando un total de 3 mL de HCl y 4 mL de HNO_3 .
7. Llevar a sequedad con temperatura moderada sobre unos 80°C máximo.
8. Añadiremos 3 ml HClO_4 , se lleva a evaporación total sobre una placa a 80°C máximo.
9. Disolver con 10 ml HNO_3 concentrado residuo anterior y repetir con 10 ml HNO_3 concentrado.
10. Retirar el vaso de la estufa y disolver con 10 ml HNO_3 8M.

Alternativa 2 (Ataque en vaso abierto - presión atmosférica)

1. La muestra, previamente calcinada a 600°C , se pesa en crisol de teflón (0.3-0.5 g). Se añade la cantidad conocida y conveniente de trazador ^{229}Th .
2. Se añaden 2 mL de agua destilada para amortiguar la reacción posterior de la muestra al entrar en contacto con los reactivos ácidos.
3. Se adicionan 5 mL de HF concentrado y se lleva a sequedad en placa calefactora a 170°C . Se repite este paso por 2 veces más.
4. Se añaden 5 mL de HCl concentrado y 5 mL de HNO_3 concentrado y se lleva a sequedad. Se repite este paso.
5. Si se observa que la disolución no es completa, se adicionan 5 mL de HF concentrado, 5 mL de HCl concentrado y 5 mL de HNO_3 concentrado, y se lleva la mezcla de nuevo a sequedad.
6. Se añaden 5 mL de HCl concentrado y 2 ml de H_2O_2 33% para eliminar posible materia orgánica remanente. Se lleva de nuevo a sequedad (para muestras biológicas, es recomendable repetir este paso y añadir más H_2O_2).
7. Se redisuelve la muestra con HNO_3 y se pasa a vaso de vidrio para proceder a la separación radioquímica.

Alternativa 3 (Ataque en vaso cerrado – microondas)

1. En cada reactor se ponen 0.15-0.4 g de muestra, 2 mL de HNO₃ 69%, 2 mL de HCl 37% y 4 mL de HF 48%. Se cierran los reactores y se monta el carrusel¹.
2. Se programa una rampa de subida de temperatura, la etapa de mantenimiento de las condiciones y la etapa de enfriamiento, de tal manera que se consiga una meseta de temperatura de entre 200 y 240 °C durante 20-30 minutos².
3. Una vez enfriados los reactores, se desmonta el carrusel y se abren los reactores.
4. Se transvasa el contenido de cada reactor a un vial de polipropileno (puede ser una suspensión).
5. Los reactores se lavan con diversas fracciones de agua desionizada hasta completar 17 mL, que se vierten sucesivamente en el vial de la muestra (volumen total: 25 mL).
6. Se añaden 0.75 mL de disolución 10 mg/mL de Nd³⁺ y se agita para homogeneizar.
7. Se añaden 2 mL de HF concentrado, se cierra el vial y se agita vigorosamente durante al menos 1 minuto, apreciando un precipitado blanco de NdF₃.
8. La suspensión se deja en reposo 30 minutos (un baño de hielo es recomendable).
9. La suspensión se centrifuga (5 min a 3000-4000 rpm)
10. Al tubo con el precipitado se le añaden 4 mL de HNO₃ 69% y 4 mL de ácido bórico 4%, y se calienta al baño maría hasta disolver el precipitado.
11. La disolución se pasa a un vaso/crisol de teflón, y se calienta en placa a 180 °C para llevar a sequedad.
12. Al residuo resultante del paso anterior se le añaden 5 mL de HNO₃ 69% y se calienta en placa a 180 °C hasta llevar a sequedad. Se repite este proceso dos veces más.
13. Al residuo final anterior se le añaden 2 mL de HNO₃ 69% y se calienta en placa para ayudar a disolverlo transfiriendo la disolución seguidamente a un vaso de vidrio. Se lava el recipiente de teflón con sucesivas porciones de H₂O que se unen a la muestra hasta completar unos 30 mL totales.
14. Mientras se agita la disolución, se añade NaOH 6M hasta pH 8-9 (o viraje fenolftaleína), manteniendo la agitación 5-10 minutos y dejándola reposar otros 30 minutos para que se asiente el precipitado de Nd(OH)₃.

¹ El fabricante de cada equipo marcará las pautas adecuadas de potencia y presión máxima en cada reactor.

