

XI JORNADAS SOBRE CALIDAD EN EL CONTROL DE LA RADIOACTIVIDAD AMBIENTAL

Málaga, 7-10 de junio de 2022



**XI JORNADAS SOBRE CALIDAD
EN EL CONTROL DE
LA RADIATIVIDAD AMBIENTAL**

Málaga, 7-10 de junio de 2022

Colección: Coediciones

Referencia: COE-04.10

© Copyright 2023
Consejo de Seguridad Nuclear

Edita y distribuye:
Consejo de Seguridad Nuclear
Pedro Justo Dorado Dellmans, 11
28040 Madrid. España

peticiones@csn.es
www.csn.es

Depósito legal: M-7830-2023



In memoriam

El libro que contiene los resúmenes y ponencias de las Jornadas de Málaga, como las denominamos coloquialmente, queremos dedicarlo *in memoriam* a nuestro compañero y amigo Prof. Dr. Antonio Baeza Espasa que nos ha dejado desgraciadamente a finales de este año 2022.

Esta dedicatoria solo representa un mínimo reconocimiento a la labor realizada por nuestro amigo Antonio en los campos de la Vigilancia Radiológica Ambiental, la Radioecología y la Protección Radiológica del público y del medioambiente para nuestro país y a nivel internacional.

Antonio y yo coincidimos por primera vez hace unos 40 años en unas incipientes jornadas sobre fondo radiactivo en Barcelona, y desde entonces han sido innumerables las ocasiones en las que hemos coincidido bien en nuestro país o bien en el extranjero. Siempre permanecerán en mis recuerdos dos conferencias a las que asistimos en Chequia y Lituania en las que, acompañados por su inseparable Yoli, tuvimos unas jornadas inolvidables.

Ahora bien, todos los encuentros no fueron iguales: por avatares de la vida, me tocó vivir en primera persona también jornadas no agradables, referentes a su promoción académica. Experimentó en ese punto un maltrato injustificable por el encorsetado y provinciano sistema universitario, que siempre llevó con elegancia y con ausencia de rencor. Era lo que se puede calificar como una buena persona, que consideraba inconcebible la traición entre amigos y compañeros, que alguna vez sufrió.

Obtuvo su cátedra con algún retraso en relación a sus méritos por el incidente previo y cuando todavía le quedaba mucho tiempo por delante para realizarse profesionalmente comenzó con sus problemas de salud, que siempre llevó estoicamente, con una sonrisa en la cara, transmitiendo optimismo a su entorno y luchando arduamente para que su actividad científica y la de su grupo no se resistieran. Ello lo logró con creces, alcanzando su grupo en los últimos años bajo su dirección y guía un reconocimiento internacional muy importante en el campo de la radioecología.

No quiero terminar estas líneas sin mandar las condolencias de toda nuestra comunidad "radiactiva" a su pilar y compañera inseparable, a la persona que siempre estuvo con Antonio, y en consecuencia con nosotros, a lo largo de toda su

carrera científica. Yoli, sabemos del gran dolor que te abarca por la pérdida de tu inseparable Antonio, pero esperamos que, poco a poco, ese dolor se mitigue viendo como el legado de Antonio avanza y continua, siendo esencial en nuestro campo de trabajo. Un abrazo para ti, Yoli, de toda la comunidad "radiactiva" el país que te siente como un miembro más del grupo.

Antonio se nos ha ido, pero lo tendremos presente en nuestra vida a través de su legado: nos deja un laboratorio de radiactividad modélico y envidiable, una pionera red de vigilancia en el entorno de Almaraz que pronto cumplirá su 40 aniversario, y un equipo bien formado y con la experiencia más que suficiente para seguir manteniendo su labor.

Antonio se nos ha ido, pero siempre lo tendremos presente en nuestras mentes por buen compañero, buen científico y por ser una persona buena en el amplio sentido de la palabra.

Antonio se nos ha ido, y echaremos mucho de menos su carácter jovial y optimista. Me duele el alma de pensar que ya no oiré más su saludo durante estos 40 años, siempre que coincidíamos. "Hola, chavalín...."

D:E:P

Rafael García-Tenorio

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	8
2. PONENCIAS	10
CARACTERIZACIÓN EN DESMANTELAMIENTO. ASPECTOS REGULADORES	11
MEDIDA DE EMISORES BETA EN AGUAS MEDIANTE TÉCNICAS RADIOMÉTRICAS	20
NUEVOS SISTEMAS DE EXTRACCIÓN SELECTIVA DE RADIONUCLEIDOS	31
3. PONENCIAS JÓVENES INVESTIGADORES	43
1. JOSÉ LUIS FIGUEREDO	44
2. ISAAC GIMÉNEZ	50
3. INÉS LLOPART	59
4. JUAN RAMÓN PARDO	66
5. MARINA SÁEZ	76
6. JOSÉ LUIS GARCÍA	83
7. ANTONIO JESÚS LÓPEZ	90
8. JOAN SERRA	105
9. JOSÉ MARÍA LÓPEZ	114
10. ARNAU COMA	128
11. AIXA J. SEVILLA	137
12. JOANA MARTÍNEZ	144
13. DÍDAC SERRAÏMA	153
14. ALEJANDRO BARBA-LOBO	161
4. LISTADO DE ASISTENTES	176

1. INTRODUCCIÓN

Del 7 al 10 de junio se celebraron las “XI Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental” en la Universidad de Málaga. Esta edición vio la luz tras dos años de retraso por la pandemia Covid´19, por lo que fueron unas jornadas muy esperadas.

Esta edición confirmó la consolidación de estas reuniones como un foro de discusión y de encuentro de los profesionales de la radiactividad ambiental, una comunidad abierta a nuevas incorporaciones de jóvenes investigadores, tan importantes en estas jornadas. El esfuerzo personal de muchos profesionales, junto al impulso recibido por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), las Sociedades Científicas que avalan las Jornadas, así como las empresas colaboradoras han conseguido la continuidad de estos encuentros bienales (Bilbao, Salamanca, Valencia, Sevilla, Jaca, Cáceres, Tarragona, Huelva, Sitges y Bilbao) del colectivo dedicado al control de la radiactividad ambiental. En cada uno de ellos se han obtenido magníficos resultados y han dejado un extraordinario recuerdo entre los asistentes.

La implementación del muestreo en el programa de garantía de calidad o los retos que se derivan del desmantelamiento de instalaciones nucleares y radiactivas fueron algunos de los temas abordados durante el desarrollo de las jornadas.

Un total de 125 participantes de los que 24 fueron jóvenes investigadores, compartimos los 4 días de duración de las Jornadas que finalizaron dando el relevo a la XII Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental, que se celebrarán en Palma de Mallorca organizadas por la Universitat de les Illes Balears en el año 2024.

En nombre del Comité Organizador y del Comité de Seguimiento os queremos agradecer vuestra participación en estas Jornadas y deseamos que disfrutéis de esta publicación.

2. PONENCIAS

**Caracterización en desmantelamiento.
Aspectos reguladores**

Caracterización en desmantelamiento. Aspectos reguladores.

**Sofía Luque Heredia⁽¹⁾, Susana Solís Sanz⁽¹⁾, José Luis Revilla González⁽¹⁾,
Inmaculada Simón Cirujano⁽¹⁾**

(1) Consejo de Seguridad Nuclear

El desmantelamiento de una instalación nuclear se define como el conjunto de actividades administrativas y técnicas que comprenden el desmontaje de equipos, sistemas y componentes, la descontaminación y demolición de las estructuras y la restauración de los terrenos afectados por la instalación, con el fin de reducir sistemática y progresivamente la carga radiológica remanente hasta asegurar que no se producen riesgos para las personas y el medioambiente.

En este contexto, una buena caracterización radiológica de materiales y terrenos es fundamental en todas las fases del desmantelamiento, y supone un importante porcentaje del conjunto de los trabajos a realizar.

En este artículo se presentan los requisitos reguladores y normativa de aplicación a estas actividades de caracterización, y se analiza la experiencia adquirida en este sentido en los proyectos de desmantelamiento españoles.

