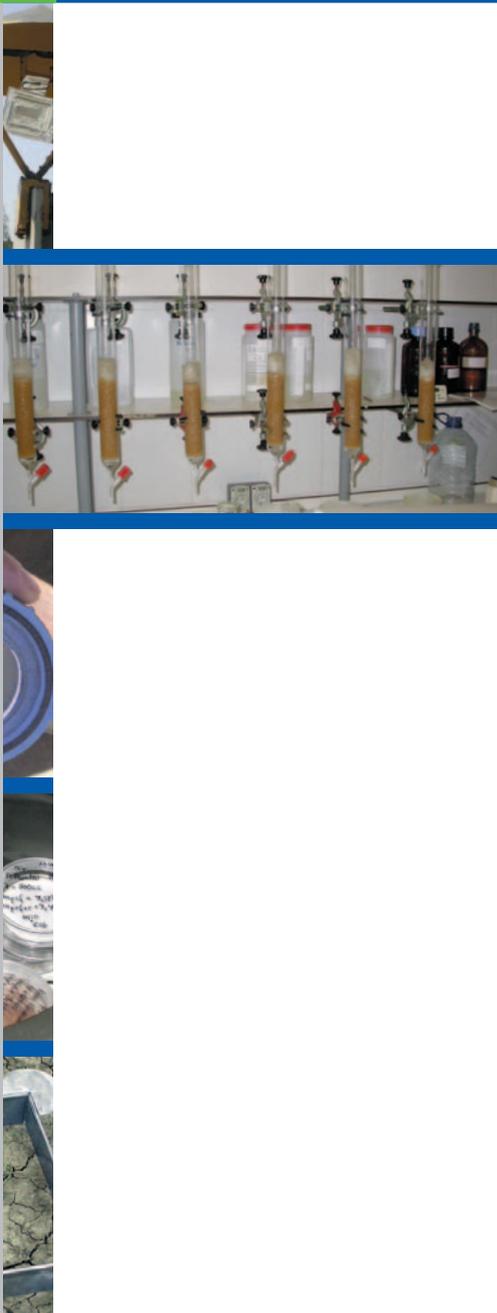


Procedimiento para la determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr en suelos y sedimentos

CSN



Colección
Informes Técnicos 11.2005
Serie
Vigilancia Radiológica
Ambiental
Procedimiento 1.6

Procedimiento para la determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr en suelos y sedimentos

Autores: M. Llauradó, coordinadora
I. Vallés, coordinadora
A. Abelairas
A. Alonso
M. F. Díaz
M.J. de Lucas
R. García
J.A. Suárez-Navarro

Colección
Informes Técnicos 11.2005
Serie Vigilancia Radiológica Ambiental



Índice

1. Prólogo	6
2. Introducción	8
2.1. Los radionúclidos en el medio ambiente	8
2.2. Fuentes de radioestroncio	8
2.3. Interacción del radioestroncio en el medio	9
2.4. Radioisótopos del estroncio en el control ambiental	10
2.5. Pretratamiento de las muestras	11
2.6. Métodos de separación	11
2.7. Medida	17
3. Campo de aplicación	18
4. Sistemática de trabajo	19
5. Definiciones y terminología	20
6. Desarrollo de los procedimientos	21
6.1. Principio de la determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr	21
6.2. Expresión de los resultados	21
7. Procedimientos	22
7.1. Determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr mediante la precipitación del SrCO_3 y medida por centelleo líquido	22
7.2. Determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr mediante la precipitación del SrCO_3 y medida por contador proporcional	31
7.3. Determinación de la concentración de actividad de ^{90}Sr mediante extracción en fase orgánica con ácido 2-dietilhexilfosfórico de su descendiente en equilibrio el ^{90}Y y medida de la radiación Cerenkov por centelleo líquido	41
7.4. Determinación de la concentración de actividad de ^{90}Sr mediante extracción cromatográfica y medida por centelleo líquido	46
7.5. Determinación de la concentración de actividad de ^{90}Sr mediante extracción en fase orgánica con tri-n-butil-fosfato de su descendiente en equilibrio el ^{90}Y y medida de la radiación Cerenkov por centelleo líquido	50
8. Referencias	57

1. Prólogo

El objeto del presente documento es informar sobre los objetivos fijados, los contenidos a tener presente y el proceso seguido por el Grupo de Análisis para el desarrollo de cinco procedimientos en la determinación de la concentración de actividad de radioestroncio en muestras de suelo y sedimentos.

En septiembre de 1998 se organizaron las primeras jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental, donde se analizaron las dificultades que plantea la medida de la radiactividad ambiental. Tras las reuniones periódicas de los laboratorios integrantes de los programas de vigilancia radiológica ambiental, coordinadas por el CSN, se identificó una falta de homogeneidad en las metodologías empleadas por los distintos laboratorios. En consecuencia se constituyó el Grupo de Normas con el objetivo de elaborar procedimientos que permitan armonizar las metodologías de los laboratorios, además de revisar la normativa existente.

En febrero de 1999, el Grupo de Normas se integró en AENOR a través del subcomité 03 (SC-03) de Seguridad Nuclear, Protección Radiológica y Medio Ambiente. Dicho subcomité pertenece al Comité Técnico de Normalización 73 (CTN-73), responsable de la normalización en energía nuclear.

Dentro del Grupo de Normas se crearon cuatro subgrupos específicos: toma de muestra, preparación y preservación de muestras, procedimientos radioquímicos y equipos de medida. En la actualidad, alguno de estos grupos han realizado un cambio de nombre quedando los cuatro grupos como: Muestreo, Preparación y preservación, Análisis, y Equipos.

El Grupo de Análisis está integrado por ocho profesionales de distintas disciplinas pertenecientes a entidades relacionadas con las medidas de radiactividad, cuyas aportaciones incluyen la experiencia práctica en el análisis radioquímica, desarrollada en laboratorios del campo de la radiología ambiental. Por orden alfabético, los componentes del Grupo de Análisis son los siguientes:

- Montserrat Llauradó Universidad de Barcelona, coordinadora
- Isabel Vallés Universidad Politécnica de Catalunya, coordinadora
- Angel Abelaíras Universidad del País Vasco
- Adela Alonso Geocisa
- M. Fé Díaz Cedex
- Rosario García Ciemat
- María José de Lucas Medidas Ambientales S.L.
- J. Antonio Suárez-Navarro Ciemat

A lo largo de estos años, el Grupo de Análisis, ha elaborado varios procedimientos de los cuales tres han sido publicados por AENOR como normas UNE (UNE 73311-4:2002: “Determinación del índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional”, UNE 73340-2:2003: “Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Métodos analíticos. Parte 2: Índice de actividad beta resto en aguas mediante contador proporcional” y UNE 73340-3: “Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Métodos analíticos. Parte 3: Determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr en suelos y sedimentos”.

La estructura del presente documento *Procedimientos para la determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr en suelos y sedimentos* consta de una parte general que incluye los apartados de: Introducción, Campo de aplicación, Sistemática de trabajo, Definiciones y terminología, Desarrollo de los procedimientos, Procedimientos y Referencias. En el apartado Desarrollo de los procedimientos se contempla: Principio de la determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr y expresión de los resultados. En el apartado *Procedimientos* se recogen cinco procedimientos experimentales para la determinación de la concentración de actividad de radioestroncio en suelos y sedimentos, dos de los cuales contemplan la determinación de ^{89}Sr y ^{90}Sr , mientras que los otros tres solo hacen referencia a la determinación de ^{90}Sr . En dichos procedimientos se contemplan diferentes procedimientos de ataque de la muestra, de separación radioquímica del estroncio y de medida de la actividad de estroncio.

2. Introducción

2.1. Los radionúclidos en el medio ambiente

El descubrimiento de la fisión nuclear en 1939 —Hans A. Bethe fue el primero en teorizar sobre la fisión nuclear después de los experimentos de Enrico Fermi en 1934 y Otto Hahn y Fritz Strassmann en 1938— ha significado uno de los mayores avances científico-técnicos del último siglo. Este descubrimiento ha aportado beneficios evidentes para la humanidad como es la disponibilidad de una importante fuente de energía en unos momentos en que las demandas de energía son cada vez más importantes y se está produciendo un progresivo agotamiento de las reservas de combustibles fósiles. La introducción de un gran número de radionúclidos en infinitas aplicaciones y en campos tan diversos como la medicina, la biología, la agricultura, la industria y la investigación, han constituido otro avance indiscutible para el progreso de la humanidad. A pesar de ello, es evidente que el uso de la energía nuclear es un motivo de preocupación para el hombre dadas las consecuencias negativas que se pueden derivar de determinados usos de este tipo de energía.

A pesar de que el uso del armamento nuclear en Hiroshima y Nagasaki sucedió en 1945, el interés por los daños que podría ocasionar el uso de la energía nuclear empezó en los años sesenta como consecuencia de las pruebas nucleares que se realizaron en la atmósfera. Estas pruebas supusieron la descarga al medio de cantidades apreciables de elementos radiactivos que se incorporaron a los diferentes compartimentos del medio. Es a partir de estos hechos que los radionúclidos, entre ellos el radioestroncio, pasan a ser considerados uno de los contaminantes ambientales más peligrosos y la radiactividad pasa a ser una disciplina de interés científico creciente. Paralelamente, se crean una serie de organismos internacionales dedicados al estudio de todos los aspectos relacionados con la energía nuclear y de las consecuencias derivadas de su uso. A modo de ejemplo, se pueden citar la Comisión Internacional de la Protección Radiológica (*International Commission on Radiological Protection*, ICRP) y la Agencia Internacional de la Energía Atómica (*International Atomic Energy Agency*, IAEA).

2.2. Fuentes de radioestroncio

La actividad humana ha contribuido al aumento en el medio ambiente de la concentración de algunos radionúclidos artificiales.

Las fuentes más importantes de radiactividad artificial están asociadas a las pruebas nucleares y a las emisiones producidas en situaciones accidentales y, en menor medida, el funcionamiento normal de la industria nuclear así como el uso de radionúclidos con finalidades biomédicas, científicas e industriales.

Las pruebas nucleares han contribuido a aumentar el fondo radioactivo. Los radionúclidos de mayor impacto que pueden ser incorporados al medio por esta vía son: ^3H , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{14}C , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am y ^{131}I .

También los accidentes nucleares han contribuido al aumento de la radiactividad ambiental. De todos los accidentes, aquellos que han tenido lugar en los reactores nucleares han sido los más relevantes a causa de su elevado potencial de emisión. Brevemente, estos han sido los más importantes:

- *Windscale (GB) en 1957.* Esta instalación militar contaba con un reactor de uranio con moderador de grafito. Se calcula que en el incendio del núcleo del reactor se liberaron $6,5 \times 10^{14}$ Bq de material radiactivo, básicamente compuestos de ^{131}I , ^{137}Cs , ^{89}Sr y ^{90}Sr .
- *Three Mile Island (USA) en 1979.* Como consecuencia de un fallo mecánico se liberó al medio del orden de 10^7 Bq^[1].
- *Emisiones accidentales en la URSS durante las décadas de los 50 y 60.* Se liberaron aerosoles radiactivos — ^{131}I y gases nobles—, vertidos líquidos al río Techa — ^{137}Cs y ^{90}Sr —, y almacenamiento de residuos en el lago Karachay — ^{137}Cs y ^{90}Sr —. La emisión más importante, se produjo al explotar unos tanques de almacenamiento que supuso la liberación de $7,4 \times 10^{16}$ Bq de materiales de fisión en un área de 16.000 km².
- *Chernóbil (URSS) en 1986.* Ha sido el accidente nuclear más grave de la historia. Un total de 11×10^{18} Bq de material radiactivo fué liberado, superando en gran proporción las emisiones citadas anteriormente^[2].

2.3. Interacción del radioestroncio en el medio

Se han desarrollado diversos modelos para representar las múltiples vías por las cuales tiene lugar la transferencia de radioestroncio, desde la fuente emisora hasta el hombre y para describir los factores implicados. Asimismo, hay que tener en cuenta la importancia relativa que puede tener cada una de las vías de transferencia en la dosis recibida por el hombre, ya que es el objeto principal de interés cuando se considera la emisión de materiales radiactivos al medio. En este sentido, la acumulación de radioestroncio en el suelo y su paso posterior a la vegetación, y por tanto, a la cadena alimentaria, se puede considerar la vía de mayor impacto en el hombre tanto a corto como a largo plazo. La incorporación de radioestroncio por inhalación es poco probable.

La fuente emisora determina la concentración y la forma en que el radioestroncio se dispersa en la biosfera. En la atmósfera, la emisión de radioestroncio se puede dar en forma gaseosa o particulada, mientras que en la hidrosfera se puede encontrar en forma soluble o en suspensión. Desde el compartimento atmosférico, la deposición de partículas comporta la contaminación radiactiva de los sistemas terrestres y acuáticos. La incorporación de radioestroncio en estos compartimentos depende de las condiciones atmosféricas, de las características del material emitido y de las características de la superficie en la que se deposita.

Cuando las partículas en suspensión en la atmósfera se depositan sobre las superficies por gravedad se habla de deposición seca; cuando son arrastradas por la lluvia, entonces se habla de deposición húmeda. Esta última es más efectiva ya que arrastra grandes cantidades de radionúclidos —1 minuto de lluvia puede depositar más radiactividad que en 24 horas de deposición seca^[3]—.

En la valoración del impacto del material radiactivo sobre el hombre es esencial conocer el comportamiento del radioestroncio en los sistemas acuático y terrestre. Este comportamiento es extremadamente complejo, puesto que depende de sus propiedades físicas y químicas, de la forma en que llega al medio y de las características del ecosistema.

Las principales vías de incorporación del radioestroncio a los sistemas acuáticos son a través de: a) la dispersión directa de la fuente, b) la deposición seca, c) la deposición húmeda y d) el lavado del ecosistema terrestre.

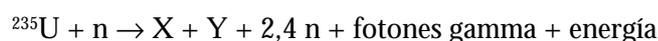
El ecosistema terrestre lo forman el hombre, el suelo, las plantas y los animales. El radioestroncio se puede incorporar por vía seca o húmeda desde la atmósfera o a través del ecosistema acuático por irrigación e inundación. El radioestroncio depositado en los suelos se incorpora a las plantas y pasa a formar parte de la cadena trófica. A largo plazo, es el suelo el que determina la dosis interna que el hombre puede recibir. En cada tipo de ecosistema la movilidad del radioestroncio en el suelo y su paso a la cadena alimentaria vendrá influenciado por diferentes parámetros.

Una vez incorporado en el organismo, el radioestroncio se metaboliza de la misma forma que el calcio pasando a formar parte de la estructura ósea y convirtiéndose en una fuente de radiación interna que afecta principalmente a la médula ósea.

2.4. Radioisótopos del estroncio en el control ambiental

Dentro de la serie de isótopos que presenta el estroncio, los que más importancia medioambiental tienen son los antropogénicos ^{89}Sr y ^{90}Sr , emitidos como consecuencia de los accidentes y pruebas nucleares, antes citados. El ^{90}Sr es el que tiene mayor relevancia en los estudios medioambientales debido a su largo período de semidesintegración (28,60 años); mientras que el ^{89}Sr con un período más corto (50,55 días) no tiene un impacto medioambiental a largo plazo.

El ^{89}Sr y ^{90}Sr se forman a partir de la reacción de fisión del uranio que tiene lugar dentro del reactor nuclear:



donde X e Y son los dos fragmentos obtenidos como productos de fisión. Dichos fragmentos pueden clasificarse en dos grupos: los fragmentos ligeros, de masa entre 80 y 110 —entre los que se encuentran los isótopos del Sr— y los pesados entre 125 y 155.

El ^{90}Sr se desintegra con una probabilidad del 100% emitiendo una partícula beta y dando lugar a ^{90}Y que también es un emisor beta y decae a ^{90}Zr , estable tal como se indica en el esquema siguiente:



El ^{90}Sr y el ^{90}Y son dos radionúclidos que alcanzan el equilibrio secular. Esto, permite conocer la concentración de la actividad de ^{90}Sr presente en una muestra a través de la medida del ^{90}Y .

2.5. Pretratamiento de las muestras

La velocidad y la eficiencia de la instrumentación para el análisis químico ha mejorado enormemente en los últimos veinte años. Sin embargo, no ha sido hasta hace poco que los métodos de preparación de muestra han evolucionado y, de hecho, este siempre ha sido el paso limitante en la metodología analítica. La introducción de los hornos de microondas, especialmente los diseñados para el laboratorio, han reducido significativamente el tiempo y la cantidad de reactivos necesarios para la preparación de la muestra.

Las técnicas tradicionales, usando placa calefactora o baño de arena, son lentas, tediosas y en algunos casos peligrosas por el uso de oxidantes fuertes requiriendo generalmente la utilización de grandes cantidades de reactivos. Estas técnicas son susceptibles de pérdidas de los elementos más volátiles y de producir contaminaciones cruzadas. La introducción de las técnicas de digestión mediante microondas ha sido un gran avance, ya sea utilizando sistemas domésticos modificados [4,5,6] o analíticos [7,8,9].

El mecanismo de transferencia de energía cuando se utiliza microondas es muy diferente al de los tres métodos conocidos y más utilizados: convección, conducción y radiación. La figura 1 muestra de forma simple el calentamiento por microondas y el calentamiento tradicional: conducción-convección.

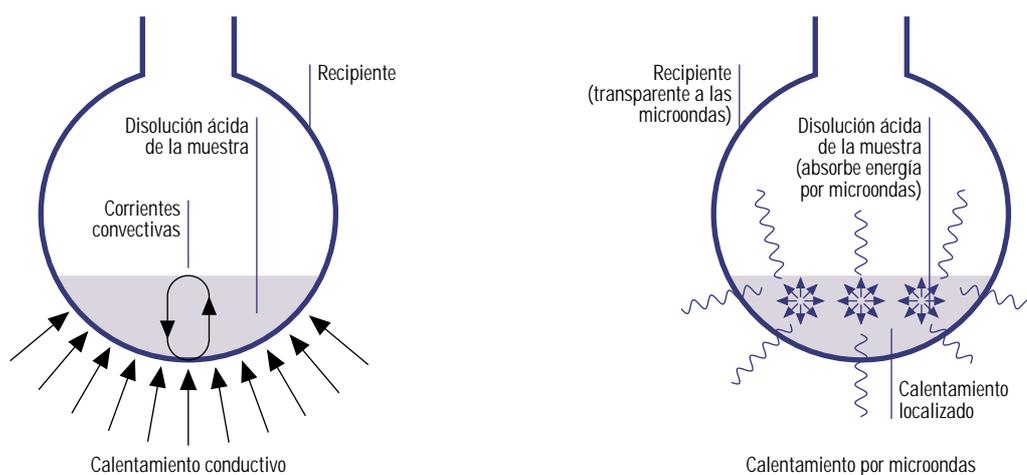


Figura 1. Calentamiento conductivo-convectivo y calentamiento por microondas

2.6. Métodos de separación

El análisis cuantitativo del radioestroncio se desarrolla en tres etapas: ataque de la muestra, separación radioquímica y medida. De todas ellas, los mayores esfuerzos para mejorar dicha determinación se han realizado en la etapa de separación radioquímica ya que el comportamiento similar entre el Sr y el Ca, hace que la separación entre ambos elementos sea difícil. En la bibliografía se encuentra una gran cantidad de publicaciones que hacen referencia a esta etapa de la determinación.