² De nuevo el fabricante de cada equipo marcará las pautas adecuadas de potencia y presión máxima en cada reactor.

15. La suspensión se centrifuga (5 min a 3000-4000 rpm) y se desecha el sobrenadante.
16. Se lava el precipitado con NaOH 1%, se centrifuga de nuevo y se desecha el sobrenadante.
17. El precipitado se disuelve en alguna mezcla ácida conveniente para cada método de aislamiento.

Alternativa 4 (Ataque mediante fusión)

1. Se toman 25 g de KHSO_4 en un crisol de cuarzo y se calienta con un mechero Bunsen hasta fundir, agitándose ocasionalmente para deshacer impurezas.
2. Se deja enfriar y al mismo crisol se añaden 0.1-0.3 g de la muestra sólida y, si es pertinente, el trazador ^{229}Th .
3. Se calienta de nuevo la mezcla con mechero Bunsen hasta disolver la muestra y obtener una mezcla de aspecto homogéneo.
4. Se introduce en el horno y se sube la temperatura a 800 °C, manteniéndolo así durante 20 minutos.
5. Se deja enfriar a casi temperatura ambiente.
6. En un vaso de precipitados se introduce el crisol conteniendo la perla y ésta se disuelve en 100-150 mL de HNO_3 8M a 90 °C.

B) Lixiviación de muestras sólidas

Versión 1 (Estándar EPA 3050B: $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

1. Tomar 1 g de muestra molida y homogénea en un vaso de precipitados de 250 mL y añadir el trazador.
2. Añadir 10 mL de HNO_3 8M y cubrir con un vidrio de reloj.
3. Calentar la muestra a 95 °C a reflujo durante 15 minutos sin ebullición.
4. Dejar enfriar la muestra, añadir 5 mL de HNO_3 concentrado y mantener a reflujo durante 30 min. Si aparecen vapores pardos (indica oxidación de la muestra), repetir la adición de 5 mL HNO_3 concentrado hasta que no se desprendan más vapores pardos.
5. Calentando a reflujo a 95 °C, evaporar la muestra hasta unos 5 mL y dejarla enfriar.
6. Añadir 2 mL de H_2O y 3 mL de H_2O_2 al 30%, cubrir el vaso con el vidrio de reloj y calentar para que el peróxido de hidrógeno reaccione³. Calentar hasta desaparición de la efervescencia y dejar enfriar el vaso.
7. Se vuelve a añadir H_2O_2 30% en porciones de 1 mL, calentando hasta que la efervescencia sea mínima o hasta que el aspecto de la muestra no cambie más.

³ Cuidar que la reacción no sea muy vigorosa para evitar salpicaduras

8. Cubrir la muestra con un vidrio de reloj la mezcla de ácido-peróxido hasta que el volumen se reduzca a unos 5 mL. Dejar enfriar la muestra.
9. Acondicionar la muestra al medio para el aislamiento, y filtrar la muestra. La disolución que contiene la muestra está ahora lista para el aislamiento y electrodeposición de radionucleidos.

Versión 2 (Estándar EPA 3050B: agua regia)

1. Tomar sobre 1 g de muestra molida y homogénea en vaso de precipitados de 250 mL y añadir el trazador.
2. Añadir 10 mL de agua regia y cubrir con un vidrio de reloj.
3. Calentar la muestra a reflujo durante 15 minutos casi a ebullición hasta casi sequedad.
4. Repetir dos veces el punto anterior.
5. Acondicionar la muestra al medio para el aislamiento, y filtrar la muestra. La disolución que contiene la muestra está ahora lista para el aislamiento y electrodeposición de radionucleidos.

2.2. Aislamiento de torio

2.1.1. Método TBP

Basado en extracción líquido-líquido con tributil fosfato (TBP), seguido por la purificación de torio mediante resinas de intercambio aniónico fuertemente básico.