Palabras clave: caracterización, desmantelamiento, plan de restauración del emplazamiento.

I. Introducción

El objetivo del desmantelamiento de una instalación nuclear es la eliminación progresiva y controlada del término fuente de manera que el uso futuro del emplazamiento no implique ningún riesgo radiológico para las personas ni para el medio ambiente.

La planificación de las actividades a realizar para conseguir este objetivo requiere de un profundo y continuo conocimiento del estado radiológico tanto de los materiales a gestionar como de los terrenos existentes. Para obtener esta información, será fundamental llevar a cabo un importante número de campañas de caracterización radiológica.

La caracterización radiológica se define como un proceso iterativo de ejecución de medidas y muestreos, que incluye el manejo y transporte de éstas muestras, los análisis de laboratorio necesarios y la verificación del cumplimiento de los objetivos de la calidad de los datos obtenidos. Estos procesos iterativos son cuidadosamente planificados e implementados para cumplir adecuadamente sus objetivos teniendo en cuenta los riesgos identificados a lo largo de todas las fases del desmantelamiento.

II. Análisis de riesgos en desmantelamiento

En desmantelamiento, una vez que el combustible del reactor ha sido descargado y almacenado de forma segura, disminuyen significativamente los riesgos radiológicos a las personas y el medio ambiente al reducirse significativamente el término fuente.

El inventario de efluentes líquidos y gaseosos cambia constantemente tanto cuantitativa como cualitativamente. Cuantitativamente, los efluentes gaseosos disminuyen drásticamente en el momento del cese de la operación de la instalación, sin embargo, los efluentes líquidos pueden ser puntualmente superiores a causa de las actividades de desmontaje y descontaminación de materiales en las que sea necesario utilizar agua u otros productos líquidos. Cualitativamente, los radionucleidos de interés también cambian, ya que durante la operación de la central se emiten productos de fisión y activación que son emitidos al exterior de manera controlada y en niveles que no superen los límites de dosis establecidos, pero una vez que comienza el desmantelamiento, se pueden liberar otros radionucleidos que estaban confinados y que a causa de las actividades de desmantelamiento pierden estas barreras, encontrando su camino hacia exterior.

En consecuencia, las actividades de desmantelamiento, desmontaje y descontaminación de las estructuras, componentes y sistemas de la instalación, generarán nuevas emisiones y residuos de media y baja actividad (RMBA) y de muy baja actividad (RBBA), que pueden suponer un riesgo a trabajadores, personas y medio ambiente.

Todos estos riesgos deben ser adecuadamente analizados y controlados tanto por el titular del desmantelamiento como por el regulador, para lo que una buena ejecución de las actividades de caracterización radiológica de materiales y terrenos serán fundamentales.

III. Caracterización radiológica en el ciclo de vida de una instalación nuclear

Tanto desde el punto de vista del operador como del regulador, para evaluar la adecuada planificación y desarrollo de las actividades de desmantelamiento, será necesario disponer de resultados de caracterización radiológica de materiales y terrenos en todas las fases del ciclo de vida de una instalación nuclear que den soporte a los documentos requeridos por la normativa en el proceso de licenciamiento.

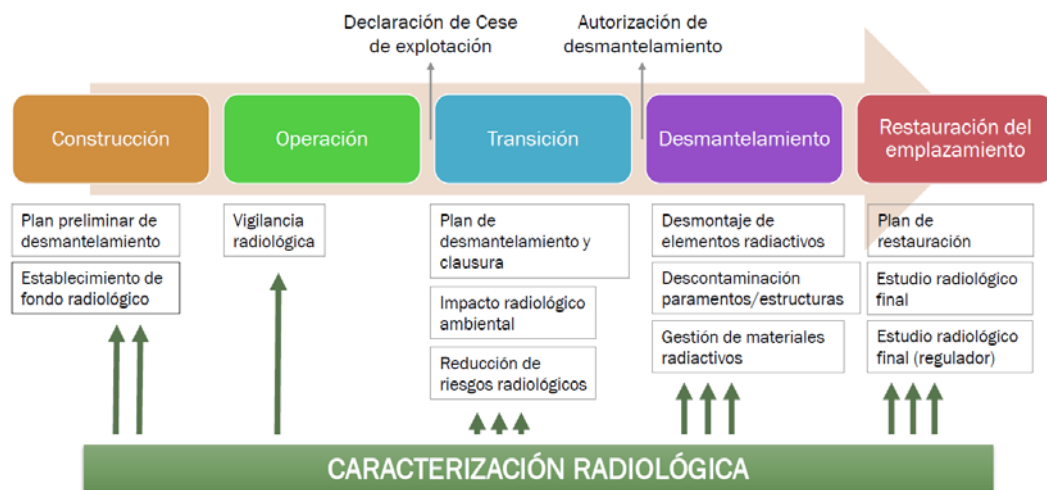


Figura 1: Caracterización radiológica en el ciclo de vida de una instalación nuclear.

Los objetivos fundamentales de esta caracterización son:

- determinar la extensión, naturaleza y concentración de la contaminación,
- servir de soporte al cálculo de dosis para establecer los criterios radiológicos de liberación de materiales, edificios y terrenos,
- servir de apoyo para llevar a cabo las técnicas de descontaminación y desclasificación de residuos y acciones de remedio en terrenos,
- servir de apoyo para las medidas de protección radiológica y,
- verificar que el emplazamiento cumple los criterios de liberación.

IV. Base reglamentaria

En los artículos 14, 17 y 20 del Reglamento de Instalaciones Nucleares y Radiactivas (RINR) [1], se indica que las autorizaciones: previa, de construcción y de explotación, deben contener las previsiones tecnológicas y financieras para su desmantelamiento. Para analizar estas previsiones, es necesario llevar a cabo un estudio de caracterización del emplazamiento y zona de influencia de la instalación e implementar un Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental (PVRA) tanto en fase preoperacional como operacional.

Los requerimientos normativos para prever las necesidades y requisitos de seguridad a aplicar se han incorporado recientemente y de una manera muy general al Reglamento de Seguridad Nuclear (RSN) [2], que en su artículo 36 requiere un Plan de Desmantelamiento en todas las fases de la vida de la instalación, que contenga las previsiones para el desmantelamiento.

España como país miembro de la asociación de reguladores de la Europa occidental, WENRA, tenía la necesidad de incorporar los requisitos de seguridad en desmantelamiento que esta asociación recomendaba. Es por ello que, recientemente, se ha publicado la Instrucción del CSN, IS-45 [3], que recoge estos requisitos. En concreto, incorpora requisitos para que el titular planifique desde el principio del proyecto el futuro desmantelamiento de la instalación en un Plan

Preliminar de Desmantelamiento que se vaya actualizando con la vida de ésta. En relación con las actividades de caracterización, recomienda una buena caracterización antes de la operación de la planta y destaca la importancia de obtener y conservar en fases tempranas datos como: inventarios de radionucleidos, tasas de dosis, niveles de contaminación y documentos de caracterización, acondicionamiento y almacenamiento de residuos radiactivos.

La base normativa para la fase de desmantelamiento viene establecida en los artículos 30 y 33 del RINR. El artículo 30 define la documentación soporte de las solicitudes de autorización de desmantelamiento, y el 33 habla sobre la obtención de la declaración de clausura con objeto de liberar a la instalación de control regulador.

De todos estos documentos hay dos que se centran en las actividades de caracterización radiológica, estos son, el Plan de Control de Materiales Desclasificables (PCMD) para todo lo relacionado con la caracterización de materiales, y el Plan de Restauración del Emplazamiento (PRE) para todo lo relacionado con la caracterización de los terrenos del emplazamiento.

IV.1. Plan de Control de Materiales Desclasificables (PCMD)

La desclasificación se define como la actuación administrativa por la que determinados materiales o productos de desecho con contenido radiactivo, originados como consecuencia de la operación o el desmantelamiento de instalaciones, pueden ser gestionados por las vías convencionales establecidas sin requerir la aplicación del control regulador radiológico.