2.6.1. Métodos clásicos: precipitaciones sucesivas

Los métodos de separación basados en la precipitación, a pesar de que progresivamente van siendo sustituidos por otros más rápidos y seguros, todavía son ampliamente utilizados^[10,11,12,13,14,15,16,17,18,19]. Fundamentalmente, los métodos basados en reacciones de precipitación acaban separando el ^{90}Sr del resto de radionúclidos, no obstante, algunos de ellos también separan el radionúclido hijo, el ^{90}Y ^[17,18].

Básicamente, los métodos de separación consisten en una serie de precipitaciones consecutivas con la finalidad de separar el Sr^{2+} de otros radionúclidos interferentes como son el Pu, Am, Ba, Pb, Ra, Cs y otros, aprovechando la diferencia de solubilidades que presentan los diferentes compuestos de los elementos alcalinotérreos: nitratos, cromatos, sulfatos, carbonatos y oxalatos. El método más utilizado es el de las HASL^[10] que se basa en la utilización de ácido nítrico fumante para separar Sr^{2+} de Ca^{2+} y de cromato para precipitar el Ba^{2+} y separarlo del Sr^{2+} . El método aprovecha la baja solubilidad del $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ a altas concentraciones de ácido nítrico. En esta etapa se separa el Sr de la mayoría de elementos interferentes. Para obtener una separación completa del ión Ca^{2+} , incluso en medios con una elevada concentración de Ca, la precipitación con ácido nítrico fumante se repite varias veces, pasando a ser la etapa limitante de este método. Esta etapa es seguida de la precipitación con CrO_4^{2-} para la eliminación de Ba, Ra y Pb y por coprecipitación con $\text{Fe}(\text{OH})_3$ para eliminar Y y Ru. Finalmente, el Sr se suele precipitar en forma de SrCO_3 . La eliminación del Ba es importante debido a la carga inerte no deseable que afectaría al rendimiento químico y a la autoabsorción, y a la presencia de ^{140}Ba que induciría a errores en la medida. Este es, sin duda, el método de separación por precipitación más utilizado^[10-13,15-16,20,21,22,23,24] pero con diferentes modificaciones, fundamentalmente la reducción del número de precipitaciones con HNO_3 fumante. Habitualmente, en los métodos basados en las reacciones de precipitación, el elemento de interés se suele separar primero para evitar problemas de coprecipitación en los precipitados formados sucesivamente.

Diferentes autores han utilizado el ácido oxálico para precipitar los oxalatos de los elementos alcalinotérreos que por calcinación se transforman en óxidos, se disuelven en ácido y posteriormente se precipitan los hidróxidos de Fe y Al. Finalmente, en el sobrenadante se precipitan los carbonatos de los alcalinotérreos y se separa el Sr^[17,25], y tras alcanzar el equilibrio secular con el ^{90}Y , éste se precipita para su posterior medida. Otros métodos de precipitación incluyen el uso de oxalato en presencia de AEDT^[26]. La separación de Ca-Sr se basa en la insolubilidad de SrCrO_4 en medio hidroalcohólico y amoniacal^[27] o la precipitación del oxinato de estroncio con 8-hidroxiquinoleína^[28].

2.6.2. Métodos de extracción líquido-líquido

Los métodos de extracción líquido-líquido han sido ampliamente utilizados para la separación, fundamentalmente, del ^{90}Y en equilibrio secular con el ^{90}Sr . Debido a la química del Sr pocos métodos se han utilizado para la separación directa.

Para la extracción del estroncio, los métodos más utilizados han consistido en emplear feniltri-fluoroacetilcetona en ciclohexano y el óxido de tri(n)octilfosfina a pH 10,5^[29] o a pH menor si el medio se acidifica con la adición de determinados derivados de la pirazolona^[30,31]. El Ca y el Mg compiten en la extracción, por lo cual, sólo es aplicable a muestras con bajo contenido en dichos elementos.

2.6.2.1. Extracción del itrio

Uno de los primeros extractantes utilizados para la separación del ^{90}Y ha sido el tributilfosfato (TBP) a principios de la década de los 60. La extracción del Y con TBP en medio HNO_3 14 M es muy selectiva, especialmente, frente a los lantánidos, está muy poco afectada por la presencia de calcio y la extracción es rápida. La separación de itrio con TBP se ha establecido como método oficial de análisis^[59] para la determinación de ^{90}Sr en muestras de aguas, leche y huesos. Posteriormente, ha sido utilizada para todo tipo de muestras: filtros de aire, suelos, uva, vino^[32,33], leche en polvo^[34], leche, suelos, plantas^[18] y matrices ambientales y biológicas^[35,36].

El dibutilfosfato (DBP) tiene características extractantes similares al TBP. Normalmente se utiliza DBP disuelto en tolueno al 10% y se suelen llevar a cabo dos extracciones sucesivas de la muestra. El itrio se precipita directamente en la fase orgánica en forma de $\text{Y}(\text{OH})_3$ con metanol e hidróxido de amonio.

El extractante más utilizado para la separación del itrio es el ácido di(2-etilhexil)fosfórico (HDEHP) ^[37,38,39,40,41]. Los primeros estudios de extracción de itrio con HDEHP demostraron que la extracción podía estar interferida por determinados radioisótopos como $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$, ^{144}Ce o ^{91}Y y que se podía eliminar por absorción o esperando a que su actividad decayera^[42]. El efecto de otros interferentes como el Ca y el Ba se puede minimizar con el ácido etildiamintetracético (AEDT) y dietilendiaminpentacetato (DPTA), respectivamente^[43]. Las extracciones siempre se hacen utilizando una disolución de HDEHP en un disolvente orgánico como el n-heptano^[42,44] y fundamentalmente en tolueno^[45,46,47,48,49] en concentraciones que varían del 5 al 10%.

También se ha utilizado el HDEHP adsorbido en resinas en un procedimiento similar a la extracción líquido-líquido: la muestra se pasa por la resina disuelta en una solución de ácido nítrico 1M, se lava con HCl 1M y, finalmente, se eluye el Y con HNO_3 6M^[50].

Aparte del TBP, DBP y HDEHP, los éteres corona también se han utilizado para la extracción del Y. Concretamente el ácido SYM-dibenzo-16-corona-5-oxiacético y sus análogos disueltos en cloroformo^[51]. La extracción del itrio se lleva a cabo a un pH entre 6,7-7, obteniéndose una pureza de itrio extraído del 99,9%. Las extracciones son rápidas y reversibles respecto del pH. La desventaja más importante de estos métodos de extracción líquido-líquido es el uso de disolventes que son tóxicos.

2.6.2.2. Extracción del Sr con éteres corona

Las propiedades complejantes de los éteres corona hacen que sean extractantes muy específicos para diferentes cationes y, particularmente, para el Sr. Entre estos compuestos se encuentran el éter corona 18-corona-6 (18C6), su derivado ciclohexano-18-corona-6 (DCH18C6) y el criptano 2.2.2.

La extracción es compleja, la solubilidad de los compuestos formados depende tanto del contraión utilizado como de la polaridad del medio. La formación de complejos a partir de cualquier tipo de contraión no es posible a causa de la insolubilidad de las sales de aniones inorgánicos como: NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} en solventes apolares. Por este motivo se utilizan contraiones con carga deslocalizada: tiocianato, perclorato, picrato, salicilato, etc. ^[52,53,54]. Los métodos más utilizados em-

plean solventes polares como metanol con iones inorgánicos y solventes poco polares, por ejemplo los hidrocarburos aromáticos, con picrato como contraión. El picrato es el único anión con posibilidades de facilitar la extracción de los alcalinotérreos en la mayor parte de los solventes, aunque con diferentes grados de extracción.

Pimpl^[55] también extrae ^{89}Sr y ^{90}Sr de suelos y sedimentos con DCH18C6 en triclorometano. Horwitz et al.^[56] estudiaron la extracción del Sr en soluciones de ácido nítrico 1M con DCH18C6 en diferentes solventes: alcoholes, ácidos carboxílicos, cetonas y ésteres. Los resultados obtenidos muestran una buena extracción del Sr en estas condiciones, especialmente con alcoholes y cetonas. Otros estudios de Horwitz con DC18C6 y sus derivados dimetilciclohexano-18-corona-6 (DMeCH18C6) y 4,4'(5')-di-t-butilciclohexano-18-corona-6 (DtBuCH18C6) demostraron que el DtBuCH18C6 era el éter corona que presentaba los mejores valores en disoluciones de n-octanol 0,2-0,4M en la extracción del Sr a partir de soluciones de ácido nítrico 3-6M^[57]. Una vez extraído el Sr, en estas condiciones, podía ser reextraído en la fase acuosa con agua o ácido diluido. El efecto de los diferentes isómeros de estas especies sobre la extracción de Sr también se ha estudiado^[58]. La extracción a partir de aniones de ácidos minerales también es posible con el uso de un coextractante junto con el éter corona. El más utilizado para la extracción del estroncio a partir de soluciones nítricas ha sido el HDEHP y el ácido didodecilnaftaleno sulfónico (HDDNS).

2.6.3. Métodos cromatográficos

2.6.3.1. Separación de radioestroncio

Las principales técnicas de separación cromatográfica del radioestroncio son la cromatografía de extracción y la cromatografía de intercambio iónico.

Los trabajos sobre el estudio de la extracción del Sr con éteres corona realizados por Horwitz permitieron la elaboración de una resina de extracción para el Sr con DtBuCH18C6 adsorbido sobre un soporte de Amberlita XAD-7 o Amberchrom CG-71^[59,60,61], denominada comercialmente Sr-resin. La resina se trata previamente para eliminar los monómeros no reaccionantes. Una vez purificada, se agita durante unos 10 minutos, 10 g de resina con metanol y 6,26 g de DtBuCH18C6 1M en n-octanol, se elimina el metanol a 40°C al vacío. Las características de la resina se muestran en la tabla:

Características del material cromatográfico selectivo para la extracción del Sr y de las columnas empaquetadas con dicho material

Material cromatográfico	
Fase estacionaria	1,0 M DtBuCH18C6 en 1-octanol ^a ($\rho=0,912 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$)
Soporte	Amberchrom TM CG-71 o Amberlite TM XAD-7
Tamaño partícula (diam.)	50-100 μm ; 80-160 μm ; 100-125 μm
Carga de extractante	40% en peso
Densidad media del lecho cargado de extractante ^b	1,12 $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

Columna empaquetada		
	Tamaño de partícula	
	50-100 μm	80-160 μm
v_s^d , ml/ml de lecho ^e	0,146±0,004	0,152±0,004
Densidad de lecho (g·ml ⁻¹)	0,33	0,35
v_m^e , ml/ml de lecho ^e	0,71±0,01	0,69±0,01
v_s/v_m^e	0,21±0,01	0,22±0,01
Capacidad calculada (mg Sr/ml lecho)	12,8	13,3
Capacidad experimental (mg Sr/ml lecho)	10,6	—

^aLa disolución 1M de DtBuCH18C6 en 1-octanol está próxima a una solución saturada y la retención de Sr en disolución nítrica es próxima al máximo que se puede conseguir en este sistema.

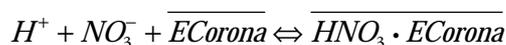
^bLos valores de densidad picnométrica y de flotación son 1,079 y 1,157 g·ml⁻¹, respectivamente, para la resina de 50-100 μm . La densidad calculada es 1,094 g·ml⁻¹ asumiendo que los poros están llenos al 100%.

^cValor medio de 5 medidas, error de 1 σ .

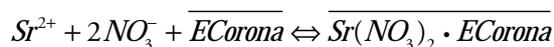
^d v_s es el volumen de fase estacionaria.

^e v_m es el volumen de la columna.

La extracción de las especies metálicas por una disolución orgánica del éter corona DtBuDCH18C6 absorbido en el poro de un soporte inerte se puede describir cuantitativamente utilizando la misma aproximación y tratamiento que la extracción tradicional líquido-líquido^[62]. En la extracción hay que considerar tres equilibrios: la extracción de HNO₃ por el éter corona, la formación de los complejos nitrados en la fase acuosa y la reacción de extracción de las especies metálicas por el éter corona.



donde las líneas indican que los compuestos se encuentran en solución orgánica. En el caso del Sr el equilibrio de extracción sería:



La posición del máximo del pico para un determinado ión en cromatografía de extracción —el número de volúmenes muertos que se necesitan para el máximo del pico— está relacionado con la razón de distribución de este ión en el sistema de extracción líquido-líquido (D), el volumen de fase estacionaria (v_s) y el volumen muerto de la columna (v_m) según la siguiente expresión:

$$k' = D \frac{v_s}{v_m}$$

La retención de metales alcalinos, excepto el K, es muy pequeña dado que presentan factores de capacidad (k') inferiores a 2 para cualquier concentración de ácido nítrico. Para los alcalinotérreos, el Ba presenta una retención importante a concentraciones superiores de HNO₃ 1M^[60]. La

retención del Ca es muy baja, siendo esto importante ya que el Ca esta presente en concentraciones importantes en muchas muestras ambientales y biológicas. Para otros metales, cabe destacar la gran selectividad que presenta la resina para el Pb que es retenido más fuertemente que el Sr. También otros metales tetravalentes, como el Pu, Np y Po, son retenidos junto con el Sr a determinados intervalos de acidez. Así pues, ajustando el pH correctamente se pueden separar satisfactoriamente diferentes metales presentes en la muestra utilizando la misma resina.

La constitución de la matriz puede tener una influencia significativa en la reducción del valor de k'_{Sr} . A concentraciones inferiores a 0,4 M, la presencia de Na y Ca en la muestra tiene poco efecto en la retención del Sr. En cambio, NH_4^+ y, especialmente, K^+ , tienen un efecto supresor muy importante ya que en el caso del K se manifiesta ya a concentraciones superiores a 0,03M. En cuanto a la presencia de otros ácidos ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_3PO_4 , H_2SO_4 y HCl), solo el ácido oxálico produce una reducción significativa en k' , a pesar de que la reducción es de tan sólo 10% a una concentración de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5M.

El uso de estas resinas ha simplificado significativamente el proceso de separación del radioestroncio. Su aplicación comprende las muestras ambientales^[63,64,65,66], biológicas^[67,68] y de residuos nucleares^[69,70].

También se han utilizado DCH18C6 adsorbidos en otros soportes, como copolímeros de estireno y divinilbenzeno^[71,72], otros macrociclos unidos por enlaces covalentes con silica gel^[73] o el criptan C222 unido o adsorbido sobre diferentes soportes^[74,75].

El uso de la cromatografía de intercambio iónico ha ido disminuyendo desde la introducción de las nuevas resinas de extracción cromatográfica^[76,77]. Chu *et al.*^[78] comparan estas dos técnicas cromatográficas para la separación del radioestroncio.

Finalmente, la cromatografía iónica también se ha utilizado para la separación de radioestroncio^[79], aunque su uso es limitado a causa de los relativamente altos límites de detección que se obtienen. A pesar de ello, este método de separación combinado con otros; tales como la precipitación, es muy utilizado como paso previo a la separación radioquímica del radioestroncio.

2.6.3.2. Separación del ^{90}Y

Al igual que en el caso del radioestroncio, el conocimiento previo de los métodos de extracción líquido-líquido ha permitido la introducción de resinas de extracción basadas en la adsorción de un agente extractante específico para el itrio sobre un soporte inerte. Estos extractantes son fundamentalmente, el ácido di(2-etilhexil)fosfórico (HDEHP)^[80,81,82] y el éter corona sym-dibenzo-16-corona-5-oxiacético y sus análogos^[83,84]. Las condiciones de extracción cromatográfica son idénticas a las condiciones establecidas con los respectivos extractantes en el sistema de extracción líquido-líquido.

La cromatografía iónica también se ha utilizado para la separación del itrio en muestras ambientales y biológicas. Los trabajos más extensos han sido los de Cobb *et al.*^[85,86]. La separación se lleva a cabo en un sistema de tres columnas disponibles comercialmente. Con la primera el ^{90}Y se extrae con una columna que contiene una resina de alta capacidad capaz de formar quelatos a pH 5 con me-

tales de transición, lantánidos y actínidos- Los metales retenidos se eluyen con ácido nítrico diluido. La separación de los metales de transición de las tierras raras se consigue utilizando una columna de intercambio aniónico. La piridina-2,6-dicarboxilato se utiliza para eluir los metales de transición y después un eluyente compuesto de oxalato-diglicolato. La tercera columna se utiliza para ajustar el pH del eluido entre la primera columna y la segunda. Las recuperaciones del ^{90}Y que se obtienen son altas y se consigue separar el itrio de otros elementos interferentes a la vez que permite el análisis de otros elementos lantánidos y actínidos en un solo paso ajustando convenientemente las condiciones de separación. No obstante, este sistema no es válido para muestras complejas con un gran contenido en metales trivalentes y grandes cantidades de muestra pueden afectar el rendimiento de la separación. La inclusión de un paso inicial de precipitación del Ca en forma de hidrogenofosfato de calcio, permite la separación del ^{90}Y en muestras con una gran proporción de este metal, obteniéndose recuperaciones de itrio altas y reproducibles^[86].

2.7. Medida

Existen diferentes técnicas de medida para la detección y cuantificación de las partículas beta, tales como las cámaras de ionización, los contadores proporcionales, los detectores de flujo de gas —basados todos ellos en el fenómeno de la ionización gaseosa— y las técnicas de centelleo líquido y Cerenkov. Pudiéndose escoger la técnica más apropiada según se lleve a cabo la determinación del radioestroncio, mediante la separación del radioestroncio o mediante la separación del itrio. En este último caso puede utilizarse la técnica de Cerenkov.

3. Campo de aplicación

Los diferentes métodos que se recogen en esta publicación permiten determinar la concentración de actividad de radioestroncio en suelos y sedimentos. Son de aplicación a todo tipo de suelos y sedimentos. Se proponen, en distintos subapartados, diferentes métodos de ataque, separación radioquímica y medida de las muestras. En función de las características de las muestras, de la precisión deseada y de los medios de cada laboratorio, se podrá seleccionar el método más adecuado.