Sobre una muestra pretratada hasta disponer de una disolución de torio de 10 mL en HNO₃ 8M, marcada con una cantidad conocida de ²²⁹Th se procede con los siguientes pasos:

1. A la disolución de torio (aproximadamente 10 mL) en un embudo de decantación de 250 mL se añaden 5 ml de TBP (tributilfosfato).
2. Agitar la disolución durante 5-10 minutos mediante agitadora.
3. Dejar decantar 10-15 minutos para separar las dos fases: la fase acuosa que contiene interferencias y la fase orgánica que contiene el torio.
4. Se vierte la fase acuosa y se añade a la fase orgánica 10 ml de HNO₃ 8M. Se repiten los pasos 2 a 3, otras dos veces más para lavar la fase orgánica con el torio.
5. En el mismo embudo de decantación, se añade a la fase orgánica del paso anterior 15 ml de HCl 1.5M y 20 ml de xileno.
6. Agitar la disolución de 5 a 10 minutos mediante agitadora.
7. Se deja decantar durante 15 minutos hasta la separación de las dos fases: la fase acuosa conteniendo el torio y la fase orgánica. Se recoge la fase acuosa en vaso limpio y se desecha la fase orgánica.
8. A la fase orgánica se añaden de nuevo 15 ml de HCl 1.5M para conseguir máxima extracción de torio, repitiéndose los pasos 6 y 7 dos veces. Se unen las fases acuosas de los pasos 7 y 8.

La disolución HCl 1,5M resultante del paso anterior con el torio también puede contener trazas de uranio y de otros actínidos. Para eliminarlas se utilizan resinas de intercambio aniónico fuertemente básicas (AG -1x8, 100-200 mesh).

9. La resina AG-1x8 suspendida en agua desionizada se vierte en columnas de vidrio de 8 mm de diámetro hasta que el lecho de resina alcance una altura de 10 cm aproximadamente. La resina se acondiciona mediante sucesivos lavados con HNO₃ 8M (alrededor de 20 mL).
10. La disolución procedente del paso 8 se lleva a sequedad.
11. Se disuelve el residuo en 10 mL de HNO₃ 8M.
12. La disolución se hace pasar por las columnas de intercambio iónico acondicionadas.
13. El vaso que contenía la disolución se lava con 10 mL de HNO₃ 8M y se pasa por la columna⁴.
14. El torio de la resina de intercambio se extrae haciendo pasar 40 mL de HCl 9M.

La disolución HCl 9M con el torio se reserva para la fase de preparación para la medida.

2.1.2. Método II

Basado en el uso de resinas de intercambio aniónico, fuertemente básicas.

Sobre una muestra pretratada hasta disponer de una disolución de torio de 50 mL en HNO₃ 8M, marcada con una cantidad conocida de ²²⁹Th se procede con los siguientes pasos:

1. A la disolución de torio se añade 1 mL de H₂O₂ 30% y se calienta la muestra en placa calefactora hasta que cesa la reacción.
2. Se añaden 0.15 g de NaNO₂ y se calienta la muestra en placa calefactora hasta que cesen los vapores nitrosos.
3. 3 g de resina AG-1x8 suspendida en agua desionizada se vierte en columnas de vidrio de 15 mm de diámetro hasta que decanta y se estabiliza el lecho. La resina se acondiciona mediante 150 mL de HNO₃ 8M.
4. Se pasa la muestra por dicha columna, quedando retenido el torio.
5. Se lava la columna con 150 mL de HNO₃ 8M.
6. Se eluye el torio con 80 mL de HCl 8M.

La disolución HCl 8M con el torio se reserva para la fase de preparación para la medida.

⁴ Si la concentración de uranio fuese alta o se pensase que lo pudiera ser, las columnas podrían volverse a lavar con HNO₃ 8M para conseguir una total eliminación del uranio de las mismas.

2.1.3. Método TEVA

Método basado en el uso de resinas de extracción cromatográfica TEVA en condiciones de flujo forzado mediante vacío.

Sobre una muestra pretratada hasta disponer de una disolución de torio de 16-20 mL de 3M HNO₃ y 1M Al(NO₃)₃, marcada, si es conveniente, con una cantidad conocida de ²²⁹Th, se procede con los siguientes pasos⁵:

1. Se acondiciona la resina TEVA pasando 15 mL de 3M HNO₃ con un caudal de aproximadamente 1 mL/min (aquí se trabaja con resina de 50-100 μm y requiere el uso de caudal forzado mediante tiro a vacío, pero también es posible utilizar el formato 100-200 μm con vertido por gravedad).
2. La disolución con el torio se carga sobre la resina (caudal aproximado de 1 mL/min).
3. El vaso se enjuaga con 5 mL de 2.5M HNO₃ y se echa el enjuague en la columna (caudal aproximado de 1 mL/min).
4. Se pasan otros 30 mL de 2.5M HNO₃ (caudal aproximado de 1 mL/min) para eliminar componentes de la matriz, desechando todas las fracciones de 3M HNO₃.
5. El torio previamente fijado en la resina se recoge en vaso limpio, eluyendo primero con 20 mL de 9M HCl y posteriormente con 5 mL de HCl 6M. La disolución recogida se reserva para la etapa de preparación para medida.