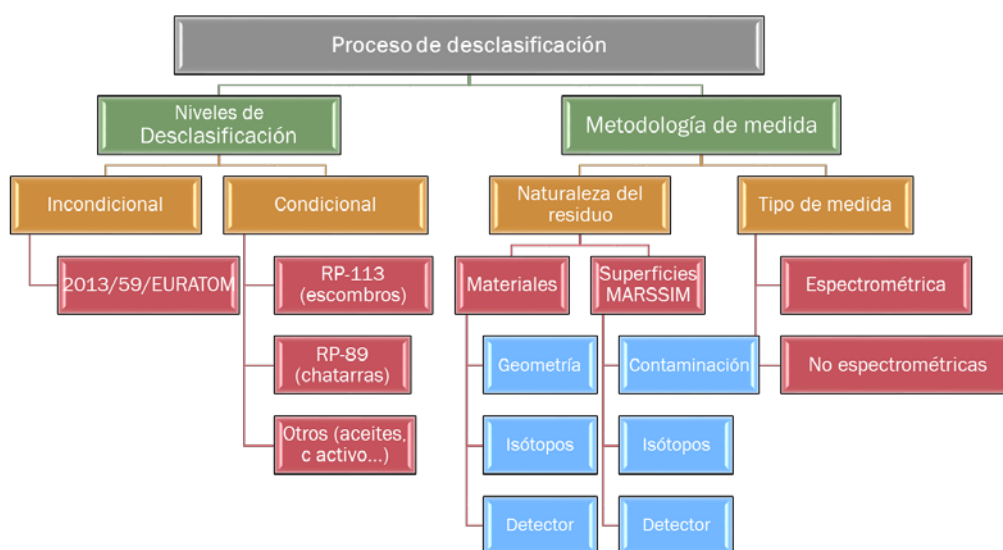
El PCMD desarrolla los procesos y equipos a utilizar para verificar el cumplimiento de los criterios de desclasificación. En este documento se establecen las metodologías para desclasificar materiales, paramentos, superficies y grandes piezas y se establecen los niveles de desclasificación a aplicar a las diferentes corrientes de materiales residuales con contaminación poco significativa, de forma que se garantice que todos los materiales que se incorporen al ámbito convencional han sido controlados y verificados.

Este documento tiene dos partes bien diferenciadas, por un lado, la metodología de desclasificación de materiales residuales y por otro la metodología de desclasificación de superficies, paramentos y grandes piezas como paso previo a la demolición y/o reutilización posterior de edificios, áreas, locales o estructuras y grandes piezas permitiendo su gestión última como convencional.

Las principales diferencias entre ambas metodologías residen en la forma de llevar a cabo la caracterización radiológica; mientras que en la metodología de desclasificación de materiales residuales, la caracterización radiológica suele realizarse mediante la medida por espectrometría gamma de los bidones, contenedores o sacas big-bag en los que se alojan los materiales residuales a desclasificar y la determinación de la actividad de los isótopos de difícil medida mediante la aplicación de factores de escala, en el caso de la desclasificación de superficies, paramentos y grandes piezas, se sigue una metodología

internacionalmente consolidada descrita en el documento NUREG-1571 rev.1 (MARSSIM) “Multi-Agency Radiation Survey and Site Investigation Manual” [4].

Los niveles de desclasificación a aplicar pueden ser para liberación incondicional, siempre que los materiales cumplan los niveles establecidos en la Directiva 2013/59/Euratom [5], y se encuentran recogidos en la normativa española en la Orden ETU/1185/2017, de 21 de noviembre, por la que se regula la desclasificación de los materiales residuales generados en instalaciones nucleares, o para desclasificación condicional, en la que se aprueban unos niveles menos restrictivos por corrientes de materiales. Por ejemplo, en el caso de edificios y escombros de edificios se aplican los niveles del Radiation Protection 113 [6], para chatarras los



del Radiation Protection 89 [7] y para algunos tipos de materiales hay establecidos niveles ad hoc para corrientes de materiales como algunos aceites o el carbón activo procedente de las instalaciones.

Figura 2: Proceso de desclasificación de materiales.

La metodología de medida también se encuentra recogida en el PCMD y dependerá de la naturaleza del residuo, y de si son materiales que se pueden medir en big-bags o bidones o no.

IV.2. Plan de Restauración del Emplazamiento (PRE)

El PRE, es un documento reglamentario que contiene la planificación para la vigilancia de los niveles de radiación y contaminación del emplazamiento con objeto de llevar a cabo su restauración y así poder ser liberado de control regulador. La base reglamentaria para este plan está establecida en la Instrucción del Consejo IS-13 [8] en relación a los criterios radiológicos que se han de cumplir.

En esta instrucción se establece un criterio de dosis al público de 100 microSv/año procedente de todo el emplazamiento para que pueda ser liberado de control regulador con o sin restricciones. En caso de vaya a ser liberado con restricciones,

también se ha de garantizar que, en caso de pérdida de los controles que aseguran estas restricciones, la dosis al público no será mayor de 1mSv/año.

El contenido del PRE se establece en la Guía de Seguridad del CSN, GS 4.2 [9], y en la Guía de Seguridad GS 4.3 [10], se plasma la metodología que hay que seguir para comprobar que el estado radiológico final del emplazamiento cumple los criterios radiológicos para su liberación.

Los niveles de liberación en el caso de los PRE pueden ser genéricos, que son aquellos que vienen en la GS 4.3 pero pueden llegar a ser muy restrictivos, o pueden ser específicos de cada emplazamiento, determinados por el titular a partir del criterio de dosis de la IS-13 y derivados a niveles de concentración de actividad utilizando modelos de cálculo de dosis con distintos escenarios realistas que tengan en cuenta las diferentes vías de exposición de las personas y medio ambiente a la contaminación residual del emplazamiento.

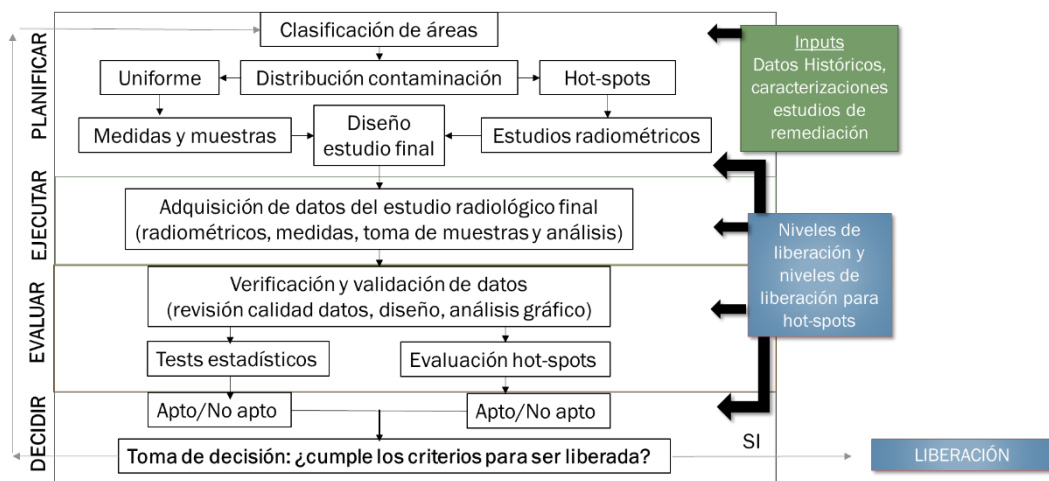


Figura 3: Esquema del Estudio Radiológico Final del PRE.

V. Central Nuclear José Cabrera

La central nuclear José Cabrera será la primera central española en ser completamente desmantelada. Recientemente, se ha aprobado su PRE que está siendo implementado por Enresa y está previsto que finalice en 2025.