4. Sistemática de trabajo

Constitución del grupo de trabajo

El Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) a través de la Subdirección General de Protección Radiológica Ambiental, promovió la constitución de diferentes grupos de trabajo. Dicho proyecto se inició con la constitución en febrero de 1999, en la sede del CSN, de los diferentes subgrupos de trabajo. Uno de dichos subgrupos fue el de Procedimientos Radioquímicos, actualmente Análisis, siendo su principal objetivo el de la elaboración de procedimientos radioquímicos relacionados con el control radiológico ambiental.

El grupo de trabajo se constituye a partir de aportaciones voluntarias de profesionales con experiencia en el campo de la radiología ambiental y sobre todo en la elaboración y aplicación de procedimientos de separación radioquímicos; bien a través de la participación de los respectivos laboratorios u organismos en Redes de Vigilancia Radiológica Ambiental o bien a través de su participación en proyectos de investigación, nacionales e internacionales; en su participación en ejercicios interlaboratorios internacionales, así como en diferentes *Proficiency Test* en los que una etapa importante es la separación radioquímica.

Los miembros del grupo constituyen un equipo multidisciplinar, incluyendo profesionales en el campo de la investigación pública y privada.

Actividades

Las acciones llevadas a cabo por el grupo de trabajo se han basado en las siguientes actividades:

- Recopilación de la bibliografía existente relacionada con el objetivo del grupo de trabajo, así como de los procedimientos utilizados por los diferentes laboratorios nacionales en la determinación de la concentración de actividad de radioestroncio en suelos y sedimentos. En esta actividad se recogieron diferentes normas y guías (ISO, ASTM, EPA, BOE), así como los procedimientos utilizados por siete laboratorios nacionales.
- Evaluación de los datos recogidos mediante la distribución de una encuesta a los laboratorios nacionales.
- Elaboración de los borradores de los procedimientos en varias reuniones de trabajo de los miembros del grupo.
- Distribución, a través del CSN, de dichos borradores a los laboratorios nacionales implicados.
- Discusión, por parte de los miembros del grupo, de los comentarios recibidos a través de los diferentes laboratorios.
- Elaboración de los documentos finales.

5. Definiciones y terminología

- *Portador*, es una disolución de estroncio o itrio estable que se adiciona al iniciar el proceso de análisis.
- *Trazador*, es una disolución de estroncio radiactivo que se adiciona al iniciar el proceso de análisis.
- *Rendimiento químico del proceso (Rq)*, es el porcentaje de estroncio o itrio recuperado al final del proceso químico respecto al adicionado como portador o como trazador al inicio del proceso.
- *Eficiencia de recuento* es la fracción de partículas emitidas por una muestra de calibrado que es detectada por un equipo de medida.
- *Factor de autoabsorción* es el valor que cuantifica la atenuación o pérdida de eficiencia debida al espesor másico de la muestra. Se calcula como el cociente entre la eficiencia de un equipo en el recuento de muestras de calibrado con un espesor másico concreto y la eficiencia de ese equipo en el recuento de la muestra de calibrado con espesor másico cero.
- *Curva de autoabsorción* es la función que relaciona el factor de autoabsorción con el espesor másico de la muestra.
- *Fondo* es el número de cuentas por unidad de tiempo debido a otros factores que no sean ni la muestra ni los reactivos empleados en el procedimiento.
- *Blanco* es el número de cuentas por unidad de tiempo de una muestra preparada a partir de agua desionizada o destilada y utilizando el método descrito en esta norma.
- *Espesor másico, (EM)* es la masa de precipitado final de la muestra en la plancheta de recuento por unidad de superficie.

6. Desarrollo de los procedimientos

6.1. Principio de la determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr

La determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr es compleja debido a la radiactividad natural (radioisótopos de torio, plomo, bismuto, etc.) presente en suelos y sedimentos que pueden producir numerosas interferencias, tanto en la medida del ^{89}Sr y ^{90}Sr , como en la de su descendiente el ^{90}Y . Así mismo, la presencia de elementos estables, tales como los alcalinoterreos, en el lixiviado de las muestras, puede igualmente afectar al rendimiento químico del proceso y por tanto a la cuantificación de ^{89}Sr y ^{90}Sr , sobre todo en aquellas técnicas que no se utilicen trazadores (^{85}Sr).

El estroncio lixiviado, de las muestras de suelo o sedimento y separado radioquímicamente, se mide por recuento beta en un contador proporcional o por centelleo líquido.

Para la determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr en la misma muestra se realizan al menos dos medidas, una de ellas al finalizar la separación radioquímica y otra una vez haya transcurrido el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio secular entre el ^{90}Sr y el ^{90}Y . Si únicamente se determina la concentración de actividad de ^{90}Sr se realiza un único recuento beta del ^{90}Sr una vez alcanzado el ya citado equilibrio secular o bien de su descendiente el ^{90}Y al finalizar la separación radioquímica.

6.2. Expresión de los resultados^[87,88,89]

Los resultados se deben expresar de la siguiente manera:

El resultado de la determinación expresará el valor de la concentración de actividad (A), y deberá ir acompañado de la incertidumbre expandida U, calculada utilizando un factor de cobertura k, las guías CEM, EURACHEM e ISO recomiendan el siguiente formato:

$$\text{Resultado: } (A \pm U) \text{ (Bq/kg seco)}$$

donde

$$U = k \cdot u_c(A)$$

y $u_c(A)$ es la incertidumbre combinada de la totalidad del proceso de análisis, que cada laboratorio deberá calcular por composición de las distintas contribuciones.

Siempre se debe indicar el valor de k utilizado para obtener U, y el nivel de confianza aproximado asociado al intervalo y $\pm U$, (generalmente se considera como aproximación válida un nivel de confianza del 95%, donde $k = 2$).

Se indicará asimismo el valor de la actividad mínima detectable (límite de detección) para informar de la capacidad de medida del procedimiento empleado.

7. Procedimientos

7.1. Determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr mediante la precipitación del SrCO_3 y medida por centelleo líquido^[90]

7.1.1. Objetivo

Describir la determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr en suelos y sedimentos, a partir de la separación radioquímica mediante precipitaciones sucesivas del SrCO_3 y la posterior medida por centelleo líquido.

7.1.2. Fundamento

El Sr presente en la muestra de suelo o sedimento se pone en disolución llevando a cabo una lixiviación de la misma con un ácido inorgánico en placa calefactora u horno de microondas. El Sr se separa de los metales alcalinos y del Ca a través de precipitaciones sucesivas. La separación del Ba, Ra y Pb se realiza por precipitación en forma de cromato, mientras que otros productos de fisión se precipitan en forma de hidróxidos, junto con el hidróxido de itrio, por medio de la adición de portador de hierro.

El Sr se purifica precipitándolo en forma de SrCO_3 y disolviéndolo el precipitado posteriormente.

Para la medida por centelleo líquido, se toma una alícuota de la disolución final de Sr, se adiciona una disolución centelleadora y se realiza un primer recuento. Transcurrido el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio secular entre el ^{90}Sr y ^{90}Y , se toma otra alícuota y se realiza una segunda medida. A partir de las dos medidas se determina la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr presentes en la muestra.

Asimismo en la disolución final de Sr se lleva a cabo la determinación de la recuperación química del proceso a partir de la cantidad de portador o trazador de Sr adicionada inicialmente mediante una técnica espectroscópica o por espectrometría gamma, respectivamente.

7.1.3. Equipos, material y reactivos

Equipos

- a) Balanza analítica, precisión de 0,1 mg;
- b) Balanza granatario, precisión de 0,1 g;
- c) Mufla;
- d) Estufa;
- e) Placa calefactora con agitación magnética;
- f) pHmetro;

- g) Centrífuga;
- h) Equipo de espectroscopía atómica con llama (FAAS), Emisión atómica con plasma (ICP) o de otra técnica espectroscópica;
- i) Equipo de centelleo líquido;
- j) Equipo de espectrometría gamma de alta resolución.

Material

- a) Sistema de filtración;
- b) Filtros de celulosa y filtros de fibra de vidrio;
- c) Embudos Büchner (45 y 15 cm de diámetro);
- d) Botes de plástico, 50 ml;
- e) Viales de polietileno, 20 ml;
- f) Material de uso frecuente en el laboratorio.

Reactivos

- a) Disolución de portador de Sr^{2+} , 40 mg·ml⁻¹;
- b) Disolución de trazador de ^{85}Sr ;
- c) Hidróxido de amonio 25%;
- d) Ácido nítrico 65%;
- e) Ácido nítrico 8 M;
- f) Ácido nítrico 2,5 M;
- g) Cromato de sodio 1 M;
- h) Carbonato de sodio;
- i) Disolución de portador de Fe^{3+} , 20 mg·ml⁻¹;
- j) Disolución reguladora de acetato de bario;
- k) Disolución centelleadora;
- l) Agua destilada o desionizada.

7.1.4. Procedimiento de separación radioquímica

Ataque de la muestra

1. Se pesan 10-50 g de muestra calcinada (450-650°C) en un vaso de precipitados de 1000 ml, se adiciona lentamente y con agitación, 200 ml de HNO_3 8 M.
2. Finalizada la efervescencia, se adiciona la disolución de portador de Sr (20-200 mg Sr) o de trazador de ^{85}Sr .
3. Se adicionan 100 ml de ácido nítrico 8 M a la vez que se limpian las paredes del vaso.
4. Se digiere la muestra un mínimo de ocho horas con agitación en placa calefactora. Se deja enfriar manteniendo la agitación durante 30 minutos.
5. Se separa el residuo por filtración empleando un embudo Büchner provisto de un filtro de fibra de vidrio o de celulosa, o por centrifugación. Se lava el vaso y el precipitado con ácido nítrico 8 M y agua destilada hasta obtener unos 500 ml de disolución.

Separación de los metales alcalinos y del calcio

6. Se transfiere el filtrado, procedente del paso anterior, a un vaso y se evapora hasta obtener un volumen entre 50 y 100 ml o hasta aparición de sales y se deja enfriar. Puede utilizarse un baño de hielo.
7. Se adiciona a la disolución anterior, 200 ml de HNO_3 65 % y se evapora hasta 100 ml o aparición de sales y se deja enfriar. Puede utilizarse baño de hielo.
8. Se adiciona 50 ml de HNO_3 concentrado.
9. Se agita durante 30 minutos y se filtra el $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ obtenido utilizando un sistema de filtración con filtro de fibra de vidrio. Cuando el precipitado esté bien seco, se lava con HNO_3 concentrado y se desecha el filtrado.
10. Se disuelve el precipitado, en el mismo filtro, con agua caliente. Se lava el filtro hasta obtener unos 50 ml de disolución.

Separación de bario, radio y plomo

11. Se ajusta el pH de la disolución entre 4 y 6 con hidróxido amónico 25 %.
12. Se adicionan 4 ml de disolución reguladora de acetato de bario.
13. Se calienta la disolución y se adiciona 1 ml de disolución de cromato de sodio 1 M. A continuación se agita durante 30 minutos manteniendo la calefacción.
14. Se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se filtra en un embudo Büchner pequeño o sistema de filtración con filtro de fibra de vidrio. Se lava el precipitado con agua destilada o desionizada y se descarta el filtro con el precipitado.

Separación del itrio y otros productos de fisión

A partir de este punto el procedimiento tiene que llevarse a cabo sin interrupción, debido a que se procede a la separación del itrio presente en la muestra, para lo cual:

15. Se transfiere el filtrado a un vaso de unos 250 ml, se evapora hasta aproximadamente 50 ml, se deja enfriar y se adiciona 1 ml de disolución portador de hierro (III).
16. Se ajusta el pH de la disolución a 9 con hidróxido amónico 25 % (utilizar pHmetro).
17. Se calienta la disolución durante 10 minutos sin llegar a ebullición.
18. Se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se filtra en un embudo Büchner pequeño o sistema de filtración con filtro de fibra de vidrio. Se lava el precipitado con 10 ml de agua destilada, se desecha el filtro con el precipitado.
19. Se anota el día y la hora de la precipitación del hidróxido de hierro como tiempo cero del crecimiento del ^{90}Y .

Purificación del estroncio separado

20. Se ajusta el pH de la disolución a 8 y se adicionan 20 ml de disolución saturada de carbonato de sodio o la cantidad equivalente de reactivo sólido. Se agita durante 30 minutos.
21. Se filtra el SrCO_3 obtenido utilizando un sistema de filtración. Se lava el vaso y el precipitado con disolución de carbonato de sodio 0,1 M y se sigue lavando con agua destilada o desionizada.

22. Se desecha el líquido de la parte inferior del sistema de filtración y se deja secar el precipitado de SrCO_3 durante un mínimo de 10 minutos haciendo circular aire (vacío conectado).
23. Se desconecta el vacío y se adicionan sobre el precipitado 100 ml de ácido nítrico 65 %¹. Una vez ha pasado todo el ácido nítrico se vuelve a conectar el vacío y se deja secar el precipitado de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ formado, haciendo circular corriente de aire.
24. Se disuelve el precipitado con agua destilada o desionizada y se pasa la disolución a un vaso de precipitados. Si cuesta disolver, utilizar agua caliente.
25. Se alcaliniza nuevamente la disolución con hidróxido de amonio 25% hasta pH 8 - 9 (pHmetro) calentando unos minutos para favorecer la precipitación y se adicionan 10 ml de disolución saturada de carbonato de sodio.
26. Se agita la disolución durante 30 minutos y el precipitado de SrCO_3 purificado obtenido, se filtra utilizando un sistema de filtración con filtro de fibra de vidrio o de celulosa o bien se centrifuga.
27. Se lava el vaso y el precipitado con hidróxido amónico al 0,1% y a continuación, se lava el precipitado con agua destilada o metanol para eliminar el hidróxido de amonio adsorbido.

Preparación del vial y medida de la actividad de Sr por centelleo líquido

28. Se disuelve el precipitado de SrCO_3 con un volumen máximo de 34-35 ml de HNO_3 2,5 M. La disolución obtenida se guarda en una botella de plástico previamente tarada y se anota el peso de la misma (disolución final).
29. Se transfieren 14 ml de la disolución final a un vial de polietileno de 20 ml previamente tarado y se pesa. Se adicionan 6 ml de disolución centelleadora, se pesa nuevamente y se agita hasta obtener una disolución homogénea². Se anotan los diferentes pesos de la preparación del vial que se conservará a 4°C.
30. Se limpia el vial por la parte exterior con papel de celulosa o similar.
31. Se introduce el vial en el equipo de centelleo y transcurrido un tiempo mínimo de 24 horas se procede a la medida de la actividad del radioestroncio.
32. Se anota la fecha de inicio de la medida, así como los resultados obtenidos de la misma.
33. Transcurridos 21 días, como mínimo, se prepara un nuevo vial para efectuar la segunda medida. Se procede como se indica en los puntos 29 a 32.
34. Se determina la concentración de actividad del ^{89}Sr y de ^{90}Sr a partir de las dos medidas realizadas y del rendimiento químico obtenido.

Preparación de la muestra blanco

35. Se prepara un vial blanco adicionando una cantidad de portador igual a la adicionada en la preparación de las muestras, se añade HNO_3 2,5 mol l⁻¹ hasta 14 ml y 6 ml de solución centelleadora.

¹ En esta etapa del procedimiento se lleva a cabo la transformación del carbonato a nitrato, por ésta razón el paso de ácido nítrico adicionado sobre el SrCO_3 tiene que ser lento. Un paso rápido de la disolución de ácido nítrico puede disminuir el rendimiento químico de la separación.

Determinación del rendimiento químico del proceso

Se pesa una cantidad suficiente de la disolución final (ver punto 28), y se realizan las diluciones necesarias con agua destilada o desionizada, y se procede a la determinación de la recuperación química del proceso mediante una técnica de espectroscopía atómica o equivalente, si se ha utilizado portador de Sr. En el caso de haber añadido trazador de ^{85}Sr , la medida se realiza por espectrometría gamma.

El rendimiento químico del proceso (R_q) cuando se ha adicionado portador se calcula mediante la siguiente expresión:

$$R_q = \text{mg de Sr}^{2+} \text{ recuperado} / \text{mg de Sr}^{2+} \text{ añadido}$$

El rendimiento químico del proceso (R_q) cuando se ha adicionado trazador se calcula mediante la siguiente expresión:

$$R_q = \text{conc. de actividad de } ^{85}\text{Sr} \text{ recuperado} / \text{conc. de actividad de } ^{85}\text{Sr} \text{ añadido}$$

7.1.5. Medida de la actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr por centelleo líquido

1. La medida de las emisiones beta de ^{89}Sr , ^{90}Sr e ^{90}Y se lleva a cabo por centelleo líquido en los viales preparados a partir de alícuotas independientes de la disolución final de Sr, procedente de la separación y purificación radioquímica de dichos radionucléidos (ver punto 28) a las que se ha añadido la disolución centelleadora.
2. Se realiza una primera medida del vial preparado (según lo descrito en los puntos 28 a 30) en el período de 24-78 horas después del considerado como tiempo cero del crecimiento del itrio (punto 19).
3. Se realiza un segundo recuento, transcurridos como mínimo 21 días después del tiempo cero, con el vial preparado (según se indica en el punto 33).
4. Se determina la concentración de actividad del ^{89}Sr y ^{90}Sr a partir de las dos medidas realizadas y del rendimiento químico obtenido.

7.1.6. Preparación de la muestra patrón para determinar la eficiencia de la medida

1. Se pesa en un vial, la cantidad de patrón (disolución de referencia trazable) de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ necesaria para obtener la actividad deseada, se completa hasta 14 ml con HNO_3 2,5 M y se adicionan 6 ml de disolución centelleadora². Se mide en el equipo de centelleo líquido y se calcula la eficiencia de recuento en la ventana óptima seleccionada.

² Las proporciones: 14 ml de disolución acuosa y 6 ml de disolución centelleadora pueden variar según cual sea la disolución centelleadora utilizada. Esta relación tendrá que ser optimizada por cada laboratorio.

7.1.7. Cálculo de la eficiencia de recuento de ^{90}Sr e ^{90}Y en equilibrio secular

Se miden las muestras de calibrado de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, en equilibrio secular, preparadas anteriormente y se calcula la eficiencia de recuento del ^{90}Sr en equilibrio secular con el ^{90}Y ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) mediante la expresión:

$$E_{\text{Sr}^{90}/\text{Y}^{90}} = \frac{\text{cpm} - \text{cpmb}}{\text{dpm}}$$

donde

$E_{\text{Sr}^{90}/\text{Y}^{90}}$ es la eficiencia de recuento de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ de la muestra de calibrado, en tanto por uno;
cpm son las cuentas por minuto de la muestra de calibrado, en cpm;
cpmb son las cuentas por minuto del blanco, en cpm;
dpm son las desintegraciones por minuto de la muestra de calibrado de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, en dpm.