2.1.4. Método UTEVA

Basado en el uso de resinas de extracción cromatográfica UTEVA con caudales determinados por gravedad.

Considerando que la muestra de partida es una solución ácida conteniendo el torio en disolución, y ya trazada con ²²⁹Th si conviene, se siguen los pasos que se describen a continuación:

1. Se añaden 40 mg de Fe³⁺ por litro de muestra y se provoca la coprecipitación de torio con hidróxido de hierro añadiendo NH₃ hasta pH 8-9.
2. Se deja reposar la suspensión hasta que el precipitado quede bien asentado para poder eliminar el exceso de sobrenadante mediante sifón.
3. Se centrifuga la suspensión (2000-4000 rpm, 5 minutos).
4. El sobrenadante es eliminado, y el precipitado conteniendo al torio se disuelve en 5-10 mL de HNO₃ 3M.

⁵ En esta fase de la propuesta, el único condicionante es la ausencia en la disolución de ácido fluorhídrico, incompatible con el primer paso que se describe en este método de aislamiento. Esta es una conclusión obtenida del desarrollo de los dos primeros objetivos del proyecto. Para proceder con muestras que presenten ese agente después del ataque es necesario introducir un paso adicional previo que las haga compatibles.

5. Se acondiciona la resina UTEVA alojada ya en una columna de extracción cromatográfica haciendo fluir por gravedad 10 mL de HNO_3 3M.
6. Se pasan los 5-10 ml de HNO_3 3M conteniendo el torio por la columna UTEVA acondicionada y se desecha el eluato.
7. El vaso que contenía la muestra se lava dos veces con 5 mL HNO_3 3 M, pasando estos nuevos 5 mL a través de la columna, y volviendo a desechar el eluato resultante.
8. En un vaso limpio se rescata el torio de la resina haciendo pasar 4 mL de HCl 9M.
9. Se eluye el resto de torio pasando por la resina 20 mL de una disolución HCL 5M+0.05 M ácido oxálico. El resultado es una solución de 24 mL que contiene a los isótopos de torio aislados.
La solución de 24 mL conteniendo a los isótopos de torio aislados, es tratada y acondicionada para la fase de medida.

2.3. Preparación para la medida

2.3.1. Método de electrodeposición

En todos los casos se sigue un procedimiento de electrodeposición de torio basado en el método original de Hallstadius (*Hallstadius, L., 1984. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 223, 266-267*) utilizando como ánodo un electrodo de platino y como cátodo una plancheta de acero inoxidable. El método aplicado admite ligeras modificaciones fundamentalmente afectando aspectos físicos del proceso como son forma y dimensiones de las células electrolíticas, distancias entre electrodos o intensidades de corriente aplicadas.

Versión I

Aplicada sobre el resultado del **método de aislamiento** consistente en una disolución de torio en cualquier medio 5-9M HCl, 5M HCl+ 0.05M ácido oxálico, 8 M HNO_3 .

1. La disolución se evapora hasta 1 ó 2 mL y se añade 1 mL de Na_2SO_4 0.3M.
2. Se mantiene la evaporación hasta sequedad.
3. Se añaden al residuo 0.3 mL de H_2SO_4 concentrado y se calienta ligeramente (sin evaporar) hasta mojar completamente el residuo.
4. El residuo que permanece se disuelve completamente con 4 mL de agua destilada.
5. Añadir 1 ó 2 mL de azul de timol 0.04%.
6. Añadir NH_3 muy diluido 0.1M en muy pequeñas cantidades para controlar el viraje de color del azul de timol desde la tonalidad rosácea que adquiere hasta el color amarillo claro característico de este indicador en el rango de pH de 2 a 2,3.