Tras una evaluación histórica de la instalación para poder mapear la contaminación potencial, se determinaron los radionucleidos de interés. Con estos datos se hizo una caracterización inicial, que fue seguida de sucesivas caracterizaciones iterativas que permitieron ir teniendo una idea muy completa y detallada de la contaminación radiológica del emplazamiento. Una vez obtenidos estos datos, se dividió el emplazamiento en lo que se denominan “unidades de vigilancia” que son parcelas de terreno clasificadas en función de su grado de contaminación y con esta primera fotografía radiológica se planificó el proceso de restauración, dedicando mayores esfuerzos y recursos a las zonas más contaminadas y menos a las zonas que no lo estaban con objeto de optimizar el proceso.

Las medidas que se harán para la comprobación del estado final estarán compuestas principalmente por medidas espectrométricas tanto estáticas como dinámicas, y por campañas de tomas de muestras y análisis de suelos, subsuelos y aguas.

El PRE de José Cabrera supondrá un hito en el desmantelamiento de centrales nucleares tanto en España como a nivel internacional, pasando a colocar a España entre los pocos países que habrán realizado el desmantelamiento completo de una central nuclear.

VI. Conclusiones

Una buena caracterización radiológica es una actividad nuclear durante todo el proceso de desmantelamiento y restauración de una central nuclear, y debe planificarse adecuadamente e iniciarse lo antes posible para optimizar tiempo y recursos.

La combinación de sistemas de medida espectrométricas combinadas con medidas de análisis en laboratorio es esencial en el desempeño de estas tareas a causa de la gran variedad de radionucleidos a determinar, tipos de materiales a caracterizar y localización y disposición de los materiales. Además, se hace imprescindible una adecuada gestión, validación y evaluación de los datos al tratarse de volúmenes muy elevados de datos en rangos muy cercanos al fondo radiológico.

Como reto regulador se ha identificado la necesidad de desarrollar regulación y normativa específica que haga frente al dinamismo e irreversibilidad de las actividades de desmantelamiento con flexibilidad suficiente para considerar la disminución de los riesgos y los cambios constantes de la instalación a medida que se va desarrollando el desmantelamiento de la instalación [11]. En este sentido, actualmente hay numerosas organizaciones internacionales como el Organismo Internacional de la Energía Atómica (OIEA) o la Nuclear Energy Agency (NEA) que han constituido diversos grupos de trabajo para analizar la experiencia adquirida en desmantelamiento y emitir recomendaciones y guías. En muchos de ellos, además, se han constituido subgrupos focalizados en todo lo relacionado con la caracterización radiológica en desmantelamiento con objeto de poder hacer frente a los retos que suponen los desmantelamientos que se nos avecinan, de manera eficaz y eficiente.

VII. Referencias

[1] Real Decreto 1836/1999, de 3 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento sobre instalaciones nucleares y radiactivas.

[2] Real Decreto 1400/2018, de 23 de noviembre, por el que se aprueba el Reglamento sobre seguridad nuclear en instalaciones nucleares.

[3] Instrucción IS-45, de 17 de noviembre de 2021, del Consejo de Seguridad Nuclear, sobre los requisitos de seguridad durante las fases de diseño, construcción y explotación de las instalaciones nucleares y radiactivas del ciclo del combustible

nuclear, para prever su desmantelamiento y, en su caso, su desmantelamiento y cierre.

[4] Directiva 2013/59/Euratom del Consejo de 5 de diciembre de 2013 por la que se establecen normas de seguridad básicas para la protección contra los peligros derivados de la exposición a radiaciones ionizantes, y se derogan las Directivas 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom y 2003/122/Euratom.

[5] Multi-Agency Radiation Survey and Site Investigation Manual (MARSSIM)

[6] European Commission Radiation Protection 113 (RP 113): Recommended radiological protection criteria for the clearance of buildings and building rubble from the dismantling of nuclear installations.

[7] European Commission Radiation Protection 89 (RP 89): Recommended Radiological Protection Criteria for the Recycling of Metals from the Dismantling of Nuclear Installations.

[8] Instrucción IS-13, de 21 de marzo de 2007, del Consejo de Seguridad Nuclear, sobre criterios radiológicos para la liberación de emplazamientos de instalaciones nucleares.

[9] Guía de Seguridad 4.2: Plan de Restauración del Emplazamiento.

[10] Guía de Seguridad 4.3: Metodología de comprobación del estado radiológico de un emplazamiento previa a su liberación. Niveles genéricos de liberación.

[11] Revista Alfa, CSN, nº 59 “El desmantelamiento antes del desmantelamiento – José Luis Revilla González”

Medida de emisores beta en aguas mediante técnicas radiométricas

Medida de emisores beta en aguas mediante técnicas radiométricas

Alejandro Salas García.

LARUEX (Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de Extremadura)

Resumen

La medida de los emisores beta en muestras de agua tiene gran importancia debido a que hay ciertos radionucleidos que no se pueden cuantificar si no es por este tipo de emisión. Para su medida se utilizan principalmente dos técnicas radiométricas: el contador proporcional de flujo de gas y el contador de centelleo líquido. En esta ponencia se pone de manifiesto cuáles son los emisores beta más importantes a considerar, así como la problemática de cada uno de ellos, siendo los resultados de las intercomparaciones entre laboratorios una buena herramienta para poder mejorar la calidad de los laboratorios participantes.

Palabras clave: emisores beta, aguas, Contador proporcional de flujo de gas, Contador de centelleo líquido.

1. Introducción.

Dentro del campo de la radiactividad ambiental el esquema general que un laboratorio se debe plantear para el tratamiento de una muestra en la que queremos determinar un determinado parámetro, abarcaría desde la toma de muestra hasta el informe final con los resultados a informar al cliente. En este esquema, de forma general nos encontramos con procesos como el transporte, conservación y pretratamiento de la muestra, la separación radioquímica de ésta, su medida y, el tratamiento de los datos resultantes.

En esta ponencia el objetivo principal es profundizar en los aspectos más relevantes del proceso de medida para aquellos emisores beta que queremos determinar para una muestra de agua. De esta forma se ha intentado contestar a modo de índice las siguientes cuestiones:

- ¿Qué queremos medir en nuestra muestra de agua?
- ¿Cómo preparamos la muestra de agua antes de medirla?
- ¿Cuáles son las técnicas de medida que disponemos?
- ¿Hasta dónde queremos cuantificar?
- ¿Cómo medimos los emisores beta?

2. Emisores beta a considerar.

Una forma de diferenciar a los principales emisores beta que nos podemos encontrar en una muestra sería a través de su energía máxima de emisión, ver la figura 1 [1]. Así, tenemos el índice beta total y, el índice beta resto descontando el ^{40}K , emisor beta muy abundante que siempre estará presente en la muestra, a no ser que se realice alguna separación radioquímica. Por otro lado, los radionucleidos presentes en un agua pueden tener algún tipo de emisión diferente a la beta, p.ej. emisión gamma, ^{137}Cs , ^{60}Co , etc. con lo que se tendrá más posibilidades a la hora de su determinación. Por último, estarán los

emisores beta puros que hay que determinarlos a través de este tipo de emisión, tales como el ^3H .