7.1.8. Cálculo de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr

El cálculo de la concentración de actividad de ^{90}Sr y ^{89}Sr propuesto en la presente norma se basa en las consideraciones siguientes:

A partir de los 21 días del tiempo 0 de la separación del itrio, se puede considerar que el ^{90}Sr alcanza el equilibrio secular con su descendiente el ^{90}Y .

El ^{89}Sr decae con su período de 50,5 días, mientras que la actividad del ^{90}Sr puede considerarse prácticamente constante, ya que su período de semidesintegración es de 28,8 años.

El método de cálculo se basa en la realización de las medidas de los dos viales en dos tiempos distintos después del tiempo 0 de la separación del itrio y en el planteamiento de dos ecuaciones:

$$\begin{aligned} C_1 &= A_1x + B_1y \\ C_2 &= A_2x + B_2y \end{aligned}$$

donde

C_1 son cuentas por minuto netas en el primer recuento, en el momento t_1 (t_1 es el tiempo transcurrido desde el tiempo 0 del crecimiento del itrio hasta el primer recuento, en minutos), en cpm;

A_1 es el factor de decaimiento del ^{90}Sr y de crecimiento para el ^{90}Y en t_1 , en minutos (véase nota 1);

B_1 es el factor de decaimiento del ^{89}Sr en t_1 , en minutos (véase nota 2);

C_2 son las cuentas netas por minuto en el segundo recuento, en el momento t_2 (t_2 es el tiempo transcurrido desde la separación del itrio hasta el segundo recuento, en minutos), en cpm;

A_2 es el factor de decaimiento del ^{90}Sr y de crecimiento para el ^{90}Y en t_2 , en minutos;

B_2 es el factor de decaimiento para el ^{89}Sr en t_2 , en minutos;

x son las cuentas netas por minuto del ^{90}Sr , en cpm;

y son las cuentas netas por minuto del ^{89}Sr , en cpm.

Nota 1

Estos factores A_1 y A_2 (en general A_t), en la determinación de la concentración de actividad de ^{90}Sr , se han determinado por calibración a partir de un patrón de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ considerando la expresión:

$$C_t = E_{\text{Sr}90} \cdot z + E_{\text{Y}90} \cdot z(1 - e^{-\lambda_{\text{Y}}\Delta t})$$

y dividiendo todos los términos de dicha expresión por $E_{\text{Sr}90} \cdot z$, se obtiene la siguiente fórmula de cálculo del factor A_t (*):

$$A_t = 1 + \frac{E_{\text{Y}90}}{E_{\text{Sr}90}} (1 - e^{-\lambda_{\text{Y}}\Delta t})$$

donde

A_t es el factor de decaimiento del ^{90}Sr y de crecimiento del ^{90}Y en el primer o segundo recuento, t en minutos;

C_t son las cuentas por minuto netas en el momento t , cpm;

$E_{\text{Sr}90}$ es la eficiencia de recuento del ^{90}Sr , en tanto por uno;

z son las desintegraciones por minuto del ^{90}Sr , en dpm;

$E_{\text{Y}90}$ es la eficiencia de recuento del ^{90}Y , en tanto por uno;

λ_{Y} es la constante de desintegración radiactiva del ^{90}Y , en min^{-1} ;

Δt es el tiempo transcurrido entre el tiempo 0 y el tiempo de la medida, en minutos.

(*) El primer término de la fórmula se refiere al decaimiento del ^{90}Sr (que al transcurrir un período de tiempo reducido no se tiene en cuenta) y el segundo término hace referencia al crecimiento del ^{90}Y .

Nota 2

En el caso de la determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr , al tenerse sólo en cuenta el decaimiento, la fórmula para el cálculo de los factores B_1 y B_2 (en general B_t) se expresa como:

$$B_t = e^{-\lambda\Delta t}$$

donde

B_t es el factor de decaimiento para el ^{89}Sr en el primer o segundo recuento, en minutos;

λ es la constante de desintegración radiactiva del ^{89}Sr , en min^{-1} ;

Δt es el tiempo transcurrido desde el tiempo 0 del crecimiento del ^{90}Y y el tiempo de la medida, en minutos.

La resolución del sistema de ecuaciones mencionado anteriormente nos permite calcular las cpm del ^{90}Sr y ^{89}Sr , respectivamente, mediante las siguientes expresiones:

$$x = \frac{B_1 \cdot C_2 - B_2 \cdot C_1}{A_2 \cdot B_1 - A_1 \cdot B_2}$$

$$y = \frac{A_2 \cdot C_1 - A_1 \cdot C_2}{A_2 \cdot B_1 - A_1 \cdot B_2}$$

Las concentraciones de actividad de ^{90}Sr y ^{89}Sr se calculan respectivamente mediante las siguientes expresiones:

$$A_{\text{Sr}90} = \frac{x}{60 \cdot E_{\text{Sr}90} \cdot P \cdot R_q \cdot e^{-\lambda_{\text{Sr}90} \cdot t}}$$

donde

$A_{\text{Sr}90}$ es la concentración de actividad de ^{90}Sr de la muestra, en $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ peso seco;

x son las cuentas netas por minuto de ^{90}Sr , en cpm;

$E_{\text{Sr}90}$ es la eficiencia de recuento del ^{90}Sr , en tanto por uno;

P es el peso de muestra seca, en kg;

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

$e^{-\lambda_{\text{Sr}90} \cdot t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{90}Sr en el tiempo t , t en las mismas unidades que λ ;

t es el tiempo transcurrido entre el tiempo 0 y el tiempo de la medida.

$$A_{\text{Sr}89} = \frac{y}{60 \cdot E_{\text{Sr}89} \cdot P \cdot R_q \cdot e^{-\lambda_{\text{Sr}89} \cdot t}}$$

donde

$A_{\text{Sr}89}$ es la concentración de actividad de ^{89}Sr de la muestra, en $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ peso seco;

y son las cuentas netas por minuto de ^{89}Sr , cpm;

$E_{\text{Sr}89}$ es la eficiencia de recuento del ^{89}Sr , tanto por uno;

P es el peso de muestra seca, en kg;

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

$e^{-\lambda_{\text{Sr}89} \cdot t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{89}Sr en el tiempo t , t en las mismas unidades que λ .

t es el tiempo transcurrido entre el tiempo 0 y el tiempo de la medida.

7.1.9. Estimación de la incertidumbre asociada al recuento

La incertidumbre asociada al recuento de la muestra, en la determinación de la concentración de actividad de ^{90}Sr y ^{89}Sr respectivamente ($k=1$) se calcula mediante las siguientes expresiones:

$$u_{\text{Sr}90} = \frac{u_x}{60 \cdot E_{\text{Sr}90} \cdot P \cdot R_q \cdot e^{-\lambda_{\text{Sr}90} \cdot t}}$$

$$u_{\text{Sr}89} = \frac{u_y}{60 \cdot E_{\text{Sr}89} \cdot P \cdot R_q \cdot e^{-\lambda_{\text{Sr}89} \cdot t}}$$

siendo

$$u_x = \frac{1}{A_2 \cdot B_1 - A_1 \cdot B_2} \cdot \sqrt{(B_2 \cdot u_{c_{N1}})^2 + (B_1 \cdot u_{c_{N2}})^2}$$

$$u_y = \frac{1}{A_2 \cdot B_1 - A_1 \cdot B_2} \cdot \sqrt{(A_2 \cdot u_{c_{N1}})^2 + (A_1 \cdot u_{c_{N2}})^2}$$

donde

u_{Sr90} es la incertidumbre asociada a la medida de la concentración de actividad de ⁹⁰Sr, en Bq·kg⁻¹ peso seco;

u_{Sr89} es la incertidumbre asociada a la medida de la concentración de actividad de ⁸⁹Sr, en Bq·kg⁻¹ peso seco;

u_{CN1} y u_{CN2} son las incertidumbres asociadas a las cpm netas del primer y segundo recuento respectivamente, en cpm;

E_{Sr90} es la eficiencia de recuento del ⁹⁰Sr, en tanto por uno;

P es el peso de muestra seca, en kg;

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

$e^{-\lambda_{Sr90} \cdot t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ⁹⁰Sr en el tiempo t, t tiempo en las mismas unidades que λ ;

E_{Sr89} es la eficiencia de recuento del ⁸⁹Sr, en tanto por uno;

$e^{-\lambda_{Sr89} \cdot t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ⁸⁹Sr en el tiempo t, t en las mismas unidades que λ ;

t es el tiempo transcurrido entre el tiempo 0 y el tiempo de la medida;

A_1 es el factor de decaimiento del ⁹⁰Sr y de crecimiento para el ⁹⁰Y en t_1 , en minutos;

B_1 es el factor de decaimiento para el ⁸⁹Sr en t_1 , en minutos;

A_2 es el factor de decaimiento del ⁹⁰Sr y de crecimiento del ⁹⁰Y en t_2 , en minutos;

B_2 es el factor de decaimiento para el ⁸⁹Sr en t_2 , en minutos.

7.1.10. Cálculo de la concentración de actividad mínima detectable (AMD) ^[87,88,89]

La concentración de actividad mínima detectable (AMD) se calculará de acuerdo con las recomendaciones de la norma ISO 11929 o Currie (1968), empleando las ecuaciones adecuadas a las condiciones de medida. Para tiempos de medida suficientemente largos e iguales para blanco y muestras, para un nivel de confianza del 95%, puede aplicarse la expresión aproximada siguiente:

$$AMD = \frac{B + 4,66\sqrt{C_b \cdot t_b}}{60 \cdot E \cdot P \cdot R_q \cdot t_b \cdot e^{-\lambda \Delta t}}$$

donde

AMD es la concentración de actividad mínima detectable del ⁸⁹Sr o del ⁹⁰Sr según corresponda, en Bq·kg⁻¹ peso seco;

B=5,41 (según ISO 11929-1) o B=2,71 (Currie 1968). Ambas fórmulas son correctas siendo la propuesta por ISO un poco más conservadora para bajos números de cuentas (unas 70 cuentas);

C_b son las cuentas del blanco, en cpm;

t_b es el tiempo de recuento del blanco que ha de ser igual al tiempo de recuento de la muestra, en minutos;

E es la eficiencia de recuento del ^{90}Sr o del ^{89}Sr según corresponda, en tanto por uno;

P es el peso de muestra seca analizada, en kg;

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

$e^{-\lambda\Delta t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{89}Sr o del ^{90}Sr en el tiempo t , Δt en las mismas unidades que λ ;

Δt es el tiempo transcurrido entre el tiempo 0 y el tiempo de la medida.

7.1.11. Expresión de los resultados

La expresión de los resultados se indica en el apartado 6.2.

7.2. Determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr mediante la precipitación del SrCO_3 y medida por contador proporcional^[91,92]

7.2.1. Objetivo

Describir la determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr en suelos y sedimentos, a partir de la separación radioquímica mediante precipitaciones sucesivas del SrCO_3 y la posterior medida por contador proporcional.

7.2.2. Fundamento

El Sr presente en la muestra de suelo o sedimento se pone en disolución llevando a cabo una lixiviación de la misma con un ácido inorgánico en placa calefactora u horno de microondas. El Sr se separa de los metales alcalinos y del Ca a través precipitaciones sucesivas. La separación del Ba, Ra y Pb se realiza por precipitación en forma de cromato, mientras que otros productos de fisión se precipitándolo en forma de hidróxidos, junto con el hidróxido de itrio, por medio de la adición de portador de hierro.

El Sr se purifica precipitándolo en forma de SrCO_3 .

Para la medida por contador proporcional, se deposita el precipitado de SrCO_3 final sobre una plancheta y se realiza el primer recuento. Transcurrido el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio secular entre el ^{90}Sr y ^{90}Y se realiza una segunda medida de la plancheta. A partir de las dos medidas se determina la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr presentes en la muestra.

Si únicamente se determina la concentración de actividad de ^{90}Sr se realiza un único recuento beta cuando se haya alcanzado el equilibrio secular entre el ^{90}Sr y su descendiente el ^{90}Y .

Por otra parte, procediendo a la disolución del SrCO_3 depositado en la plancheta, se lleva a cabo la determinación de la recuperación química del proceso a partir de la cantidad de porta-

dor o trazador de Sr adicionada inicialmente mediante una técnica óptica espectroscópica o por espectrometría gamma de alta resolución. También puede realizarse por gravimetría, sin necesidad de disolver el precipitado aunque este procedimiento es menos recomendable.

7.2.3. Equipos, material y reactivos

Equipos

- a) Balanza analítica, precisión de 0,1 mg;
- b) Balanza granatario;
- c) Mufla;
- d) Estufa;
- e) Placa calefactora con agitación magnética;
- f) pHmetro;
- g) Centrífuga;
- h) Equipo de espectroscopía atómica con llama (FAAS), Emisión atómica con plasma (ICP) u otra técnica espectroscópica;
- i) Contador proporcional de bajo fondo;
- j) Equipo de espectrometría gamma de alta resolución.

Material

- a) Sistema de filtración;
- b) Filtros de celulosa y filtros de fibra de vidrio;
- c) Embudos Büchner (45, 15 cm de diámetro);
- d) Lámpara de infrarrojos;
- e) Epirradiador;
- f) Desecador;
- g) Material de uso frecuente en el laboratorio;
- h) Planchetas de acero inoxidable de 5 cm de diámetro.

Reactivos

- a) Disolución de portador de Sr^{2+} , 40 mg.l⁻¹;
- b) Disolución de trazador de ^{89}Sr ;
- c) Hidróxido de amonio concentrado;
- d) Ácido nítrico concentrado, 65%;
- e) Ácido nítrico, 8 M;
- f) Cromato de sodio, 1 M;
- g) Disolución de portador de hierro, 20 mg Fe³⁺ ml⁻¹ ;
- h) Disolución reguladora de acetato de bario;
- i) Carbonato de sodio;
- j) Metanol o etanol;
- k) Agua destilada o desionizada.

7.2.4. Procedimiento de separación radioquímica de la muestra y del blanco

Ataque de la muestra

1. Se pesan 10-50 g de muestra calcinada (450-650°C) en un vaso de precipitados de 1000 ml, se adiciona lentamente y con agitación, 200 ml de HNO₃ 8 M.
2. Finalizada la efervescencia, se adiciona la disolución de portador de Sr (20-200 mg Sr) o de trazador de ⁸⁵Sr.
3. Se adicionan 100 ml de ácido nítrico 8 M a la vez que se limpian las paredes del vaso.
4. Se digiere la muestra un mínimo de ocho horas con agitación, en placa calefactora. Se deja enfriar manteniendo la agitación durante 30 minutos.
5. Se separa el residuo por filtración con filtro de fibra de vidrio o por centrifugación. Se lava el vaso y el precipitado con ácido nítrico 8 M y agua destilada hasta obtener unos 500 ml de disolución.

Separación de los metales alcalinos y del calcio

6. Se transfiere el filtrado procedente de la etapa anterior a un vaso y se evapora hasta obtener un volumen entre 50 y 100 ml o hasta aparición de sales y se deja enfriar (puede utilizarse un baño de hielo).
7. Se adicionan a la disolución anterior, 200 ml de HNO₃ concentrado y se evapora hasta 100 ml o aparición de sales y se deja enfriar (puede utilizarse baño de hielo).
8. Se adiciona 50 ml de HNO₃ concentrado.
9. Se agita durante 30 minutos y se filtra el Sr(NO₃)₂ obtenido utilizando el sistema de filtración con filtro de fibra de vidrio. Cuando el precipitado esté bien seco, se lava con HNO₃ concentrado y se desecha el filtrado.
10. Se disuelve el precipitado, sin retirarlo del filtro, con agua caliente. Se lava el filtro hasta obtener unos 50 ml de disolución.

Separación de bario, radio y plomo

11. Se ajusta el pH de la disolución entre 4 y 6 con hidróxido de amonio concentrado.
12. Se adicionan 4 ml de disolución reguladora de acetato de bario.
13. Se calienta la disolución y se adiciona 1 ml de disolución de cromato de sodio 1 M. A continuación se agita durante 30 minutos manteniendo la calefacción.
14. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra en un embudo Büchner pequeño o sistema de filtración con filtro de fibra de vidrio. Se lava el precipitado con agua destilada y se descarta el filtro con el precipitado.

Separación del itrio y otros productos de fisión

A partir de éste punto el procedimiento tiene que llevarse a cabo sin interrupción, debido a que se procede a la separación del itrio presente en la muestra.

15. Se transfiere el filtrado a un vaso de unos 250 ml, se evapora hasta aproximadamente 50 ml, se deja enfriar y se adiciona 1 ml de disolución portador de hierro (III).
16. Se ajusta el pH de la disolución a 9 con hidróxido de amonio diluido (utilizar pHmetro).
17. Se calienta la disolución durante 10 minutos sin llegar a ebullición.
18. Se deja enfriar y se filtra en un embudo Büchner pequeño o sistema de filtración con filtro de fibra de vidrio. Se lava el precipitado con 10 ml de agua destilada y se desecha el filtro con el precipitado.
19. Se anota el día y la hora de la precipitación del hidróxido de hierro como tiempo cero del crecimiento del ^{90}Y .

Purificación del estroncio separado

20. Se ajusta el pH de la disolución a 8 y se adicionan 20 ml de disolución saturada de carbonato de sodio o cantidad equivalente de reactivo sólido. Se agita durante 30 minutos.
21. Se filtra el SrCO_3 obtenido utilizando el sistema de filtración con filtro de fibra de vidrio. Se lava el vaso y el precipitado con disolución diluida de carbonato de sodio 0,1 M y se sigue lavando con agua destilada.
22. Se desecha el líquido de la parte inferior del equipo de filtración y se deja secar el precipitado durante 10 minutos, como mínimo, haciendo circular aire (vacío conectado).
23. Se desconecta el vacío y se adiciona sobre el precipitado 100 ml de ácido nítrico concentrado¹ (sin desmontar el equipo de filtración y sin conectar el vacío). Una vez ha pasado todo el ácido nítrico se vuelve a conectar el vacío y se deja secar el precipitado de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ formado haciendo circular corriente de aire.
24. Se disuelve el precipitado con agua y pasa la disolución a un vaso de precipitados. Si cuesta disolver, probar con agua caliente.
25. Se alcaliniza nuevamente la disolución con hidróxido de amonio hasta pH 8 - 9 (utilizar pHmetro) calentando unos minutos para favorecer la precipitación y se adiciona 10 ml de disolución saturada de carbonato de sodio.
26. Se agita la disolución durante 30 minutos y se filtra el precipitado de SrCO_3 utilizando un sistema de filtración con filtro fibra de vidrio o de celulosa (filtro previamente secado y tarado en balanza de precisión) o se centrifuga.
27. Se lava el vaso y el precipitado con hidróxido de amonio al 1% y a continuación, se lava el precipitado con agua destilada o metanol (o etanol) para eliminar el hidróxido de amonio adsorbido.