7. La disolución resultante del paso anterior se vierte en células de electrodeposición conteniendo ya la plancheta de acero inoxidable. El ánodo se coloca a 5 mm de la plancheta.
8. Se procede a la electrodeposición durante 2.5-3 horas haciendo circular una intensidad de corriente de 1.2 A a través de la disolución.
9. Añadir 1 mL de NH_3 concentrado para fijar los isótopos a la plancheta de acero cuando queda 1 minuto para la conclusión de la electrodeposición.
10. Se desconecta bruscamente la corriente y se desmonta la célula para recoger la plancheta de acero inoxidable.
11. La plancheta se lava con acetona y agua destilada.
12. Se etiqueta convenientemente y se guarda para ser medida en el sistema de espectrometría alfa.

Versión 2

Aplicada sobre el resultado del **método de aislamiento** consistente en una disolución de torio en cualquier medio 5-9M HCl, 5M HCl+ 0.05M ácido oxálico, 8 M HNO_3 .

1. La disolución se evapora hasta casi sequedad y se convierte el residuo a la forma nitrato mediante tratamientos sucesivos con porciones de 1 mL de HNO_3 concentrado.
2. Sobre la última adición de HNO_3 se añade 1 mL de Na_2SO_4 0.3M y se lleva a sequedad total.
3. El residuo se disuelve con 500 μL de H_2SO_4 95-97%.
4. Se añaden 10 mL de agua destilada y 3 gotas de azul de timol al 0.04%.
5. Se ajusta el pH entre 2.1 y 2.4 con NH_4OH (el indicador vira de violeta a color amarillo-naranja) y se vierte la disolución a la célula de electrodeposición.
6. Se lava el vaso con H_2SO_4 al 1% cuyo pH ha sido previamente ajustado a 2.3 en tres porciones de 4 mL, 3 mL y 3 mL, y se añaden a la célula.
7. El ánodo de platino se coloca a una distancia de 20 mm de la plancheta de acero y se electrodeposita durante 2.5 minutos a una intensidad de corriente de 0.8 A, otros 2.5 minutos a 0.9 A y a partir de ahí a 1.0 A hasta completar 1 h.
8. Se añade 1 mL de NH_4OH 25% aproximadamente 1 minuto antes de cortar la corriente.
9. Se corta la corriente bruscamente y se desmonta la célula de electrodeposición.
10. La plancheta se lava con una solución de NH_4OH al 1% y se deja secar la plancheta al aire.
11. Sobre la plancheta seca se coloca una película de vynes de $60 \mu\text{g cm}^2$ para guardarla en desecador y reservarla para la medida.

Versión 3

Aplicada sobre el resultado del **método de aislamiento** consistente en una disolución de torio en cualquier medio 5-9M HCl, 5M HCl+ 0.05M ácido oxálico, 8 M HNO₃.

1. La disolución de torio se evapora evitando salpicaduras hasta alcanzar 2-5 mL. Entonces se añade 1 mL de disolución 0.3M de Na₂SO₄, y se continúa la evaporación hasta sequedad.
2. Al depósito seco se le añaden 300 µL de H₂SO₄ concentrado tratando de que el ácido moje en lo posible todo el residuo.
3. Primero se añade 1 mL de agua desionizada y se aprovecha el calor generado para facilitar la disolución del residuo. A continuación se añaden otros 3 mL de agua desionizada. Si es necesario se puede calentar suavemente el vaso hasta la disolución completa del residuo.
4. A la solución resultante, se le añaden unas gotas de azul de timol como indicador de pH (la solución adquiere un color rosáceo). Ahora se ajusta el pH de la disolución a 2.2-2.5 mediante la adición gota a gota de disolución concentrada de NH₄OH (viraje de rosa a amarillo-naranja).
5. Montada la célula de electrodeposición con la plancheta de acero de 1" de diámetro que va a actuar como cátodo, se vierte en ella la disolución generada en el paso anterior.
6. Se lava el vaso con 5 mL de H₂SO₄ al 1% (en porciones 2mL+2mL+1mL) y se añaden a la celda. Reajustamos de nuevo el pH a 2.2-2.5 en la celda con NH₄OH (más riguroso, el color de la disolución debe ser amarillento-anaranjado).
7. Se coloca el ánodo de platino a una distancia de unos 5 mm del cátodo, y se inicia el proceso de electrodeposición a intensidad constante de 1.8 A durante 1.5 horas.
8. Justo un minuto antes de que termine el tiempo indicado, se añade 1 mL de NH₄OH concentrado a la disolución electrolítica.
9. Transcurrido ese minuto, se saca el ánodo y se corta la corriente.
10. Desechamos la disolución electrolítica, se saca la plancheta de la celda, se lava con agua desionizada y después con etanol para facilitar su secado a temperatura ambiente.
La fuente de medida está lista para ser introducida en el sistema espectrométrico alfa.