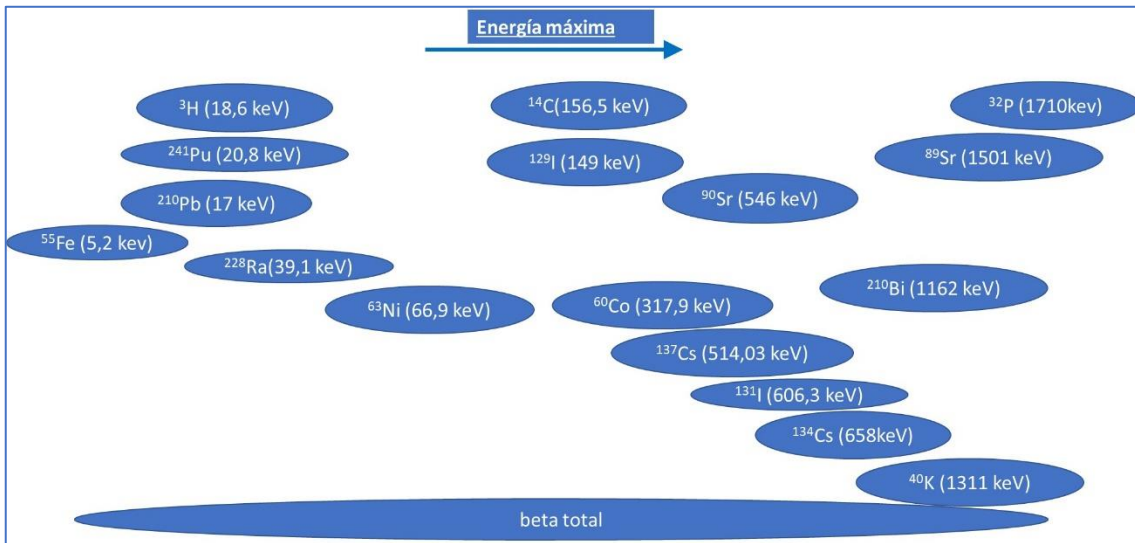


Figura 1. Principales emisores beta ordenados por su energía máxima.

3. Preparación de la muestra.

Cuando buscamos un método de medida de un emisor beta es muy difícil no mencionar la importancia que tiene el aislar lo más posible a dicho emisor beta de todos sus interferentes, por lo que es inevitable referirse a su separación radioquímica. Así, dicha separación radioquímica será indispensable, sobre todo si la técnica radiométrica no puede diferenciar entre distintos emisores, como por ejemplo ocurre en la técnica de contadores proporcionales de flujo de gas.

La mejor separación radioquímica sería no hacer ninguna, sería lo más fácil, pero la realidad con los emisores beta es más compleja, ya que los interferentes son muy frecuentes.

De forma general, las separaciones radioquímicas aprovechan las propiedades químicas que tienen los diferentes elementos, para poder aislar o separar el elemento químico que se pretende determinar. Esta selección nos aporta que sólo nos quede, en el peor de los casos, discernir entre radioisótopos del mismo elemento.

Existen muchos tipos de separaciones radioquímicas: Coprecipitación, destilación directa u oxidativa, concentración electrolítica, extracción, cromatografía, intercambio iónico (resinas, adsorbentes, etc). La complejidad del método repercutirá en el tiempo de entrega de resultados, en la especialización del personal a realizarlo, el equipo a utilizar y, en definitiva, en el coste final del análisis.

4. Técnicas de medida de emisores Beta.

Las dos principales técnicas de medida de emisores beta son los contadores proporcionales de flujo de gas (GFPC) y los equipos de centelleo líquido (LSC).

4.1. GFPC

Consiste en una caja de metal llena de un gas noble como argón o xenón, atravesada en su centro por un hilo conductor muy fino. El hilo (ánodo) se pone a una alta diferencia de

potencial respecto a la caja (entre 300 y 800 Volts, región proporcional) de forma que un campo eléctrico atraviesa constantemente el gas.

Cuando una partícula ionizante, como un electrón, atraviesa el gas, libera electrones de sus átomos (ioniza los átomos) dejando atrás un ion positivamente cargado y un electrón libre. Conforme ganan energía los electrones acelerados hacia el ánodo tienen la energía suficiente para producir ionizaciones secundarias pero proporcionales, de ahí el nombre del equipo, causando una "cascada" electrónica. El número total de electrones que llegan al ánodo se mantiene, sin embargo, proporcional a la energía inicial de la partícula o del rayo X. La corriente eléctrica o el voltaje generados en el ánodo puede entonces medirse y digitalizarse. El voltaje o la carga son proporcionales a la energía de la partícula o el rayo X incidentes.

El contador proporcional, en el modo de medida simultáneo, está provisto de dos ventanas: alfa y beta. La ventana alfa consta de dos discriminadores con diferentes umbrales de separación de impulsos: U_1 y U_2 , siendo $U_1 > U_2$. La ventana beta consta de un discriminador U_3 . Para un impulso de amplitud E generado en el contador de flujo de gas, el sistema de separación de impulsos alfa/beta actúa como sigue: el impulso se dirige tanto al discriminador alfa como al discriminador beta, si $E > U_1$ (umbral alto de la ventana alfa), el impulso será almacenado en la ventana alfa; si $E > U_2$ (umbral bajo de la ventana alfa), se manda una señal de supresión de dicho impulso al discriminador beta; y si $E > U_3$, entonces dicho impulso, si no ha sido suprimido por la señal enviada por el discriminador alfa, será almacenado en la ventana beta. Luego el equipo tiene un preamplificador de la señal. [2]

4.2.LSC

El principio básico de funcionamiento implica la detección de la luz emitida por un líquido centelleador debida a la interacción de las radiaciones ionizantes con éste. La sustancia radiactiva cuya radiación se quiere medir se mezcla con un líquido centelleador en el interior de un vial de vidrio, plástico u otro material y la interacción de la radiación con el líquido centelleador hace que este emita una cantidad de luz que es función de la energía depositada por la radiación en el medio. Esta luz es detectada por uno o dos tubos fotomultiplicadores, bien directamente tras su emisión, bien tras sufrir reflexiones en las paredes de la cámara reflectante donde se encuentra alojado el vial. [3][4]

Debido a la debilidad de la señal de las muestras se hace necesario la utilización de blindajes pasivos, que absorbe la radiación del fondo que proviene del exterior y de blindaje activo, el cuál suprime la señal que llega al detector si no cumple ciertas condiciones.

Para decidir cuál de las dos técnicas utilizar es necesario evaluar una serie de parámetros importantes, sin mencionar la disponibilidad que hay que tener de los equipos necesarios. Inicialmente, debemos saber si queremos distinguir radionucleidos de un mismo elemento o no, ya que, con el método de contador proporcional, en la mayoría de los casos, no sería posible a no ser que los radionucleidos tuvieran un periodo de semidesintegración muy diferente, Pej. el ^{89}Sr - ^{90}Sr . Así, el método de LSC es más específico para distinguir entre radioisótopos. Las eficiencias pueden ser mejores en LSC que en contador proporcional, pero no siempre va a ser el parámetro determinante para elegir una u otra técnica. Otros parámetros a considerar son la autoabsorción, el Spillover o las partículas alfa que se contabilizan como partículas beta y, para LSC es importante analizar el Quenching o extinción, de los distintos tipos que se pueden dar (física, químico, por dilución, por

color), así como la determinación de radionucleidos con diferentes energías en una misma medida o mediante separación radioquímica específica.

5. Cuantificación de emisores Beta.

La cuantificación de cualquier elemento químico vendrá dada por los límites de detección (LID) que se quieran alcanzar. Normalmente, los LID vienen establecidos por normativas tal como la normativa española, el RD 314/2016 sobre aguas potables [5].

Dentro de la radiactividad ambiental los niveles de cuantificación deben de estar muy bien definidos debido a que éstos influenciarán en los parámetros más importantes a considerar en el proceso de análisis y en el de medida. Estos parámetros, de forma general, serán el volumen de muestra del que dispongamos, el tiempo de medida empleado, la eficiencia en la medida y el rendimiento químico. La relación de estos parámetros respecto al LID a alcanzar, están relacionados de forma inversamente proporcional, con lo que su modificación mejorará o empeorará éstos.

Otra característica muy importante en la cuantificación de cualquier radionucleido será la calidad con la que se ofrecen estos resultados [6]. Los laboratorios de análisis tienen una herramienta muy potente y necesaria como son las intercomparaciones entre laboratorios, las cuales nos dirán como son nuestros métodos y, nos dará lugar a mejorarlos, si fuera necesario. En esta ponencia se han empleado, principalmente, la intercomparación entre laboratorios realizada por el CSN en el 2019 para la matriz agua, con la finalidad de poder explicar las problemáticas existentes en la medida de emisores beta.