Preparación de la plancheta para la medida

28. El precipitado de SrCO_3 , obtenido en el punto 27, se deposita en una plancheta previamente tarada.
29. Se seca el conjunto de plancheta más precipitado hasta peso constante, se deja enfriar en un desecador y se pesa en una balanza de precisión.

¹ En esta etapa del procedimiento se lleva a cabo la transformación del carbonato a nitrato, por ésta razón el paso de ácido nítrico adicionado sobre el SrCO_3 tiene que ser lento. Un paso rápido de la disolución de ácido nítrico puede disminuir el rendimiento químico del proceso.

30. Se guarda el conjunto en un desecador hasta que se proceda a los recuentos de la plancheta.

Preparación de la muestra blanco

La muestra blanco se obtendrá realizando todas las operaciones descritas desde el punto 1 al 30, substituyendo la muestra por 1 litro de agua destilada.

7.2.5. Determinación del rendimiento químico del proceso

En el caso de realizar la medida de actividad con contador proporcional, la cantidad de estroncio recuperado en el precipitado final del carbonato de estroncio, puede obtenerse por gravimetría, por espectroscopía de absorción atómica con llama (FAAS) o por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma (IPC-AES o ICP-MS). Si se ha utilizado trazador de ^{85}Sr se mide por espectrometría gamma.

El rendimiento químico del proceso (R_q) a partir de la adición de portador se calcula mediante la siguiente expresión:

$$R_q = \text{mg de Sr}^{2+} \text{ recuperado} / \text{mg de Sr}^{2+} \text{ añadido}$$

El rendimiento químico del proceso a partir de la adición de trazador se calcula mediante la siguiente expresión:

$$R_q = \text{concentración de actividad de } ^{85}\text{Sr} \text{ recuperado} / \text{concentración de actividad de } ^{85}\text{Sr} \text{ añadido}$$

7.2.6. Medida de la actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr en las muestras y el blanco con contador proporcional

1. Una vez preparada la plancheta de recuento (según se describe en el apartado 7.2.4) se procede a la medida de las emisiones beta de ^{89}Sr , ^{90}Sr e ^{90}Y en un contador proporcional de flujo continuo de gas, de bajo fondo.
2. Se realiza un primer recuento, en el período de las 24-78 horas después del tiempo 0 del crecimiento del itrio.
3. Se realiza un segundo recuento una vez transcurridos al menos 15 días del tiempo cero del crecimiento del itrio.
4. Se anotan los resultados obtenidos en los dos recuentos y se determina la concentración de actividad del ^{89}Sr y ^{90}Sr a partir de las medidas realizadas, del rendimiento químico obtenido y del peso de precipitado de carbonato de estroncio depositado sobre la plancheta.

7.2.7. Preparación de las muestras de calibrado y determinación de los factores de autoabsorción

Los factores de autoabsorción se determinan a partir de una serie de curvas experimentales de porcentajes de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr , en función de pesos crecientes de SrCO_3 depositados en las plan-

chetas. En el caso del ^{90}Sr , es necesario realizar previamente una separación radioquímica para aislarlo de su descendiente el ^{90}Y , con el que se encuentra en equilibrio secular y corregir la actividad para considerar el crecimiento del mismo en el intervalo de tiempo (que puede ser de varias horas) que transcurre desde que se realiza la separación hasta el momento del recuento, así como una corrección adicional por el rendimiento químico de la separación.

Muestras de calibrado de ^{90}Sr

Se parte de una disolución patrón de ^{90}Sr en equilibrio secular con ^{90}Y y se prepara una serie de planchetas previamente taradas, con la misma actividad de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ y cantidades crecientes de SrCO_3 siguiendo el procedimiento de preparación descrito en el apartado 7.2.4 substituyendo la muestra por la disolución patrón.

Muestras de calibrado de ^{89}Sr

Se parte de una disolución patrón de ^{89}Sr y se prepara una serie de planchetas, previamente taradas, con la misma actividad de ^{89}Sr y cantidades crecientes de SrCO_3 .

7.2.8. Cálculo de la eficiencia de recuento

Cálculo de la eficiencia de recuento de ^{90}Sr

El recuento de las muestras de calibrado debe realizarse inmediatamente después de la separación radioquímica del ^{90}Y para que su contribución beta en las cuentas detectadas sea mínima.

Se calcula la eficiencia de recuento mediante la expresión:

$$E_{\text{Sr}^{90}/\text{Y}^{90}} = \frac{\text{cpm} - \text{cpmb}}{\text{dpm}}$$

donde

$E_{\text{Sr}^{90}}$ es la eficiencia de recuento del ^{90}Sr de cada muestra de calibrado, en tanto por uno;

cpm son las cuentas por minuto de cada muestra de calibrado, en cpm;

cpmb son las cuentas por minuto del blanco, en cpm;

dpm son las desintegraciones por minuto de cada muestra de calibrado de ^{90}Sr , en dpm.

Cálculo de la eficiencia de recuento de ^{90}Sr y ^{90}Y en equilibrio secular

Se miden las muestras de calibrado de ^{90}Sr nuevamente después de alcanzado el equilibrio secular entre el ^{90}Sr y el ^{90}Y .

Se calcula la eficiencia de recuento del ^{90}Sr en equilibrio secular con el ^{90}Y ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) mediante la expresión:

$$E_{Sr90/Y90} = \frac{cpm - cpm_b}{dpm}$$

donde

$E_{Sr90/Y90}$ es la eficiencia de recuento de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ de cada muestra de calibrado, en tanto por uno;

cpm son las cuentas por minuto de cada muestra de calibrado, en cpm;

cpm_b son las cuentas por minuto del blanco, en cpm;

dpm son las desintegraciones por minuto de cada muestra de calibrado de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, en dpm.

Cálculo de la eficiencia de recuento del ^{90}Y

Se calcula la eficiencia de recuento del ^{90}Y mediante la siguiente expresión:

$$E_{Y90} = E_{Sr90/Y90} - E_{Sr90}$$

donde

E_{Y90} es la eficiencia de recuento del ^{90}Y , en tanto por uno;

$E_{Sr90/Y90}$ es la eficiencia de recuento de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ de cada muestra de calibrado, en tanto por uno;

E_{Sr90} es la eficiencia de recuento de ^{90}Sr de cada muestra de calibrado, en tanto por uno.

Cálculo de la eficiencia de recuento de ^{89}Sr

El recuento de las muestras de calibrado debe realizarse inmediatamente después de la preparación de las muestras de calibrado de ^{89}Sr .

Se calcula la eficiencia de recuento mediante la expresión:

$$E_{Sr89} = \frac{cpm - cpm_b}{dpm}$$

donde

E_{Sr89} es la eficiencia de recuento de ^{89}Sr de cada muestra de calibrado, en tanto por uno;

cpm son las cuentas por minuto de cada muestra de calibrado, en cpm;

cpm_b son las cuentas por minuto del blanco, en cpm;

dpm son las desintegraciones por minuto de cada muestra de calibrado de ^{89}Sr , en dpm.

7.2.9. Cálculo de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr

El cálculo de la concentración de actividad de ^{90}Sr y ^{89}Sr , propuesto en el presente procedimiento, se basa en las consideraciones siguientes:

A partir de los 21 días del tiempo 0 de la separación del itrio, se puede considerar que el ^{90}Sr alcanza el equilibrio secular con su descendiente el ^{90}Y .

El ^{89}Sr decae con su período de 50,5 días, mientras que la actividad del ^{90}Sr puede considerarse prácticamente constante, ya que su período de semidesintegración es de 28,8 años.

El método de cálculo se basa en la realización de las dos medidas de la misma plancheta en dos tiempos distintos después del tiempo 0 de la separación del itrio y el planteamiento de dos ecuaciones:

$$C_1 = A_1x + B_1y$$

$$C_2 = A_2x + B_2y$$

donde

C_1 son cuentas por minuto netas en el primer recuento, en el momento t_1 (t_1 es el tiempo transcurrido desde el tiempo 0 del crecimiento del itrio hasta el primer recuento, en minutos), en cpm;

A_1 es el factor de decaimiento del ^{90}Sr y de crecimiento para el ^{90}Y en t_1 , en minutos (véase Nota 1);

B_1 es el factor de decaimiento para el ^{89}Sr en t_1 , en minutos (véase Nota 2);

C_2 son las cuentas netas por minuto en el segundo recuento, en el momento t_2 (t_2 es el tiempo transcurrido desde la separación del itrio hasta el segundo recuento, en minutos), en cpm;

A_2 es el factor de decaimiento del ^{90}Sr y decrecimiento para el ^{90}Y en t_2 , en minutos;

B_2 es el factor de decaimiento para el ^{89}Sr en t_2 , en minutos;

x son las cuentas por minuto netas del ^{90}Sr , en cpm;

y son las cuentas por minuto netas del ^{89}Sr , en cpm.

Nota 1

Estos factores A_1 y A_2 (en general A_t), en la determinación de la concentración de actividad de ^{90}Sr , se han determinado por calibración a partir de un patrón de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ considerando la expresión:

$$C_t = E_{\text{Sr}^{90}} \cdot z + E_{\text{Y}^{90}} \cdot z(1 - e^{-\lambda_{\text{Y}^{90}} \cdot t})$$

y dividiendo todos los términos de dicha expresión por $E_{\text{Sr}^{90}} \cdot z$, se obtiene la siguiente fórmula de cálculo del factor A_t (*):

$$A_t = 1 + \frac{E_{\text{Y}^{90}}}{E_{\text{Sr}^{90}}} (1 - e^{-\lambda_{\text{Y}^{90}} \cdot t})$$

donde

A_t es el factor de decaimiento para el ^{90}Sr y de crecimiento para el ^{90}Y en el primer o segundo recuento, en minutos;

C_t son las cuentas por minuto en el momento t , cpm;

E_{Sr90} es la eficiencia de recuento del ^{90}Sr , en tanto por uno;
 z son las desintegraciones por minuto del ^{90}Sr , en dpm;
 E_{Y90} es la eficiencia de recuento del ^{90}Y , en tanto por uno;
 λ_y es la constante de desintegración radiactiva del ^{90}Y , en min^{-1} ;
 t es el tiempo transcurrido entre el tiempo 0 y el tiempo de la medida, en minutos.

(*) El primer término de la fórmula se refiere al decaimiento del ^{90}Sr (que al transcurrir un periodo de tiempo reducido no se tiene en cuenta) y el segundo término hace referencia al crecimiento del ^{90}Y .

Nota 2

En el caso de la determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr , al tenerse solo en cuenta el decaimiento, la fórmula para el cálculo de los factores B_1 y B_2 (en general B_t) se expresa como:

$$B_t = e^{-\lambda\Delta t}$$

donde

B_t es el factor de decaimiento para el ^{89}Sr en el primer o segundo recuento, en minutos;
 λ es la constante de desintegración radiactiva del ^{89}Sr , en min^{-1} ;
 Δt es el tiempo transcurrido entre el tiempo 0 y el tiempo de la medida, en minutos.

La resolución del sistema de ecuaciones mencionado anteriormente nos permite calcular las cpm del ^{90}Sr y ^{89}Sr , respectivamente, mediante las siguientes expresiones:

$$x = \frac{B_1 \cdot C_2 - B_2 \cdot C_1}{A_2 \cdot B_1 - A_1 \cdot B_2}$$

$$y = \frac{A_2 \cdot C_1 - A_1 \cdot C_2}{A_2 \cdot B_1 - A_1 \cdot B_2}$$

Las concentraciones de actividad de ^{90}Sr y ^{89}Sr se calculan respectivamente mediante las siguientes expresiones:

$$A_{Sr90} = \frac{x}{60 \cdot E_{Sr90} \cdot P \cdot R_q \cdot e^{-\lambda_{Sr90} \cdot t}}$$

donde

A_{Sr90} es la concentración de actividad de ^{90}Sr de la muestra, en $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ peso seco;
 x son las cuentas netas por minuto de ^{90}Sr , en cpm;
 E_{Sr90} es la eficiencia de recuento del ^{90}Sr , en tanto por uno;
 P es el peso de muestra seca, en kg;
 R_q es el rendimiento químico del proceso, en tanto por uno;
 $e^{-\lambda_{Sr90} \cdot t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{90}Sr en el tiempo t , en las mismas unidades que λ ;
 t es el tiempo transcurrido entre el tiempo 0 y el tiempo de la medida.

$$A_{\text{Sr}89} = \frac{y}{60 \cdot E_{\text{Sr}89} \cdot P \cdot R_q \cdot e^{-\lambda_{\text{Sr}89} \cdot t}}$$

donde

$A_{\text{Sr}89}$ es la concentración de actividad de ^{89}Sr de la muestra, en $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ peso seco;
 y son las cuentas netas por minuto de ^{89}Sr , cpm;
 $E_{\text{Sr}89}$ es la eficiencia de recuento del ^{89}Sr , tanto por uno;
 P es el peso de muestra seca, en kg;
 R_q es el rendimiento químico del proceso, en tanto por uno;
 $e^{-\lambda_{\text{Sr}89} \cdot t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{89}Sr en el tiempo t tiempo, en las mismas unidades que λ ;
 t es el tiempo transcurrido entre el tiempo 0 y el tiempo de la medida.

7.2.10. Estimación de la incertidumbre asociada al recuento

La incertidumbre asociada al recuento de la muestra, en la determinación de la concentración de actividad de ^{90}Sr y ^{89}Sr respectivamente ($k=1$) se calcula mediante las siguientes expresiones:

$$u_{\text{Sr}90} = \frac{u_x}{60 \cdot E_{\text{Sr}90} \cdot P \cdot R_q \cdot e^{-\lambda_{\text{Sr}90} \cdot t}}$$

$$u_{\text{Sr}89} = \frac{u_y}{60 \cdot E_{\text{Sr}89} \cdot P \cdot R_q \cdot e^{-\lambda_{\text{Sr}89} \cdot t}}$$

donde

$$u_x = \frac{1}{A_2 \cdot B_1 - A_1 \cdot B_2} \cdot \sqrt{(B_2 \cdot u_{c_{N1}})^2 + (B_1 \cdot u_{c_{N2}})^2}$$

$$u_y = \frac{1}{A_2 \cdot B_1 - A_1 \cdot B_2} \cdot \sqrt{(A_2 \cdot u_{c_{N1}})^2 + (A_1 \cdot u_{c_{N2}})^2}$$

donde

$u_{\text{Sr}90}$ es la incertidumbre asociada a la medida de actividad de ^{90}Sr , en $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ peso seco;
 $u_{\text{Sr}89}$ es la incertidumbre asociada a la medida de la actividad de ^{89}Sr , en $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ peso seco;
 $u_{c_{N1}}$ y $u_{c_{N2}}$ son las incertidumbres asociadas a las cuentas por minuto netas del primer y segundo recuento respectivamente, en cpm;
 $E_{\text{Sr}90}$ es la eficiencia de recuento del ^{90}Sr , en tanto por uno;
 P es el peso de muestra seca, en kg;
 R_q es el rendimiento químico del proceso, en tanto por uno;
 $e^{-\lambda_{\text{Sr}90} \cdot t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{90}Sr en el tiempo t, t tiempo en las mismas unidades que λ ;
 $E_{\text{Sr}89}$ es la eficiencia de recuento del ^{89}Sr , en tanto por uno;
 $e^{-\lambda_{\text{Sr}89} \cdot t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{89}Sr en el tiempo t, t en las mismas unidades que λ ;
 t es el tiempo transcurrido entre el tiempo 0 y el tiempo de la medida.

A_1 es el factor de decaimiento del ^{90}Sr y de crecimiento para el ^{90}Y en t_1 , en minutos;
 B_1 es el factor de decaimiento para el ^{89}Sr en t_1 , en minutos;
 A_2 es el factor de decaimiento del ^{90}Sr y decrecimiento para el ^{90}Y en t_2 , en minutos;
 B_2 es el factor de decaimiento para el ^{89}Sr en t_2 , en minutos.

7.2.11. Cálculo de la concentración de actividad mínima detectable (AMD) ^[87,88,89]

La concentración de actividad mínima detectable (AMD) se calculará de acuerdo con las recomendaciones de la norma ISO 11929 o Currie (1968), empleando las ecuaciones adecuadas a las condiciones de medida. Para tiempos de medida suficientemente largos e iguales para blanco y muestras, para un nivel de confianza del 95%, puede aplicarse la expresión aproximada siguiente:

$$AMD = \frac{B + 4,66\sqrt{C_b \cdot t_b}}{60 \cdot E \cdot P \cdot R_q \cdot t_b \cdot e^{-\lambda \Delta t}}$$

donde

AMD es la concentración de actividad mínima detectable del ^{89}Sr o del ^{90}Sr según corresponda, en $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ peso seco;

$B=5,41$ (según ISO 11929-1) o $B=2,71$ (Currie 1968). Ambas fórmulas son correctas siendo la propuesta por ISO un poco más conservadora para bajos números de cuentas (unas 70 cuentas);

C_b son las cuentas del blanco, en cpm;

t_b es el tiempo de recuento del blanco que ha de ser igual al tiempo de recuento de la muestra, en minutos;

E es la eficiencia de recuento del ^{90}Sr o del ^{89}Sr según corresponda, en tanto por uno;

P es el peso de muestra seca analizada, en kg;

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

$e^{-\lambda \Delta t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{89}Sr o del ^{90}Sr , Δt en las mismas unidades que λ ;

Δt es el tiempo transcurrido entre el tiempo 0 y el tiempo de la medida.

7.2.12. Expresión de los resultados

La expresión de los resultados se indica en el apartado 6.2.

7.3. Determinación de la concentración de actividad de ^{90}Sr mediante extracción en fase orgánica con ácido 2-dietilhexilfosfórico de su descendiente en equilibrio el ^{90}Y y medida de la radiación Cerenkov por centelleo líquido ^[93,94,95,96,97,98,99]

7.3.1. Objetivo

Describir la determinación de la concentración de actividad de ^{90}Sr , en suelos y sedimentos, mediante extracción en fase orgánica de su descendiente en equilibrio, el ^{90}Y y medida de la radiación Cerenkov por centelleo líquido. La separación radioquímica es rápida lo cual hace que éste sea un

método que puede adoptarse en situaciones de emergencia y de forma general a todas las muestras con contenidos ambientales de este radionúclido.