Versión 4

Aplicada sobre el resultado del **método de aislamiento** consistente en una disolución de torio en cualquier medio 5-9M HCl, 5M HCl+ 0.05M ácido oxálico, 8 M HNO₃.

1. La disolución se evapora hasta 1-2 mL, añadiéndole entonces 1 mL de Na_2SO_4 0.3M y continuando con la evaporación hasta total sequedad.
2. Al depósito seco se le añaden 300 μL de H_2SO_4 concentrado y 4 mL de agua destilada, con calentamiento suave del vaso hasta conseguir la disolución total del depósito.
3. Se añaden unas gotas de azul de timol como indicador de pH y la disolución adopta un color rosáceo.
4. Se ajusta el pH de la solución a 2.2-2.5 mediante la adición de NH_3 en forma de vapor.
5. Se monta la célula introduciendo la plancheta de acero que va a actuar como cátodo ya lavada con acetona y agua destilada. Se vierte en ella la disolución generada en el paso anterior.
6. El vaso se lava dos veces con 2.5 mL de H_2SO_4 al 1% que se agregan a la celda.
7. Se reajusta el pH de nuevo a 2.2-2.5 en la celda con vapores de NH_3 (hasta color amarillento).
8. Se coloca el ánodo de platino a una distancia de unos 5 mm del cátodo y se inicia el proceso de electrodeposición haciendo pasar una corriente de 1.5 A durante 2 horas.
9. Justo un minuto antes de que termine el tiempo de 2 horas, se añade 1 mL de disolución concentrada de NH_4OH .
10. Cortada la corriente, se elimina la solución electrolítica, se saca la plancheta de la celda, se lava con acetona y agua destilada, se deja secar a temperatura ambiente y se reserva para su medida.

2.3.2. Microcoprecipitación

Se ha propuesto para su estudio y aplicación un único método para la preparación de fuentes por microcoprecipitación. Disponiendo de la disolución resultante del proceso de separación radioquímica, se siguen los siguientes pasos:

1. La disolución se evapora hasta casi sequedad y se lleva a un vial de plástico con 15 mL de HCl 9M.
2. Se añade H_2O desionizada hasta un volumen final de 40 mL.
3. Se añaden 100 μL de portador de Ce (III) (500 $\mu\text{g}/\text{mL}$)⁶, 0.5 mL de H_2O_2 y 3 mL de HF concentrado.
4. Se cierra el vial, se agita vigorosamente y se deja reposar 30 minutos.
5. Se prepara un embudo de filtración para membranas de 25 mm de diámetro conteniendo un filtro de polipropileno de 0.1 μm de tamaño de poro.

⁶ De manera equivalente se pueden utilizar en su lugar 100 μL de portador de Nd(III) (500 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

6. Para humectar el filtro, se añaden al embudo 5 mL de etanol 80% y se conecta el vacío. A continuación se pasan 3 mL de H₂O con tiro a vacío.
7. Desconectado el vacío, se añade al embudo la suspensión (punto 4), se conecta de nuevo el vacío y se filtra.
8. El vial se lava dos veces con 2 mL de H₂O que se añaden sobre el filtro mientras está conectado el vacío.
9. Sin desconectar el vacío, se lava el filtro con 3 mL de etanol absoluto y se deja que pase aire durante 1 minuto para eliminar el excedente de etanol.
10. Se desconecta el vacío, se retira el filtro del dispositivo y una vez seco se coloca sobre una plancheta de acero inoxidable.

2.3.3. ICP-MS

Más que describir un método se indican las condiciones de uso del equipo empleado en este trabajo: ICP-QQQ-MS Agilent 8800.

I. Premisas

1. Se ha usado una equivalencia entre masa y actividad de 247.2 ng/mBq (²³²Th) y 80.4 ng/mBq (²³⁸U)
2. LD corregido por factor de dilución, i.e., referido a la muestra de origen.
3. Concentración equivalente del blanco, corregida por factor de dilución, i.e., referida a la muestra de origen.