A modo de ejemplo se muestra para la Intercomparación CSN-2019 [7], para un agua sintética los resultados de ⁹⁰Sr, ver tabla 1

Sr90 (Valor referencia: 7,54±0,50 Bq/L)					
Técnica	Actividad(Bq/L)	U(Bq/L)	LID (Bq/L)	Vol(L)	Tiempo med.(s)
	7,33	0,087	0,15	0,2	144000
	6,8	0,3	0,3	0,2	86400
	7,17	0,058	0,043	0,1	7200
	8,36	0,05	0,03	1	43200
	7,3	0,09	0,03	0,2	36000
	6,71	0,39	0,035	0,1	144000
	7,23	0,75	0,027	0,3	86400
	7,8	1,1	0,08	0,05	84000
	7,03	0,87	0,024	0,15	60000
	9,6	0,1	0,02	0,99	86400
Contador proporcional	7,01	0,19	0,38	0,1	54000
	6,6	1,4	0,05	0,1	60000
	6,83	0,48	0,02	0,15	120000
	6,9	0,4	0,15	0,02	60000
	10,4	0,43	0,13	0,1	36000
	7,43	0,43	0,04	0,15	85500
	8,39	0,37	0,073	0,18	60000
	7,21	0,57	0,039	0,04	60000
	6,33	0,45	0,021	0,5	18000
	7	0,08	0,03	0,25	60000
	7,97	0,45	0,001	0,02	216000
	7,36	0,89	0,075	0,1	30000
Centelleo líquido	10,8	2	1	0,14	25000
	7	0,5	0,2	0,1	?
	6,52	0,11	1,5	0,05	36000
	6,88	0,27	0,8	0,05	30000

Tabla1. Resultados de ^{90}Sr para las técnicas de GFPC y LSC.

Se puede apreciar como cada participante ajusta su LID mediante el tiempo de medida y un volumen de tratamiento de la muestra determinado. En este caso, tenemos resultados de ^{90}Sr empleando dos técnicas GFPC y LSC. El LID según normativa para aguas potables es de 0,4 Bq/L [5], y aunque algunos participantes no llegan a dicho límite de detección, si que reportan actividad neta de forma satisfactoria.

6. Medida de emisores Beta.

En este apartado se profundiza en las técnicas radiométricas que se suelen utilizar más comúnmente para los emisores beta más importantes: ^3H , ^{14}C , ^{210}Pb , ^{55}Fe , ^{63}Ni , ^{129}I , ^{90}Sr y ^{89}Sr . También se va a mencionar la normativa existente para la medida de estos radionucleidos, así como resultados de intercomparaciones que ayudarán a entender las problemáticas existentes.

6.1. ^3H .

El contador proporcional de flujo de gas fue uno de los primeros equipos que se emplearon para la medida de Tritio, introduciéndolo de forma gaseosa, pero su baja energía es problemática para atravesar la ventana del contador, por lo que tiene su dificultad, por lo que contadores de centelleo líquido son los más comúnmente empleados para la medida de este radionucleido [8].

Independientemente de toda la bibliografía perfectamente aplicable a la hora de la medida de tritio mediante LSC, la norma internacional que se aplica para su preparación y medida es UNE-EN-ISO 9698:2019 [9].

Basándonos en los resultados reportados por los diferentes laboratorios en la intercomparación CSN-2019 [7], podemos deducir que la radioquímica más habitual suele ser la destilación y, posterior medida de un volumen de entre 8 a 20 mL, con unos tiempos muy variables de 3600-144000 s, en uno o varios ciclos. La eficiencia de esta técnica podría llegar hasta el 60%, aunque la optimización de las condiciones hace que esta sea normalmente menor. Los LID habituales son menores de los 10 Bq/L que exige la legislación de aguas potables [5], aunque para “nivel investigación” siempre se pueden utilizar técnicas específicas como es la concentración electrolítica, reduciéndose estos LID hasta valores de 0.2 Bq/L [10].

6.2. ^{14}C .

La técnica de contador proporcional de flujo de gas se suele emplear cuando la muestra se convierte primero en gas de dióxido de carbono. Aún así, el LSC es el método más usual para la determinación de este radionucleido en muestras ambientales. Está basado en la detección de partículas beta emitidas por la muestra líquida, que previamente se ha mezclado convenientemente con líquido centelleador. La normativa que se emplea para su medida por LSC es la UNE-EN-ISO 13162:2021 [11].

Tomando como referencia intercomparaciones como la del CSN-2019 [7], se puede decir que existen pocos laboratorios que participen para este radionucleido, en los que se utiliza siempre la técnica de LSC con muchos métodos radioquímicos diferentes, destilación-precipitación, la síntesis de benceno, la medida directa o el método de burbujeo. Con estas técnicas se produce una gran variabilidad tanto en los volúmenes de muestra empleados, como los tiempos de medida. La eficiencia de medida es muy alta para este radionucleido medida por LSC, prácticamente del 100%, aunque puede ser menor en el proceso de

optimización. Los LID habituales suelen ser inferiores a los 20 Bq/L que establece la normativa española sobre aguas potables [5].

6.3. ^{210}Pb .

El ^{210}Pb es un radionucleido que es posible medirlo por diferentes técnicas radiométricas. Mediante contador proporcional de flujo de gas necesita una separación radioquímica previa para luego dejar crecer al ^{210}Bi , que es el que se mide posteriormente. Es un método lento para obtener los resultados de ^{210}Pb , ya que el crecimiento del bismuto tarda unos 35 días. Por otra parte, se puede medir mediante LSC de forma directa o indirecta, la normativa para este método es la ISO 13163:2021 [12]. Por último, el ^{210}Pb se puede medir no por su emisión beta, sino por su emisión gamma a 46 keV.

La comparativa entre las tres técnicas diferentes podría dar lugar a la tabla 2. En esta se puede apreciar que:

1. Rapidez del método: Centelleo líquido y la Espectrometría Gamma serían los más rápidos, aunque se obtiene LID algo mejores para LSC, el contador proporcional de flujo de gas sería el más lento por tener que esperar el crecimiento del ^{210}Bi .
2. Las mejores eficiencias se obtienen con LSC y contador proporcional de flujo de gas, siendo la región de energías donde se encuentra el ^{210}Pb , para Espectrometría Gamma conflictiva, por lo que se necesita utilizar detectores que tengan una buena resolución en esta zona de baja energía, P.ej. detectores de rango extendido.
3. Los mejores LID se obtienen con contador proporcional aunque sea el más lento de los tres métodos.
4. Coste entre técnicas: La Espectrometría Gamma si no tiene separación radioquímica sería la técnica más económica de las tres. En el caso de necesitarla esta sería muy competitiva con la LSC (aunque LSC mejores LID). Por otra parte, con respecto a la rapidez en la obtención de los resultados la técnica de contadores proporcionales de flujo de gas no puede competir con LSC y Espectrometría Gamma, aunque se consigan LID muy bajos.

	Contador proporcional	Centelleo líquido	Espectrometría Gamma(*)
Radioquímica	Si	Si	No
Volumen muestra(L)	1	1	10
Tiempo obtención resultados (días)	40	5-6	6-7
Tmedida(s)	144000	36000	186400
Eficiencia	40%	80%	12%
LID(Bq/L)	0,005	0,02	0,030-0,060

(*)Detector coaxial de germanio de rango extendido (XtRa)

Tabla 2. Comparativa para la medida de ^{210}Pb para las técnicas de Contador proporcional de flujo de gas, LSC y Espectrometría Gamma.

En el caso de una intercomparación de aguas, la del CSN-2019 [7], se pudo apreciar que de los 13 laboratorios que participaron en la determinación del ^{210}Pb , todos los que emplearon la técnica de Espectrometría Gamma no reportaron resultados, debido posiblemente a la poca cantidad de agua a analizar. El laboratorio que utilizó la técnica de LSC tampoco fue capa de reportar resultados y, por último, los laboratorios que

emplearon contador proporcional de flujo de gas, previa separación radioquímica, fueron los únicos que aportaron actividad neta satisfactoria.

6.4. ^{55}Fe .