7.3.2. Fundamento

El $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ de la muestra es puesto en disolución mediante un lixiviado con ácidos inorgánicos. La lixiviación se puede llevar a cabo en una placa calefactora o en un sistema de microondas focalizadas, ambas formas se describen en el procedimiento. El ^{90}Y es extraído de la disolución del suelo mediante extracción con ácido 2-dietilhexilfosfórico (HDEHP) en fase orgánica con tolueno a pH ácido. Después del lavado de la fase orgánica con HCl 0,07 M y la reextracción con HCl 3 M, se precipita el $\text{Y}(\text{OH})_3$ con NH_4OH , se disuelve en medio nítrico y se mide la radiación Cerenkov debida al ^{90}Y . El rendimiento químico de la extracción se obtiene a partir de la medida del Y estable mediante una técnica de espectroscopía atómica.

La actividad mínima detectable (AMD), para cantidades de muestra calcinada entre 2 y 5 gramos, y las condiciones de medida que se indican en el procedimiento son inferiores a los $10 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

7.3.3. Equipos, material y reactivos

Equipos

- a) Balanza analítica, precisión de 0,1 mg;
- b) Balanza granatario, precisión de 0,1 g;
- c) Placa calefactora o sistema de microondas;
- d) pHmetro;
- e) Centrifuga;
- f) Espectroscopía atómica con llama (FAAS), Emisión atómica con plasma (ICP) u otra técnica espectroscópica;
- g) Equipo de centelleo líquido.

Material

- a) Filtros de fibra de vidrio;
- b) Sistema de filtración;
- c) Embudos de decantación;
- d) Tubos de centrifuga, 100 ml;
- e) Viales de polietileno, 20 ml;
- f) Material de uso frecuente en el laboratorio.

Reactivos

- a) Disolución de portador de itrio de 10 mg ml^{-1} , preparada a partir de Y_2O_3 disuelto en la mínima cantidad de HNO_3 ;

- b) Disolución patrón de ^{90}Y ;
- c) HNO_3 , 65 %;
- d) H_2O_2 , 30 %;
- e) Ácido cítrico;
- f) Tolueno;
- g) NH_4OH concentrado;
- h) HCl , 36 %;
- i) Ácido 2-dietilhexilfosfórico (HDEHP), 10 % en tolueno.

7.3.4. Procedimiento

Ataque de la muestra

a) Placa calefactora

1. Se pesan entre 4 y 5 g de muestra calcinada (450-650°C) en un vaso de precipitados.
2. Se adiciona la disolución de portador de itrio (10 mg Y^{2+}) y 80 ml de HNO_3 al 60 %.
3. Se lleva a ebullición, en la placa calefactora con agitación continua, durante 1 h.
4. Se deja enfriar la disolución y se adicionan 60 ml de $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (3:1). Se lleva a ebullición durante 3 h, manteniendo agitación continua. Para mantener constante el volumen de ácidos, se adiciona más cantidad de la mezcla ácida.
5. Se adiciona 2 ml de H_2O_2 al 30 %. Se deja enfriar la disolución y se filtra a través de un filtro de fibra de vidrio. Se lava el filtro con HNO_3 al 65 % y se descarta. Se reserva el filtrado.

b) Sistema microondas focalizadas

1. Se pesan 2 g de muestra calcinada (450-650°C) en el recipiente del sistema de microondas.
2. Se adiciona la disolución de portador de Y (10 mg Y) y 7,5 ml de HNO_3 al 65 %.
3. Se introduce el recipiente en el sistema de microondas y se selecciona una potencia de entre 60-80 W (20-40 %).
4. Se lleva a cabo el lixiviado de la muestra durante un tiempo de 20 min.
5. Se deja enfriar la disolución y se filtra a través de un filtro de fibra de vidrio. Se lava el filtro con HNO_3 al 60 % y se descarta. Se reserva el filtrado.

Extracción del ^{90}Y con HDEHP

1. Se adicionan 2 g de ácido cítrico a la disolución de la muestra (aproximadamente 50 ml) procedente del apartado 5 y se ajusta el pH entre 1,0 y 1,2 con NH_4OH concentrado.
2. Se trasvasa la disolución a un embudo de decantación. Se adicionan 50 ml de HDEHP al 10 % en tolueno y se agita enérgicamente durante 1 min.
3. Se anota la hora en la que se realiza la extracción como punto cero de crecimiento del ^{90}Y .
4. Se separa la fase acuosa y se descarta.
5. Se lava la fase orgánica con HCl 0,07 M, se separan las fases y se descarta la fase acuosa.
6. Se adicionan, a la fase orgánica, 50 ml de HNO_3 3 M.
7. Se transfiere la fase acuosa a un tubo de centrifuga de 80 ml, se adiciona NH_4OH concentrado hasta la total precipitación del $\text{Y}(\text{OH})_3$ (pH 9-10). Se centrifuga (10.000 rpm) durante 10 minutos.

8. Se descarta el sobrenadante, se disuelve el precipitado con 1 ml de HNO_3 concentrado y se lleva al volumen deseado adicionando agua destilada.

Medida de la radiación Cerenkov del ^{90}Y

9. Se pesan 14 g de la disolución procedente del punto 8 en un vial de centelleo líquido (20 ml).
10. Se adiciona 1 ml de HNO_3 concentrado.
11. Se miden seis horas en ciclos de 1 hora en el equipo de centelleo líquido.

7.3.5. Preparación y medida de patrones

Los patrones de ^{90}Y se preparan en el mismo medio que las muestras y con una actividad similar a las mismas. En el caso del procedimiento descrito anteriormente los patrones se preparan pesando la cantidad correspondiente de patrón a la cual se añade 1 ml de HNO_3 concentrado y se completa con agua destilada hasta 14 ml. Previamente se deberá establecer el volumen de muestra óptimo para obtener una mayor eficiencia y una vez obtenido se mantendrá constante.

Los patrones se miden el mismo tiempo que las muestras, seis horas en ciclos de 1 hora.

7.3.6. Método de calibrado

A partir de la medida de soluciones patrón con la misma actividad y cantidades crecientes de un compuesto coloreado (agente extintor) se obtiene la curva de extinción, representando la eficiencia de recuento en función de alguno de los parámetros de extinción (SIS, tSiE, SQP, etc) o bien de la relación de canales.

7.3.7. Preparación y medida del blanco

Se mide una disolución blanco durante 24 horas en las mismas condiciones que las muestras y se calcula el valor medio de varias repeticiones de la medida.

Para la preparación del blanco se procede igual que en el caso de las muestras pero sustituyendo la disolución de muestra por agua destilada, aplicando el procedimiento completo descrito anteriormente.

7.3.8. Cálculo de la concentración de actividad

El cálculo de la concentración de actividad de ^{90}Y , que será igual a la concentración de actividad de ^{90}Sr presente en la muestra alcanzado el equilibrio secular, se lleva a cabo mediante la expresión:

$$A = \frac{(C - C_b)}{60 \cdot E \cdot R_q \cdot P \cdot e^{-\lambda \Delta t}}$$

donde

A es la concentración de actividad de ^{90}Y en $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ seco;

C son las cuentas totales por minuto de ^{90}Y en la muestra, cpm;

C_b son las cuentas por minuto del blanco, cpm;

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

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

P es el peso de muestra seca, en kg;

$e^{-\lambda \Delta t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{90}Y , Δt es el tiempo transcurrido entre el punto cero de crecimiento del ^{90}Y y la medida, en las mismas unidades que λ .

7.3.9. Cálculo de la incertidumbre de la medida

La incertidumbre asociada a la medida de la muestra, en la determinación de la actividad de ^{90}Y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$u = \frac{\left(\sqrt{\frac{C \cdot t}{t^2} + \frac{C_b \cdot t_b}{t_b^2}} \right)}{60 \cdot E \cdot R_q \cdot P \cdot e^{-\lambda \Delta t}}$$

donde

u es la incertidumbre asociada a la medida de actividad del ^{90}Y , en $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ seco;

C son las cuentas totales por minuto de ^{90}Y en la muestra, en cpm;

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

C_b son las cuentas por minuto de ^{90}Y en el blanco, cpm;

t_b es el tiempo de medida del blanco, en minutos;

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

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

P es el peso de muestra seca, en kg;

$e^{-\lambda \Delta t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{90}Y , Δt es el tiempo transcurrido entre el punto cero del crecimiento del ^{90}Y y la medida, en las mismas unidades que λ .

7.3.10. Cálculo de la concentración de actividad mínima detectable (AMD)

La concentración de actividad mínima detectable (AMD) se calculará de acuerdo con las recomendaciones de la norma ISO 11929 o Currie (1968), empleando las ecuaciones adecuadas a las condiciones de medida. Para tiempos de medida suficientemente largos e iguales para blanco y muestras, para un nivel de confianza del 95 %, puede aplicarse la expresión aproximada siguiente:

$$AMD = \frac{B + 4,66 \sqrt{C_b \cdot t_b}}{60 \cdot E \cdot P \cdot R_q \cdot t_b \cdot e^{-\lambda \Delta t}}$$

donde

AMD es la concentración de actividad mínima detectable del ^{90}Sr , en $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ peso seco;
 $B=5,41$ (según ISO 11929-1) o $B=2,71$ (Currie 1968). Ambas fórmulas son correctas siendo la propuesta por ISO un poco más conservadora para bajos números de cuentas (unas 70 cuentas);
 C_b son las cuentas por minuto de ^{90}Y en el blanco, cpm;
 t_b es el tiempo de medida del blanco, en minutos;
 E es la eficiencia de recuento, en tanto por uno;
 R_q es el rendimiento químico del proceso, en tanto por uno;
 P es el peso de muestra seca, en kg;
 $e^{-\lambda\Delta t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{90}Y , Δt es el tiempo transcurrido entre el punto cero de crecimiento del ^{90}Y y la medida, en las mismas unidades que λ .

7.3.11. Expresión de los resultados

La expresión de los resultados se indica en el apartado 6.2.

7.4. Determinación de la concentración de actividad de ^{90}Sr mediante separación con resinas específicas y medida por centelleo líquido^[100,101,102,103]

7.4.1. Objetivo

Describir la determinación de la concentración de actividad de ^{90}Sr , en suelos y sedimentos, a partir de la extracción cromatográfica con resinas específicas y medida por centelleo líquido. La separación radioquímica es rápida lo cual hace que éste sea un método que puede adoptarse en situaciones de emergencia y de forma general a todas las muestras con contenidos ambientales de este radionúclido.

7.4.2. Fundamento

El estroncio se fija selectivamente en una columna rellena con una resina específica del tipo éter corona en un medio HNO_3 8 M, después se eluye con una disolución de HNO_3 0,05 M. El rendimiento del proceso se lleva a cabo a partir de la determinación de estroncio estable, que se ha adicionado inicialmente como portador, mediante una técnica espectroscópica (Absorción atómica con llama (FAAS) o Emisión Atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP)). La actividad beta del ^{90}Sr se mide por centelleo líquido.

7.4.3. Equipos, material y reactivos

Equipos

- Balanza analítica, con precisión de 0,1 mg;
- Balanza granatario, precisión 0,1 g;

- c) Placa calefactora u horno de microondas;
- d) Espectroscopía atómica con llama (FAAS), Emisión atómica con plasma (ICP) u otra técnica espectroscópica;
- e) Equipo de centelleo líquido.

Material

- a) Material de uso común en el laboratorio;
- b) Columnas específicas Sr-resin (EiChrom Inc);
- c) Viales de polietileno, 20 ml;

Reactivos

- a) Disolución de portador de Sr, 40 mg Sr · ml⁻¹ ;
- b) Ácido nítrico, 65%;
- c) Ácido nítrico, 8 M;
- d) Ácido nítrico, 3 M;
- e) Ácido nítrico, 0,05 M;
- f) Disolución centelleadora.

7.4.4. Procedimiento

Ataque de la muestra

a) Placa calefactora

1. Se pesa entre 4 y 5 g de muestra calcinada (450-650°C) en un vaso de precipitados.
2. Se adiciona la disolución del portador de Sr portador (40 mg·ml⁻¹) y 80 ml de HNO₃ al 65 %.
3. Se lleva a ebullición, en la placa calefactora con agitación continua, durante 1 hora.
4. Se deja enfriar la disolución y se adicionan 60 ml de HNO₃-HCl (3:1). Se lleva a ebullición durante 3 h, manteniendo agitación continua. Para mantener constante el volumen de ácidos, se adiciona más cantidad de la mezcla ácida.
5. Se adiciona 2 ml de H₂O₂ al 30 %. Se deja enfriar la disolución y se filtra a través de un filtro de fibra de vidrio. Se lava el filtro con HNO₃ al 60 % y se descarta. Se reserva el filtrado.

b) Sistema microndas focalizadas

1. Se pesan 2 g de muestra calcinada (450-500°C) en el recipiente del sistema de microondas.
2. Se adiciona 10 mg de Sr portador y 7,5 ml de HNO₃ al 65 %.
3. Se introduce el recipiente en el sistema de microondas y se selecciona una potencia de entre 60-80 W (20 %-40 %).
4. Se lleva a cabo el lixiviado de la muestra durante un tiempo de 20 min.
5. Se deja enfriar la disolución y se filtra a través de un filtro de fibra de vidrio. Se lava el filtro con HNO₃ al 60 % y se descarta. Se reserva el filtrado.

Separación

1. Se lleva a sequedad la disolución procedente del ataque descrito anteriormente.
2. Se disuelve el residuo con 10 ml de HNO_3 3 M.
3. Se pasa la disolución ácida por la columna Sr-resin, previamente acondicionada con 25 ml de HNO_3 3 M.
4. Se lava la columna con 10 ml de HNO_3 8 M.
5. Se realiza un segundo lavado de la columna con 10 ml HNO_3 3 M para la eliminación de Ba.
6. Se eluye el Sr de la columna con 30 ml de HNO_3 0,05 M.
7. Se lleva a sequedad la disolución de Sr, resultante.
8. Se disuelve con 8 ml de HNO_3 0,05 M.
9. Se transfiere a un vial de centelleo de 20 ml.

Preparación del vial y medida de la actividad de Sr por centelleo líquido

10. Se adicionan 12 ml de disolución centelleadora, se homogeneiza la disolución y se mide por centelleo líquido. Se anotan las diferentes pesadas realizadas en la preparación del vial.
11. Se lava el vial por la parte exterior con papel de celulosa o similar.
12. Se deja enfriar el vial, dentro del equipo de centelleo, un mínimo de dos horas y a continuación, se procede a la medida de la concentración de actividad de ^{90}Sr .
13. Se anota la fecha de inicio de la medida, así como los resultados obtenidos de la misma.

7.4.5. Preparación y medida de patrones

Los patrones de ^{90}Sr se preparan en el mismo medio que las muestras y con una actividad similar a las mismas. En el caso del procedimiento descrito anteriormente los patrones se preparan pesando la cantidad correspondiente de patrón a la cual se añade hasta un total de 8 ml de HNO_3 0,05 M y se transfiere al vial de polietileno de 20 ml y se adicionan 12 ml de la disolución centelleadora. Previamente se deberá establecer el volumen de muestra óptimo para obtener una mayor eficiencia y una vez establecido el volumen (o peso) se mantendrá constante.

Los patrones se miden el mismo tiempo que las muestras, seis horas en ciclos de 1 hora.

7.4.6. Método de calibrado

A partir de la medida de soluciones patrón con la misma actividad y cantidades crecientes de agente extintor se obtiene la curva de extinción, representando la eficiencia de recuento en función de alguno de los parámetros de extinción (SIS, tSiE, SQP, etc) o bien de la relación de canales.

7.4.7. Preparación y medida del blanco

Se mide una disolución blanco durante 24 horas en las mismas condiciones que las muestras y se calcula el valor medio de varias medidas.

Para la preparación del blanco se procede igual que en el caso de las muestras pero sustituyendo la disolución de muestra por agua destilada, aplicando el procedimiento completo descrito anteriormente.

7.4.8. Cálculo de la concentración de actividad

El cálculo de la concentración de actividad de ^{90}Sr presente en la muestra se lleva a cabo mediante la expresión:

$$A = \frac{(C - C_b)}{60 \cdot E \cdot R_q \cdot P \cdot e^{-\lambda \Delta t}}$$

donde

A es la concentración de actividad del ^{90}Sr en $\text{Bq} \cdot \text{kg}$ seco;
 C son las cuentas totales por minuto de ^{90}Sr en la muestra, cpm;
 C_b son las cuentas por minuto del blanco, cpm;
 E es la eficiencia de recuento, en tanto por uno;
 R_q es el rendimiento químico del proceso, en tanto por uno;
 P es el peso de muestra seca, en kg;
 $e^{-\lambda \Delta t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{90}Sr , Δt es tiempo transcurrido entre el punto cero de crecimiento del ^{90}Y y la medida, en las mismas unidades que λ .

7.4.9. Cálculo de la incertidumbre de la medida

La incertidumbre asociada a la medida de la muestra, en la determinación de la actividad de ^{90}Sr se calcula mediante la siguiente expresión:

$$u = \frac{\left(\sqrt{\frac{C \cdot t}{t^2} + \frac{C_b \cdot t_b}{t_b^2}} \right)}{60 \cdot E \cdot R_q \cdot P \cdot e^{-\lambda \Delta t}}$$

donde:

u es la incertidumbre asociada a la medida en $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ seco;
 C son las cuentas totales por minuto de ^{90}Sr en la muestra, cpm;
 t es el tiempo de medida de la muestra, en minutos;
 C_b son las cuentas por minuto del blanco, cpm;
 t_b es el tiempo de medida del blanco, en minutos;
 E es la eficiencia de recuento, en tanto por uno;
 R_q es el rendimiento químico del proceso, en tanto por uno;
 P es el peso de muestra seca, en kg;
 $e^{-\lambda \Delta t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{90}Sr , Δt es el tiempo transcurrido entre el punto cero de crecimiento del ^{90}Y y la medida, en las mismas unidades que λ .

7.4.10. Cálculo de la concentración de actividad mínima detectable (AMD)

La concentración de actividad mínima detectable (AMD) se calculará de acuerdo con las recomendaciones de la norma ISO 11929 o Currie (1968), empleando las ecuaciones adecuadas a las condiciones de medida. Para tiempos de medida suficientemente largos e iguales para blanco y muestras, para un nivel de confianza del 95%, puede aplicarse la expresión aproximada siguiente:

$$AMD = \frac{B + 4,66\sqrt{C_b \cdot t_b}}{60 \cdot E \cdot P \cdot R_q \cdot t_b \cdot e^{-\lambda \Delta t}}$$

donde

AMD es la concentración de actividad mínima detectable del ^{90}Sr , en $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ peso seco;
 $B=5,41$ (según ISO 11929-1) o $B=2,71$ (Currie 1968). Ambas fórmulas son correctas siendo la propuesta por ISO un poco más conservadora para bajos números de cuentas (unas 70 cuentas);
 C_b son las cuentas por minuto del blanco, cpm;
 t_b es el tiempo de medida del blanco, en minutos;
 E es la eficiencia de recuento, en tanto por uno;
 R_q es el rendimiento químico del proceso, en tanto por uno;
 P es el peso de muestra seca, en kg;
 $e^{-\lambda \Delta t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{90}Sr , Δt es el tiempo transcurrido entre el punto cero de crecimiento del ^{90}Y y la medida, en las mismas unidades que λ .