II. Materiales y métodos

1. Las muestras se diluyen v/v 1:15 en 1% HNO₃ bidestilado con un autoluidor automático CETAC SDS-550.
2. El equipo ICP-QQQ-MS Agilent 8800 se acopla con interfase convencional (nebulizador concéntrico), por calibración externa (tasa de recuento *vs* concentración), corrigiéndose la deriva instrumental con ²⁰⁹Bi añadido *on-line*.
3. El equipo funciona en modo *Single Quad* (primer cuadrupolo usado sólo como guía del haz de iones). Se usan tres picos por masa, con tiempos de recuento de 6 s (*m/z* = 232) y 4.5 s (238); 1.2 s para el patrón interno. Se realizan 3 réplicas por cada medida, forzando al equipo a la detección de los tres isótopos en modo recuento de pulsos.

2.4. Metodología de cálculo de incertidumbres y límite de detección

El procedimiento químico se completa con el recuento en un equipo de espectrometría alfa y el análisis del espectro resultante. La presentación de los resultados conlleva el cálculo de las concentraciones de actividad, sus incertidumbres y los límites inferiores de detección (LID) siguiendo la normativa y recomendaciones internacionales.

Se consideran las siguientes equivalencias:

M	Masa de la muestra, en kg
a	Actividad por unidad de masa, en Bq/kg
A	Actividad añadida del trazador, en Bq
t_g, t_0	Tiempos de recuento de la muestra y del fondo, en seg
r_g, r_{gt}	Tasas de recuento del pico de la muestra y del trazador, en seg^{-1}
r_0, r_{0t}	Tasa de recuento de fondo en las ROI de los picos de la muestra y del trazador, en seg^{-1}
$u(x)$	Incertidumbre de la magnitud x
$u_{rel}(x)$	Incertidumbre relativa de la magnitud x , definida como $u_{rel}(x) = u(x)/x$, en tanto por uno
L_D	Límite de detección, en Bq/kg
R	Rendimiento total del proceso de determinación, en tanto por uno

La actividad por unidad de masa se calcula como:

$$a = \frac{A \cdot (r_g - r_0)}{m \cdot (r_{gt} - r_{0t})}$$

y su incertidumbre, siguiendo la metodología de cálculo presentada en: JCGM 100 – *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement* (ISO/IEC Guide 98-3), se evalúa según la siguiente expresión:

$$u(a) = a \sqrt{\frac{1}{(r_g - r_0)^2} \left(\frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \right) + \frac{1}{(r_{gt} - r_{0t})^2} \left(\frac{r_{gt}}{t_g} + \frac{r_{0t}}{t_0} \right) + u_{rel}^2(A) + u_{rel}^2(m)}$$

donde se ha considerado que el tiempo de medida de la muestra y del fondo no son iguales.

El término $u_{rel}(A)$ de la expresión anterior se determina mediante:

$$u_{rel}(A) = \frac{u(A)}{A}$$

donde $u(A)$ se calcula combinando todas las incertidumbres asociadas a la actividad de trazador añadida, típicamente:

- Incertidumbre según certificado del trazador,
- Incertidumbres asociadas a la preparación de las diferentes disoluciones
- Incertidumbre asociada a la introducción de la actividad A en la muestra.

Por último, el límite de detección, según la norma ISO 11929 (ISO 11929:2010 *Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation -- Fundamentals and application*), se obtiene aplicando la siguiente la expresión:

$$L_D = \frac{\frac{k \cdot A}{m \cdot (r_{gt} - r_{0t})} \left[2 \sqrt{\frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} + \frac{k}{t_g}} \right]}{1 - k^2 \left[\frac{1}{(r_{gt} - r_{0t})^2} \left(\frac{r_{gt}}{t_g} + \frac{r_{0t}}{t_0} \right) + u_{rel}^2 (A) + u_{rel}^2 (m) \right]}$$

El rendimiento total del proceso, no necesario para el cálculo de la actividad por unidad de masa, a , pero sí para el control de calidad del proceso de determinación de torio, se calcula como:

$$R = \frac{r_{gt} - r_{0t}}{A}$$

Optimización de un procedimiento general para la determinación de isótopos de torio en muestras ambientales e industriales

Colección Documentos I+D
24.2018