Aunque el ^{55}Fe podía medirse mediante contador proporcional de flujo de gas, debido a que la eficiencia de contaje sería muy baja, menor del 1%, lo más común es utilizar la técnica de LSC, en la que se miden los electrones Auger de baja energía emitidos por este radionucleido, 5-6 keV [13].

La normativa internacional que se puede utilizar para la medida de este radionucleido es la UNE-EN-ISO 22515:2021 [14]. Para la medida de este radionucleido hay que tener especial precaución en el “quenching” o extinción por color, característico del hierro que se emplea en la separación radioquímica. Este efecto se suele reducir con la utilización de una pequeña cantidad de ácido ascórbico o de ácido ortofosfórico que reduce el Fe^{3+} a Fe^{2+} . Esta consideración es necesario tenerla en cuenta en la preparación del fondo y en la curva de calibrado.

Las intercomparaciones [7] en la que los laboratorios participan nos indica que hay pocos laboratorios en España que las realicen, aunque los resultados, de forma general, son bastantes satisfactorios, utilizando todos los laboratorios separaciones radioquímicas en las que se utiliza resinas de intercambio iónico.

6.5. ^{63}Ni .

El ^{63}Ni es un radionucleido, emisor beta de baja energía que se mide, al igual que ocurre con el ^{55}Fe con la técnica de LSC [13].

La normativa internacional que se puede emplear para su medida en LSC, de muy vigente creación, es la ISO 23655-1:2022 [15].

Las intercomparaciones [7] al igual que ocurría con el ^{55}Fe , existen muy pocos laboratorios españoles que participen, aunque los resultados de los que participan son bastante satisfactorios. La separación radioquímica que se utiliza es mediante resinas de intercambio iónico específicas para el Níquel.

6.6. ^{129}I .

El ^{129}I es un radionucleido difícil de medir. Es un emisor beta y gamma. Su emisión gamma se puede medir mediante contador proporcional de flujo de gas aunque al no poderse distinguir de otros radionucleidos del mismo elemento, p.ej. el ^{131}I , es necesario realizar una medida inicial y otra cuando haya desaparecido el ^{131}I . Por otra parte, también se puede medir este radionucleido mediante medida con LSC a la energía de 154.4 keV. La medida del ^{129}I por Espectrometría Gamma tiene la dificultad de ser un emisor de muy baja energía 39.6 keV e intensidad de tan sólo 7.5%. [16]

Las intercomparaciones [7] nos informan que este radionucleido es medido por muy pocos laboratorios, aunque ellos utilizan los tres métodos mencionados anteriormente, siendo el contador proporcional de flujo de gas el que mayor dispersión tiene respecto al valor de referencia.

6.7. ^{89}Sr y ^{90}Sr .

El $^{89+90}\text{Sr}$ se puede determinar mediante las técnicas de contador proporcional de flujo de gas o mediante LSC. Para el primer caso, es necesario utilizar un método que sea capaz de discernir entre los dos isótopos, un método comúnmente empleado es el de Baeza et al. 1992 [17], en el que se realizan varias medidas a las muestras en no equilibrio ^{90}Sr -

^{90}Y y posteriormente en equilibrio. Para el caso de la medida de $^{89+90}\text{Sr}$ mediante la técnica de LSC también presenta problemas para la separación de los dos radionucleidos, aunque se pueden emplear métodos para discernirlos tales como el método de deconvolución, el método de dos o tres ventanas o el método de doble contaje [18].

El método estandarizado internacional es la UNE-EN-ISO 13160:2021[19], en el que se pone de manifiesto los muchos métodos de medida y preparación radioquímica que existen para estos radionucleidos.

Por último, respecto a los resultados de intercomparaciones [7] es de destacar que todos los laboratorios participantes tienen muy bien optimizado el método de medida de Sr mediante contador proporcional de flujo de gas, con medida lenta, es decir con dos meses de margen para poder reportar los resultados. Para medida rápida, de forma general, los resultados son bastantes menos satisfactorios [20].

7. Conclusiones.

Con el desarrollo de esta ponencia se ponen de manifiesto una serie de cuestiones finales:

1. Hay que plantearse continuamente que es lo que se requiere medir y si nuestras técnicas están optimizadas. El cliente en muchas ocasiones no tiene claro lo que quiere, es decir, es muy común la frase “medir la radiactividad del agua”. Es necesario orientarlo refiriéndolo a la normativa que aplica.
2. ¿Se puede responder de forma rápida? Deberíamos intentarlo, para ello hay que reflexionar qué necesitaríamos para hacerlo, porque es posible que no necesitemos más medios técnicos de los que tenemos. Para mejorar la rapidez hay que poner en valor muchos factores, y no podemos sacrificar, en ningún caso, algo tan importantes como la calidad del proceso y, por lo tanto, de los resultados. También hay que considerar que suele haber una parte rutinaria-comercial en el laboratorio y otra parte investigadora.
3. Qué cantidad queremos alcanzar del parámetro en cuestión es siempre muy importante para dosificar esfuerzos, entiéndase costes-personal-material-equipos, en definitiva, la optimización del proceso.
4. Si no sabemos que puede contener la muestra, un análisis semicuantitativo sería un buen método. En este sentido el contador proporcional es muy útil por el análisis del índice alfa-beta total. A continuación, es posible ir más allá, con calibraciones prediseñadas en LSC para poder determinar qué elementos posee la muestra (simulaciones computacionales).
5. Los resultados en muchas ocasiones son mejorables y las intercomparaciones no lo dicen. Hay que reaccionar ante estos resultados y mejorar nuestros procesos.

8. Referencias.

- [1] Firestone, R.B.: 1996, ‘Table of isotopes: Vol. I and II, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 2690, 2742 pp.
- [2] EG&G Berthold “PC-Controlled 10 Channel alpha-beta counter”, Operating Manual, Bad Wildbad, Germany. 1996.
- [3] Glenn F. Knoll. Radiation Detection and Measurement. John Wiley & Sons, Inc. (1999)

- [4] Xiaolin Hou (2000). Liquid Scintillation Counting for the Determination of Beta Emitter -Principle and Application. Risoe National Laboratory for Sustainable Energy, Technical University of Denmark.
- [5] Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Última modificación 01 de agosto de 2018.
- [6] ISO, International Organization for Standardization. ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Switzerland.
- [7] Ejercicio de intercomparación CSN 2019. Resumen de los resultados remitidos a los 2 meses (aguas).
- [8] Baeza A., Del Río L.M., García E., Jiménez A., Miró C., Paniagua J., Rufo M. (1996); Optimización de la determinación de tritio en muestras ambientales de agua por espectrometría de centelleo líquido. 10ª Conferencia Nacional de Física. Faro, 354-355.
- [9] UNE-EN-ISO 9698:2019. Calidad del agua. Tritio. Método de ensayo mediante conteo por centelleo líquido. (ISO 9698:2019) (Ratificada por la Asociación Española de Normalización en julio de 2019).
- [10] Baeza A., Del Río L.M., García E., Jiménez A., Miró C., Paniagua J., Rufo M. (1997); Puesta a punto de un equipo de centelleo líquido y ultrabajo fondo para la medida de tritio en muestras ambientales de agua. Anales de Física 93. Nº 3, 177-184.
- [11] UNE-EN-ISO 13162:2021. Calidad del agua. Carbono 14. Método de ensayo utilizando el recuento por centelleo líquido (ISO 13162:2021) (Ratificada por la Asociación Española de Normalización en julio de 2021).
- [12] ISO 13163:2021. Water quality-Lead-210-Test method using liquid scintillation counting.
- [13] Xiaolin Hou, Lars Frøsig Østergaard, Sven P. Nielsen (2005). Determination of ^{63}Ni and ^{55}Fe in nuclear waste samples using radiochemical separation and liquid scintillation counting. *Analytica Chimica Acta* 535, 297–307.
- [14] UNE-EN-ISO 22515:2021 “Calidad del agua: Hierro-55. Método de ensayo por Centelleo líquido”.
- [15] ISO 23655-1:2022. Water quality — Nickel-59 and nickel-63 — Part 1: Test method using liquid scintillation counting.
- [16] Kim, Y.J., Kim, C.S., Kang, S.H., Row, J.W., Lee, D.M. and Kim, C.K. (2006). Determination ^{129}I using liquid scintillation counting. In S. Chalupnik, F. Schönhofer, and J. Koakes, eds. LSC 2005. “Advances in Liquid Scintillation Spectrometry.” Tucson: Radiocarbon, University of Arizona, pp. 273–276.
- [17] A. Baeza, L.M. Del Rio, C. Miro and J.M. Paniagua (1992). Determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr radioactive concentrations from least-squares fits to the growth/decay curves. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 312, 198-200.
- [18] T. Altitzoglou (2008). Radioactivity determination of individual radionuclides in a mixture by liquid scintillation spectra deconvolution. *Applied Radiation and Isotopes* 66, 1055–1061.
- [19] UNE-EN-ISO 13160:2021. Calidad del agua. Estroncio 90 y estroncio 89. Métodos de ensayo utilizando recuento de centelleo líquido o recuento proporcional.