7.4.11. Expresión de los resultados

La expresión de los resultados se indica en el apartado 6.2.

7.5. Determinación de la concentración de actividad de ^{90}Sr mediante extracción en fase orgánica con tri-n-butilfosfato de su descendiente en equilibrio el ^{90}Y y medida de la radiación Cerenkov por centelleo líquido^[104,105]

7.5.1. Objetivo

Describir la determinación de la concentración de actividad de ^{90}Sr , en suelos y sedimentos, mediante extracción en fase orgánica de su descendiente en equilibrio, el ^{90}Y , y medida de la radiación Cerenkov por centelleo líquido. La separación radioquímica es rápida lo cual hace que éste sea un método que puede adoptarse en situaciones de emergencia y de forma general a todas las muestras con contenidos ambientales de este radionúclido.

7.5.2. Fundamento

El $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ de la muestra es puesto en disolución mediante un lixiviado con ácidos inorgánicos. La lixiviación se lleva a cabo en una placa calefactora. El ^{90}Y es extraído de la disolución del suelo mediante extracción con tri-n-butilfosfato (TBP). Después del lavado de la fase orgánica con HNO_3

al 65% y la reextracción con H₂O desionizada, se mide, en medio nítrico, la radiación Cerenkov debida al ⁹⁰Y. El rendimiento químico del proceso se obtiene a partir de la medida del itrio estable mediante una técnica de espectroscopia atómica.

7.5.3. Equipos, material y reactivos

Equipos

- a) Balanza analítica, precisión de 0,1 mg;
- b) Placa calefactora;
- c) Equipo de espectroscopia atómica;
- d) Equipo de centelleo líquido;
- e) pHmetro.

Material

- a) Filtros de fibra de vidrio;
- b) Sistema de filtración;
- c) Embudos de decantación;
- d) Viales de centelleo de 20 ml de capacidad;
- e) Material de uso frecuente en el laboratorio.

Reactivos

- a) Disolución de portador de itrio de 10 mg ml⁻¹, preparada a partir de (NO₃)₃Y·6H₂O;
- b) Disolución de portador de estroncio de 20 mg ml⁻¹, preparada a partir de (NO₃)₂Sr;
- c) HNO₃, al 65 %;
- d) HNO₃, 8 M;
- e) Tri-n-butilfosfato equilibrado con HNO₃ 65%: Adicionar a 500 ml de TBP 500 ml de HNO₃ al 65% en un embudo de decantación. Agitar durante 1 minuto y desechar la fase acuosa (preparada diariamente).

7.5.4. Procedimiento

Ataque de la muestra en placa calefactora

1. Se pesan entre 5 y 10 g de muestra calcinada (450-650 °C) en un vaso de precipitados.
2. Se adiciona 1 ml de la disolución de portador de Y (10 mg Y) y de Sr (20 mg Sr) respectivamente y 100 ml de HNO₃ 8N.
3. Se lleva a ebullición, en la placa calefactora con agitación continua, durante 4-5 horas.
4. Se deja enfriar la disolución y se filtra a través de un filtro de fibra de vidrio. Se lava con HNO₃ diluido el filtro y éste se descarta. Reservar el filtrado.

Extracción del ^{90}Y con TBP

5. Se adicionan 50 ml de HNO_3 65% a la disolución de la muestra procedente del punto 4.
6. Se evapora hasta unos 15 ml evitando que se forme precipitado de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Se disuelve con agua destilada si apareciera el mencionado precipitado. Se añaden 35 ml de HNO_3 65% y se deja enfriar a temperatura ambiente.
7. Se transfiere la muestra a un embudo de decantación y se adicionan 75 ml de TBP equilibrado con NO_3H 65%. Se agita durante 5 minutos.
8. Se separan las dos fases. Se pasa la fase acuosa (la inferior) a otro embudo de decantación que contiene 75 ml de TBP equilibrado con NO_3H 65%. Se anota este tiempo como tiempo cero del crecimiento del ^{90}Y .
9. Se agita durante 5 minutos. Se separan las fases y se desecha la fase acuosa (la inferior).
10. Se juntan las dos fases orgánicas obtenidas, en un embudo de decantación. Se lava 3 veces con 50 ml de NO_3H 65%. Se agita durante 5 minutos. Se desecha la fase acuosa, que contiene el estroncio.
11. Se añaden 50 ml de agua destilada. Se separan las fases y se guarda la fase acuosa.
12. Se añade a la fase orgánica 50 ml de agua destilada dos veces. Se separan las fases y se juntan las tres fases acuosas resultantes. Se controla midiendo por espectrometría gamma y, si se obtiene actividad significativa de isótopos gamma no naturales, se añaden otros 50 ml de NO_3H 65% y se repiten los puntos desde 6 a 12.
13. Se evapora hasta 10 ml la fase acuosa resultante de los pasos anteriores. Se enrasa con NO_3H 5 M a 25 ml ($V_{\text{enrase separación}}$).
14. Se pasan 20 ml de la disolución ácida (V_{medida}) a un vial de centelleo para su medida.

Medida de la radiación Cerenkov del ^{90}Y

15. Se miden en ciclos de 1 hora en la ventana óptima, (región A).

7.5.5. Preparación y medida de patrones

Los patrones se preparan en el mismo medio que las muestras y con una actividad similar a las mismas. En el caso del procedimiento descrito anteriormente los patrones están preparados pesando la cantidad correspondiente de patrón a la cual se añade 1 ml de HNO_3 concentrado y se completa con agua destilada hasta 20 ml. En cada laboratorio se deberá establecer el volumen de muestra óptimo para obtener una mayor eficiencia y una vez establecido el volumen (o peso) éste deberá mantenerse constante.

Los patrones se miden, al igual que las muestras, en ciclos de 1 hora.

7.5.6. Determinación del rendimiento químico del proceso

Se toma una alícuota de la solución final (punto 13) y se procede a la determinación de itrio para conocer la recuperación química del proceso de separación, mediante ICP u otra técnica de espectroscopia atómica.

7.5.7. Método de calibrado

A partir de la medida de soluciones patrón con cantidades crecientes de un compuesto coloreado (Fe^{3+} como agente extintor) se obtiene la curva de extinción, representando la eficiencia del recuento en función de alguno de los parámetros de extinción (SIS, tSiE, SQP, etc.) o bien de la relación de canales.

7.5.8. Preparación y medida del blanco

Se mide una solución blanco durante 24 horas en las mismas condiciones que las muestras y se calcula el valor medio de varias medidas.

Para la preparación del blanco se procede igual que en el caso de las muestras pero sustituyendo la solución de muestra por agua destilada, aplicando el procedimiento completo descrito anteriormente.

7.5.9. Cálculo de la concentración de actividad

El cálculo de la concentración de actividad de ^{90}Y (que será igual a la concentración de actividad de ^{90}Sr en la muestra, alcanzado el equilibrio secular), se basa en las consideraciones siguientes:

Al final de la separación radioquímica (punto 14) y antes de que transcurran 12 h, se realiza una primera medida del ^{90}Y . Posteriormente, se deberá realizar una segunda medida con una diferencia de al menos 10 días respecto a la primera, verificando al día siguiente con una tercera medida que se ha alcanzado el equilibrio secular entre el ^{90}Sr y el ^{90}Y , es decir, la segunda y tercera medida coincidirían. Si esto no fuese así, se continuará midiendo hasta obtener una segunda y tercera medida similares (con diferencia de un día entre ambas).

Dichas medidas se utilizan en las siguientes fórmulas:

a) $C(A)$, $D(A)$, $C(B)$ calculadas (debidas al ^{90}Y)

$$C(A) = [C(A)_{1^a M} - C(A)_{2^a M}] + C(A)_{(\text{Blanco})} 1^a M$$

$$D(A) = [D(A)_{1^a M} - D(A)_{2^a M}] + D(A)_{(\text{Blanco})} 1^a M$$

$$C(B) = [C(B)_{1^a M} - C(B)_{2^a M}] + C(B)_{(\text{Blanco})} 1^a M$$

b) $E(A)$ (del ^{90}Y)

$$E(A) = \frac{C(A)}{D(A)}$$

c) $E(A)$ del blanco

$$E(A)_{(\text{Blanco})} = \frac{C(A)_{(\text{Blanco})} 1^a M}{D(A)_{(\text{Blanco})} 1^a M}$$

donde

$C(A)$ son las cuentas por minuto de ^{90}Y en la muestra, en cpm de la región A (calculadas);
 $C(A) 1^{\text{a}}\text{M}$ son las cuentas por minuto de ^{90}Y en la muestra, en cpm de la región A, primera medida;

$C(A) 2^{\text{a}}\text{M}$ son las cuentas por minuto de ^{90}Y en la muestra, en cpm de la región A, segunda medida;
 $C(A)_{(\text{Blanco})} 1^{\text{a}}\text{M}$ son las cuentas por minuto de ^{90}Y en el blanco, en cpm de la región A, primera medida;

$D(A)$ son las desintegraciones por minuto de ^{90}Y en la muestra, en dpm de la región A (calculadas);

$D(A) 1^{\text{a}}\text{M}$ son las desintegraciones por minuto de ^{90}Y en la muestra, en dpm de la región A, primera medida;

$D(A) 2^{\text{a}}\text{M}$ son las desintegraciones por minuto de ^{90}Y en la muestra, en dpm de la región A, segunda medida;

$D(A)_{(\text{Blanco})} 1^{\text{a}}\text{M}$ son las desintegraciones por minuto de ^{90}Y en el blanco, en dpm de la región A, primera medida;

$C(B)$ son las cuentas por minuto de ^{90}Y en la muestra, en cpm de la región B (calculadas);
 $C(B) 1^{\text{a}}\text{M}$ son las cuentas por minuto de ^{90}Y en la muestra, en cpm de la región B, primera medida;

$C(B) 2^{\text{a}}\text{M}$ son las cuentas por minuto de ^{90}Y en la muestra, en cpm de la región B, segunda medida;

$C(B)_{(\text{Blanco})} 1^{\text{a}}\text{M}$ son las cuentas por minuto de ^{90}Y en el blanco, en cpm de la región B, primera medida;

$E(A)$ es la eficiencia de recuento en tanto por uno de ^{90}Y en la muestra, (calculada);

$E(A)_{(\text{Blanco})}$ es la eficiencia de recuento en tanto por uno de ^{90}Y en el blanco, primera medida;

Utilizando los cálculos anteriormente obtenemos la concentración de actividad de la muestra mediante la siguiente expresión:

$$A = \frac{\frac{C(B)}{E(A)} - \frac{C(B)_{(\text{Blanco})} 1^{\text{a}}\text{M}}{E(A)_{(\text{Blanco})}}}{60 \cdot P \cdot R_q \cdot e^{-\lambda \Delta t}} \cdot \frac{V_{\text{enrase separación}}}{V_{\text{medida}}}$$

donde

A es la concentración de actividad de ^{90}Y en $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{seco}$;

$C(B)$ son las cuentas por minuto de ^{90}Y en la muestra, en cpm de la región B (calculadas);

$C(B)_{(\text{Blanco})} 1^{\text{a}}\text{M}$ son las cuentas por minuto del blanco, en cpm de la región B, primera medida;

$E(A)$ es la eficiencia de recuento en tanto por uno de ^{90}Y en la muestra, (calculada);

$E(A)_{(\text{Blanco})}$ es la eficiencia de recuento en tanto por uno de ^{90}Y en el blanco, primera medida;

P es la cantidad de muestra, en kg;

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

$e^{-\lambda \Delta t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{90}Y , entre el tiempo cero y la primera medida, Δt en las mismas unidades que λ .

$V_{\text{enrase separación}}$, es el volumen de enrase al final de la separación, en l;

V_{medida} , es el volumen tomado de la disolución final para la medida en centelleo líquido, en l;

λ es el periodo de semidesintegración del ^{90}Y ; Δt es el tiempo transcurrido entre el tiempo cero y la primera medida.

7.5.10. Cálculo de la concentración de actividad mínima detectable (AMD)

La concentración de actividad mínima detectable (AMD) se calculará de acuerdo con las recomendaciones de la norma ISO 11929 o Currie (1968), empleando las ecuaciones adecuadas a las condiciones de medida. Para tiempos de medida suficientemente largos e iguales para blanco y muestras puede aplicarse la expresión aproximada siguiente:

$$AMD = \frac{B + 4,66 \sqrt{\frac{C(B)_{(Blanco)} \cdot 1^a M}{E(A)_{(Blanco)}^2 \cdot Tm}}}{60 \cdot P \cdot R_q \cdot e^{-\lambda \Delta t}} \cdot \frac{V_{enrase\ separación}}{V_{medida}}$$

donde

AMD es la concentración de actividad mínima detectable del ^{90}Sr , en $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ peso seco; $B=5,41$ (según ISO 11929-1) o $B=2,71$ (Currie 1968). Ambas fórmulas son correctas siendo la propuesta por ISO un poco más conservadora para bajos números de cuentas (unas 70 cuentas);

$C(B)_{(Blanco)} \cdot 1^a M$ son las cuentas por minuto del blanco, en cpm de la región B, primera medida;

$E(A)_{(Blanco)}$ es la eficiencia de recuento en tanto por uno de ^{90}Y en el blanco, primera medida;

Tm es el tiempo de medida, en min;

P es la cantidad de muestra, en kg;

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

$e^{-\lambda \Delta t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{90}Y , entre el tiempo cero y la primera medida, Δt en las mismas unidades que λ ;

$V_{enrase\ separación}$, es el volumen de enrase al final de la separación, en l;

V_{medida} , es el volumen tomado de la disolución final para la medida en centelleo líquido, en l;

λ es el periodo de semidesintegración del ^{90}Y ; Δt es el tiempo transcurrido entre el tiempo cero y la primera medida.

7.5.11. Cálculo de la incertidumbre de la medida

La incertidumbre asociada a la medida de la muestra, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$u = \frac{\sqrt{\left(\frac{C(B)}{E(A)^2 \cdot Tm} + \frac{C(B)_{(Blanco)} \cdot 1^a M}{E(A)_{(Blanco)}^2 \cdot Tm} \right)}}{60 \cdot P \cdot R_q \cdot e^{-\lambda \Delta t}} \cdot \frac{V_{enrase\ separación}}{V_{medida}}$$

donde

u es la incertidumbre asociada a la medida, en $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ seco;

$C(B)$ son las cuentas por minuto de ^{90}Y en la muestra, en cpm de la región B (calculadas);

$C(B)_{(Blanco)} \cdot 1^a M$ son las cuentas por minuto del blanco, en cpm de la región B, primera medida;

$E(A)$ es la eficiencia de recuento en tanto por uno de ^{90}Y en la muestra, (calculada);

$E(A)_{(Blanco)}$ es la eficiencia de recuento en tanto por uno de ^{90}Y en el blanco, primera medida;

T_m es el tiempo de medida, en min;
 P es la cantidad de muestra, en kg;
 R_q es el rendimiento químico del proceso, en tanto por uno;
 $e^{-\lambda\Delta t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{90}Y , entre el tiempo cero y la primera medida, Δt en las mismas unidades que λ ;
 $V_{\text{enrase separación}}$, es el volumen de enrase al final de la separación, en l;
 V_{medida} , es el volumen tomado de la disolución final para la medida en Centelleo Líquido, en l;
 λ es el periodo de semidesintegración del ^{90}Y ; Δt es el tiempo transcurrido entre el tiempo cero y la primera medida.

7.5.12. Expresión de los resultados

La expresión de los resultados se indica en el apartado 6.2.

8. Referencias

- [1] Absalom, J.P. (1995). Radiocaesium lability and fixation in upland soils: measurement and modelling. Tesis Doctoral, University of Nottingham, UK.
- [2] Eisenbud, M., Gessell, T. (1997) Environmental radioactivity: from natural, industrial and military sources. Academic Press: ISBN: 0-12-235154-1, San Diego (EUA)
- [3] Smith, F.B., Clark, M.J. (1989). Deposition of radionuclides from the Chernobyl cloud. *Nature* **322**, 690-691
- [4] Lamothe, P.J, Fries, T.L, Consul, J.J. (1986). *Anal. Chem.* **58**, 1881
- [5] Tantala, R.T.T., Loring, D.H. (1989). *Anal. Chim. Acta* **220**, 263
- [6] Davidson, R.A., Harbuck, D.D., Hammargren, D.D. (1990). A rapid method for the determination of gallium and germanium in solid samples by atomic-absorption spectrometry. *At. Spectrosc.* **11**, 7
- [7] Kemp, A.J., Brown, C.J. (1990). Microwave digestion of carbonate rock samples for chemical analysis. *Analyst* **115**, 1197-1199
- [8] Fischer, L.B. (1986). *Anal. Chem.* **58**, 261
- [9] Suzuki, T., Sensui, M. (1991). Application of the microwave acid digestion method to the decomposition of rock samples. *Anal. Chim. Acta* **220**, 263
- [10] H.A.S.L. EML Procedures manual. In Harley, J. H. Editor. Department of Energy, Environmental Laboratory: Health and safety Laboratory, New York , 1977. Revised edition (1984). A: *Radiochemical determination of strontium-90. Sample preparation (Sr-01:02-09)*. B: *Radiochemical determination of strontium-90. Milk (E-Sr-01:09-10/21-23)*
- [11] Bunzl, K. and Kracke, W. (1990). Simultaneous Determination of ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Pu , ^{241}Am , ^{242}Cm , ^{244}Cm , ^{89}Sr and ^{90}Sr in Vegetation Samples and Application to Chernobyl-Fallout Contaminated Gras. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **138**, 83-91
- [12] Rao, D. D., Mehendarge, S. T., Chandramouli, S., Hegde, A. G., Mishra, U. C. (2000). Application of Cherenkov Radiation Counting for Determination of ^{90}Sr in Environmental Samples. *J. Environ. Radioact.* **48**, 49
- [13] Filss, M., Botsch, W., Handl, J. Miche, R. Slavov, V. P., Borschtschenko, V. V. (1998). A Fast Method for Determination of Strontium-89 and Strontium-90 in Environmental Samples and its Application to the Analysis of Strontium-90 in Ukranian Soils. *Radiochim. Acta*, **83**, 81-92

- [14] Kuno, Y., Sato, S., Ohno, E., Masui, J. (1993). Rapid Determination of Strontium-90 in Highly Radioactive Solutions of Nuclear Fuel Reprocessing Plant. *Anal. Sci.* **9**, 195-198
- [15] Bunzl, K., Krake, W. (1992). Enzymatic Degradation of Large Vegetation Samples for the Simultaneous Determination of ^{129}I , Actinides and Strontium. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **156**, 21-31
- [16] Green, N. (1993). An Evaluation of Rapid Methods of Radionuclide Analysis for Use in the Aftermath of an Accident. *Sci. Tot. Environ.* **130/131**, 207-218
- [17] Pavlotskaya, F. I. (1997). Basic Principles of Radiochemical Analysis of Environmental Samples and Methods for Determining Strontium Radionuclides and Transuranium Elements. *J. Anal. Chem.* **52**, 110-126
- [18] Mikulaj, V. Svec, V. (1993) Radiochemical analysis of ^{90}Sr in milk, soil and plants by solvent extraction. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* **175**, 317-324
- [19] Gómez, E., García, F., Casas, M., Cerdà, V. (1997). Determination of Cs-137 and Sr-90 in calcareous soils- geographical distribution on the Island of Majorca. *Appl. Radiat. Isotopes* **48**, 699-704
- [20] Mahara, Y. (1993). Storage and Migration of Follout Strontium-90 and Cesium-137 for over 40 Years in the Surface Soil of Nagasaki. *J. Environ. Qual.* **22**, 722-730
- [21] Wilken, R. D., Diehl, R. (1987). Strontium-90 in Environmental Samples from Northern Germany before and after the Chernobyl Accident. *Radiochim. Acta* **41**, 157-162
- [22] Gillard-Baruh, J. H. C. (1973). Méthode Rapide de Détermination des Strontium-90 et Strontium-89 dans le Lait. *Radiochim. Acta* **20**, 73-80
- [23] Judznic, K., Fedina, S. (1986). Radiochemical determination of ^{90}Sr and ^{89}Sr in Soil. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **323**, 261-263
- [24] Measurement of Radionuclides in Food and Environment, Guidebook, Technical Report Series No. 295, IAEA, Vienna, 1989, p. 70
- [25] Bunzl, K., Kracke, W. (1991). A Simple Radiochemical Determination of ^{90}Sr in Environmental Samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **148**, 115-119
- [26] Weisshaar, R. (1991). Improved Method for the Determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr in Food. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* **87**, 142-144
- [27] Suárez, J. M., De Pablo, M.A., González, J. A., Suárez, J. (1987). Separación y purificación radioquímica del estroncio radiactivo. Ponencia P.3.1. XIII Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española. La Toja
- [28] Haddad, E., Zihovsky, L. (1988). Dosage du ^{90}Sr dans l'eau des lacs et des rivières du Québec par précipitation avec l'oxine et comptage b. *Can. J. Chem.* **66**, 174-177

- [29] Lapid, J., Münster, M., Farhi, S. Eini, M., Lalounche, L. (1984). A rapid method for the determination of strontium in river water. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* **86**, 321-326
- [30] Iwasaki, S. Umetami, S., Sasayama, K., Matsui, M. (1982). Solvent extraction of alkaline earths with 1-phenyl-3-methyl-4-stearoylpyrazol-5-one and TOPO. *Anal. Lett.* **15**, 1159-1167
- [31] Umetami, S., Sasayama, K., Matsui, M. (1982). Solvent extraction of alkaline earths and lithium with 1-phenyl-3-methyl-4-stearoylpyrazol-5-one and trioctylphosphine oxide. *Anal. Chim. Acta.* **134**, 327-331
- [32] Wagner, A., Hellmuth, K.H., Fischer, E. (1988). Radiochemical investigations in the food chain air-soil-vine-wine. Part 1. Transfer of fallout from nuclear weapon tests from soil to wine. Bundesforschungsanst. Ernährung, Karlsruhe, Report BFE-88-01, Germany
- [33] Hellmuth, K.H., Wagner, A., Fischer, E. (1989). Radioecology of the vine. Part I. Transfer of fallout from nuclear weapons test from soil to wine. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **188**, 317-323
- [34] Bem, H., Bakir, Y.Y., Shuker, S.M (1991) A rapid method for the determination of strontium-90 in powderer milk. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* **147**, 263-268
- [35] Zhu, S., Ghods, A., Vaselesky, J., Schelenz, R. (1990). Interference of Y-91 with the rapid determination of Sr-90 originating from the Chernobyl fallout. *Radiochim. Acta* **51**, 195-198
- [36] Tinker, R.A., Smith, J.C., Cooper, M.B. (1997). Determination of Sr-90 in environmental-samples containing thorium. *Analyst* **122**, 1313-1317
- [37] Peppard, D.F., Manson, G.W., Maier, J.L., Driscoll, W.S. (1957). Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkylorthophosphates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **4**, 334-343
- [38] Sato, T. (1963) The extraction of uranium (VI) from nitric acid solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 109
- [39] Svantensson, I., Persson, G., Hagström, I., Liljenzin, J.O. (1980). Distribution ratios and empirical equations for the extraction of elements in Purex high level waste solution-II: HDEHP. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 1037
- [40] Kramer, H.H., Davis, J. M. (1982). Isolation of strontium-90, yttrium-90, promethium-147, Cerium-144 from wet ashed urine by calcium oxalate coprecipitation and sequential solvent extraction. *Anal. Chem* **54**, 1428
- [41] Borns-Böszörmeny, N., Kovacs, J., Fekek, Z. (1978). Methodische Probleme bei der zur Bestimmung des Sr-90 Gehaltes in Proben pflanzlicher Herkunft empfohlenen Lösungsmittel-extraktion mittels HDEHP. *Radiochem. Radioanal. Lett.* **34**, 51
- [42] Petrow, H.G. (1965). Rapid determination of ⁹⁰Sr in bone ash via solvent extraction of ⁹⁰Y. *Anal. Chem.* **37**, 584-586

- [43] Martin, B. (1979) Determination of strontium-89 and -90 in soil with total sample decomposition. *Anal. Chem.* **51**, 1968-1972
- [44] Borcheding, J., Nies, H. (1986) An improved method for the determination of ^{90}Sr in large samples of seawater. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* **98**, 127-131
- [45] Bogen, D.C. (1968) Rapid determination of strontium-90 in urine. *Health Phys.* **14**, 131-133
- [46] Testa, C., Santoria, G. (1970). Determination of strontium-90 in urine. *Energ. Nucl.* **17**, 320-324
- [47] Yu, Y. F., Bjornstad, H.E., Salbu, B. (1991). Determination of low level alpha and beta emitters using liquid-liquid extraction and a liquid scintillation spectrometer. Low-level meas. Man-made Radionuclides Environ., Proc. Int. Summer Sch., 2nd 1990. (Garcia-Leon, M. Madurga, G., Eds.). World Sci., Singapore, p. 176-186
- [48] Bjornstad, H.E., Lien, H.N., Yu, Y.F., Salbu, B. (1992). Determination of ^{90}Sr in environmental and biological materials with combined HDEHP solvent extraction – low level liquid scintillation technique. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* **156**, 165-173
- [49] Suomela, J. (1993) Methods for the determination of strontium-90 in food and environmental samples by Cerenkov counting. Rep. 91-11. Swedish Radiation Protection Institute (SSI)
- [50] Guogang, J. (1994). A rapid and accurate method for the determination of strontium-90 in environmental soil. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* **185**, 255-264
- [51] Wood, D.J., Elshani, S., Du, H.S., Natale, N.R., Wai, C.M. (1993). Separation of ^{90}Y from ^{90}Sr by solvent extraction with ionisable crown ethers. *Anal. Chem.* **65**, 1350-1354
- [52] Bajaj, A.V., Poonia, N.S. (1988). Comprehensive coordination chemistry of alkali and alkaline earth with macrocyclic multidentates: latest position. *Coord. Chem. Rev.* **87**, 55-213
- [53] Mohite, B.S., Khopkar, S.M. (1987) Solvent extraction separation of strontium as 18-crown-6 complex with picrate ion. *Anal. Chem.* **59**, 1200-1203
- [54] Mohite, B.S., Khopkar, S.M. (1987) Solvent extraction of calcium with 18-crown-6 and its separation from strontium and barium in picrate solution. *Analyst.* **112**, 191-194
- [55] Pimpl, M. (1995). Sr-89/Sr-90 determination in soils and sediments using crown-ethers for Ca/Sr separation. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles* **194**, 311-318
- [56] Horwitz, E.P., Dietz, M.L, Fisher, D.E. (1990). Correlation of the extraction of strontium nitrate by a crown ether with the water content of the organic phase. *Solvent Extr. Ion Exch.* **8**, 199-208
- [57] Horwitz, E.P., Dietz, M.L, Fisher, D.E. (1990). Extraction of strontium from nitric acid solutions using dicyclohexano-18-crown-6 and its derivatives. *Solvent Extr. Ion Exch.* **8**, 557-572

- [58] Dietz, M.L., Bond, A.H., Clapper, M., Finch, J.W. (1999). Isomer effects in the extraction of metal ions from acidic nitrate media by dicyclohexano-18-crown-6. *Radiochim. Acta* **85**, 119-129
- [59] Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Fisher, D.E. (1991). Separation and preconcentration of strontium from biological, environmental, and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether. *Anal. Chem.* **63**, 522-525
- [60] Horwitz, E.P., Chiaritzia, R., Dietz, M.L. (1992). A novel strontium-selective extraction chromatographic resin. *Solvent Extr. Ion Exch.* **10**, 313-336
- [61] Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Chiaritzia, R. (1992). The application of novel extraction chromatographic materials to the characterization of radioactive waste solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* **162**, 307-323
- [62] Chiaritzia, R., Horwitz, E.P., Dietz, M.L. (1992) Acid dependency of the extraction of selected metal ions by a strontium-selective extraction chromatographic resin: calculated vs. experimental curves. *Solvent Extr. Ion Exch.* **10**, 337-361
- [63] Nygren, U. (1999). Determination of Sr-90 in soil and sediment using lithium-borate fusion and extraction chromatography. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **241**, 549-551
- [64] Moreno, J., Vajda, N., Danesi, P.R., Larosa, J.J., Séller, E., Sinojmeri, M. (1997). Combined procedure for the determination of Sr-90, Am-21 and Pu radionuclides in soil samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **226**, 279-284.
- [65] Grahek, Z., Zecevic, N., Lulic, S. (1999). Possibility of rapid determination of low-level ⁹⁰Sr activity by combination of extraction chromatography separation and Cherenkov counting. *Anal. Chim. Acta* **399**, 237-247
- [66] Goutelard, F., Nazard, R., Bocquet, C., Coquelorge, N., Letessier, P., Calmet, D. (2000). Improvement in ⁹⁰Sr measurement at very low levels in environmental samples. *Appl. Radiat. Isot.* **53**, 145-151
- [67] Alvarez, A., Navarro, N. (1996). Method for actinides and Sr-90 determination in urine samples. *Appl. Radiat. Isot.* **47**, 869-873
- [68] Gjerci, E. (1996). Analysis of Sr-90 in environmental and biological samples by extraction chromatography using a crown ether. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters* **213**, 165-174
- [69] Grate, J.W., Strebin, R., Janata, J., Egorov, O., Ruzicka, J. (1996). Automated-analysis of radionuclides in nuclear waste-rapid determination of Sr-90 by sequential injection analysis. *Anal. Chem.* **68**, 333-340
- [70] Spry, N., Parry, S., Jerome, S. (2000). The development of a sequential method for the determination of actinides and ⁹⁰Sr in power station effluent using extraction chromatography. *Appl. Radiat. Isot.* **53**, 163-171

- [71] Kremliakova, N.Y., Novikov, A.P., Myasoedov, B.F. (1990). Extraction Chromatographic separation of radionuclides of strontium, cesium and barium with the use of TVEX-DCH18C6. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters* **145**, 23-28
- [72] Kremlyakova, N.Y. (1993). Determination of radiostrontium in environmental objects by extraction chromatography using TVEX-DCH18C6. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles* **170**, 189-196
- [73] Lumetta, G.J., Wester, D. W., Morrey, J.R., Wagner, M.J. (1993). Preliminary evaluation of chromatographic techniques for the separation of radionuclides from high-level radioactive waste. *Solvent Extr. Ion Exch.* **11**, 663-682
- [74] Tait, D., Hasse, G., Wiechen, A. (1997). A fast determination of Sr-90 in liquid milk by solid phase extraction with cryptand-222 on cation-exchange resin. *Kerntechnik* **62**, 96-98
- [75] Tait, D., Wiechen, A., Hasse, G. (1995). Binding of Sr from milk by solid phase extraction with cryptand C222 sorbed on silica gel, cation exchange, chelating or adsorbent resins for simplified ^{90}Sr analysis. *Sci. Total Environ.* **173/174**, 159-167
- [76] Amano, H., Yanese, N. (1990). Measurement of ^{90}Sr in environmental samples by cation-exchange and liquid scintillation counting. *Talanta* **37**, 585-590
- [77] Grahek, Z., E_kinjia, I., Ko_uti_, K., Cerjan-Stefanovi_, _ (2000). Isolation of yttrium and strontium from soil samples and rapid determination of ^{90}Sr . *Croatia Chem. Acta* **73**, 795-807
- [78] Chu, T.C., Wang, J.J, Lin, Y.M. (1998). Radiostrontium analytical method using crown-ether compound and Cerenkov counting and its applications in environmental monitoring. *Appl. Radiat. Isot.* **49**, 1671-1675
- [79] Möbius, S. Ramamonjisoa, T.L., Jongisook, W., Andriambololona, R. (1995). Ion chromatography and liquid scintillation counting coupled to determine a and b-emitters. *Sci. Total Environ.* **173/174**, 231-235
- [80] Fusheng, W., Tingliang, L., Enjiang, T. (1989). Extraction chromatographic separation of REE and Y by P507 containing resin and their ICP-AES determination in chinese soil standard samples. *Anal. Letters.* **22**, 765-777
- [81] Hsieh, B.T., Ting, G., Hsieh, H.T., Shen, L.H. (1993). Preparation of carrier-free yttrium-90 for medical applications by solvent extraction chromatography. *Appl. Radiat. Isot.* **44**, 1473-1480
- [82] Guogang, J. (1994) A rapid and accurate method for the determination of strontium-90 in environmental soil. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles* **185**, 255-264
- [83] Wai, C.M., Du, H.S. (1990). Separation of yttrium-90 and strontium-90 on papers impregnated with ionizable crown ethers. *Anal. Chem.* **62**, 2412-2414

- [84] Wood, D.J., Elshani, S., Wai, C.M., Bartsch, R.A., Huntley, M., Hartenstein, S. (1993). Column chromatographic separation of Y^{3+} from Sr^{2+} , by polymeric ionisable crown ether resins. *Anal. Chim. Acta* **284**, 37-43
- [85] Cobb, J., Warwick, P., Carpenter, R.C., Morrison, R.T. (1994). Determination of strontium-90 in water and urine samples using ion chromatography. *Analyst* **119**, 1759-1764
- [86] Cobb, J., Warwick, P., Carpenter, R.C., Morrison, R.T. (1995). Determination of strontium-90 in milk samples using a controlled precipitation clean-up step prior to ion-chromatography. *Sci. Total Environ.* **173/174**, 179-186
- [87] International Organization for Standardization (ISO). Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements. Part 1, 2, 3, 4: ISO 11292. ISO, Geneva, Switzerland. 2000.
- [88] Currie L.A., "Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC recommendations 1995)" *Analytica Chimica Acta*, 391, (1999) 105-126.
- [89] Currie L.A., "Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry" *Analytica Chemistry*, 40, (1968) 586-593.
- [90] HASL "EML Procedures Manual". In Harley, J.H. editor. Department of Energy, Environmental Measurement Laboratory: Health and Safety Laboratory, New York, 1977. Revised edition 1990.
- [91] HASL "EML Procedures Manual". In Harley, J.H. editor. Department of Energy, Environmental Measurement Laboratory: Health and Safety Laboratory, New York, 1977. Revised edition 1990.
- [92] A. Alvarez "Procedimiento para la determinación de Sr-89 y Sr-90 en suelos y sedimentos". Procedimiento específico CIEMAT- MA-07 rev.1 Madrid 30/12/1993.
- [93] J.M. Torres, J.F. García, M.Llauradó, G. Rauret. "Rapid determination of ^{90}Sr in environmental samples by single Cerenkov counting using two different colour quench curves". *Analyst*, 121 (1996) 1731-1742.
- [94] J.M. Torres, M.Llauradó, G. Rauret. "Microwave-assisted pre-treatment of environmental samples for the determination of ^{90}Sr ". *Anal. Chim. Acta*, 379 (1999), 135-142.
- [95] J.M. Torres, M.Llauradó, G. Rauret. "Microwave-assisted digestion of soils for the determination of ^{90}Sr ". *Anal. Chim. Acta*, 355 (1997), 283-291.
- [96] H.M. Kingston, Lois B. Jassie (Eds.), in : Introduction to Microwave Sample Preparation. Theory and Practices, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington DC, 1988.

- [97] J. Suomela, L. Wallberg, J. Mellin. "Methods for determination of ^{90}Sr in food and environmental samples by Cerenkov counting" SSI-Rapport 93-11, Swedish Radiation Protection Institute, Stockholm, Sweden, 1993.
- [98] E.P. Horwitz, E. Chiarizia, M. L. Dietz. *Solvent Extr. Ion Esch.* 10 (1992) 313
- [99] L.A. Currie. *Anal. Chem.* 48 (1968) 586.
- [100] J.M. Torres, M.Llaurado, G. Rauret, M. Bickel, T. Altitzoglou, R Pilvio. "Determination of ^{90}Sr in aquatic organisms by extraction chromatography: method validation". *Anal. Chim. Acta* 414 (2000) 101-111.
- [101] "Determinación de ^{90}Sr en suelos mediante extracción cromatográfica. Validación del método". R. Cantero. Máster experimental en Química. Universidad de Barcelona. 1998.
- [102] E.P. Horwitz, M. L. Dietz, D.E. Fisher. *Anal. Chem.* 63 (1991), 522
- [103] L.A. Currie. *Anal. Chem.* 48 (1968) 586.
- [104] AMEY, M.D.H./KENWARD, D./SYMONS, W.J.: A review of Analytical Techniques to Determine Long-Lived Radiobiologically Significant Nuclides in Encapsulated Waste. AEEW-R 20230, 1985.
- [105] Collected Radiochemical Procedures. Los Álamos, Nuevo Méjico 1967. MARTÍN, J.E.: Measurement of Sr-90 in Reactor Wastes by Cerenkov Counting of Y-90. *Appl. Radiat. Isot.* Vol. 38, nº 11 pp 953-957.