[20] Ejercicio de intercomparación CSN 2019. Resumen de los resultados remitidos a los 72 horas (aguas).

Nuevos sistemas de extracción selectiva de radionucleidos



Nuevos sistemas de extracción selectiva de radionucleidos

Laura Ferrer Trovato (1)

(1) *Laboratorio de Radioactividad Ambiental – LaboRA,
Universidad de las Islas Baleares*

La preparación de la muestra antes del análisis instrumental es, de manera general, la etapa analítica más laboriosa, además de ser crítica para alcanzar resultados fiables. Particularmente en el caso de los radionucleidos, tanto si son determinados mediante detectores radiométricos o por espectrometría de masas, la extracción selectiva de los mismos permite la eliminación de la matriz de la muestra, evitando potenciales interferencias, y un enriquecimiento de los radionucleidos de interés o preconcentración. Por ello, en la gran mayoría de los análisis, la extracción es un paso obligado del tratamiento analítico.

En este sentido, se revisan las técnicas clásicas de extracción de radionucleidos, ya que están muy bien establecidas para una gran variedad de matrices y, además, han dado origen a nuevas modalidades de extracción. También, se presentan nuevos materiales que han permitido el desarrollo de nuevas técnicas de extracción que, bajo el paradigma de la Química Verde, se integran en sistemas que permiten la extracción selectiva de radionucleidos, presentando beneficios como el bajo consumo de reactivos, y, en consecuencia, la reducción del volumen de desechos generados, la reutilización de pequeñas cantidades de fases extractantes, y una elevada reproducibilidad.

Palabras clave: técnicas de extracción, selectividad, radionucleidos.

I. Antecedentes

En 1898, los Curie consiguieron trazas de radio, pero todavía estaba fuera de su alcance obtener cantidades suficientes y libres de bario para continuar sus estudios. Empezaron el trabajo de separar la sal del radio por cristalización diferencial, y de una tonelada de pechblenda, separaron 0,1 g de cloruro de radio, recién en 1902. Podríamos considerar este hito como la primera extracción selectiva de un radionucleido. En 1911 Marie Curie recibió el premio Nobel de Química “en reconocimiento por sus servicios en el avance de la química por el descubrimiento de los elementos radio y polonio, el aislamiento del radio y el estudio de la naturaleza y compuestos de este elemento”.

La utilización de los isótopos radioactivos como trazadores en las reacciones



químicas data del año 1913, cuando Paneth y Hevesy emplearon el RaD (ThB, descendiente del ^{212}Pb) para determinar la solubilidad en agua del sulfuro y del cromato de plomo. Más tarde, extendieron sus estudios obteniendo fecundos resultados para el bismuto y el talio. Por sus trabajos “acerca de los isótopos radioactivos como indicadores para el estudio de los procesos químicos y biológicos”, Hevesy recibió el Premio Nobel de Química en 1943.

En 1940, Cunningham y Werner en el curso de sus trabajos acerca de los elementos transuránicos, desarrollaron técnicas de precipitación directa, para sustancias que se encuentran en cantidades de microgramos a partir de algunos microlitros de disolución.

Por su parte, las técnicas de separación de intercambio iónico con radiotrazadores permitieron el desarrollo de técnicas de separación cromatográficas de lantánidos y actínidos. Por este trabajo, Seaborg y McMillan recibieron el Premio Nobel de Química en 1951, específicamente por sus “descubrimientos en la química de los elementos transuránicos”.

Ya a partir de 1990, Philip Horwitz y sus colaboradores desarrollan técnicas de extracción y nuevas resinas de separación cromatográficas, que combinan las ventajas de una elevada selectividad de la extracción líquido-líquido con la rapidez de las técnicas cromatográficas, abriendo un abanico de posibilidades para la extracción selectiva de varios radionucleidos en un mismo análisis.

A partir de estos acontecimientos, que son mencionados aquí por su relevancia, pero de ningún modo fueron los únicos, se inició y consolidó la radioquímica como una rama de la química especializada en el uso de radionucleidos. Hoy, la definición de radioquímica es mucho más amplia que la química de los materiales radioactivos, e implica el estudio de los elementos actínidos y transuránicos, el desarrollo de los principios fisicoquímicos para el manejo de desechos radiactivos provenientes de la energía nuclear, la resolución de problemas de radioecología, el desarrollo de métodos para fabricar fuentes de emisiones radiactivas y la extracción de radionucleidos [1].

II. Extracción de radionucleidos

El análisis radioquímico incluye una serie de etapas (Figura 1) que conforman el método analítico, que deberán seleccionarse cuidadosamente para obtener resultados fiables.

Entre los parámetros que permitirán la elección del método analítico adecuado al fin, podemos destacar la exactitud, la precisión, la actividad mínima detectable (AMD) y la selectividad. Esta última, definida como la capacidad de obtener resultados que dependan solo del analito a cuantificar sin interferencias de otras especies, puede alcanzarse al menos en dos de las etapas del método: utilizando técnicas de extracción y separación selectivas, y mediante el uso de técnicas de detección espectrométricas, como la espectrometría gamma, alfa o de masas (ICP-MS).



Figura 1: Etapas analíticas para la determinación de radionucleidos.

A continuación, se revisarán brevemente algunas de las técnicas de extracción selectivas que permiten cuantificar las concentraciones de actividad de radionucleidos en muestras que en su propia matriz presentan interferencias, y en caso de encontrarse en niveles muy bajos permiten, además, un enriquecimiento o preconcentración del radionucleido de interés.

III. Técnicas de extracción clásicas

Bajo la clasificación de técnicas de extracción clásicas mencionaremos a aquellas técnicas bien establecidas, ampliamente utilizadas e incluso normalizadas como procedimientos (UNE-EN-) ISO.

III.1. Coprecipitación

Es la precipitación simultánea de radionucleidos presentes en muy baja concentración y una sustancia presente en alta concentración (portador). La eficiencia de extracción depende en gran medida del pH y del tiempo para alcanzar una coprecipitación cuantitativa.

Se utiliza para la extracción de emisores alfa para la determinación del índice alfa total en agua. La separación selectiva de los emisores alfa se logra en dos precipitados: un precipitado de sulfato de bario donde coprecipitan los isótopos del Ra, y un precipitado de hidróxido de hierro donde coprecipitan los actínidos junto con el Po. Los mecanismos implicados son sustitución isomórfica y adsorción superficial, respectivamente [2].

III.2. Precipitaciones sucesivas

Son una serie de precipitaciones consecutivas que aprovecha la diferencia de solubilidades de los elementos alcalinotérreos que forman sales (nitratos, cromatos, sulfatos, carbonatos y oxalatos) para llegar a un último precipitado formado por una sal con el radionucleido de interés. La eficiencia de extracción depende en gran medida del pH y del tiempo para alcanzar una precipitación cuantitativa.



Se utiliza para la extracción de radioestroncios, para la determinación de Sr-90 y Sr-89 en muestras con elevado contenido de Ca (leche, suelos). En los precipitados previos se eliminan Ca (nitrato), Ba, Ra y Pb (cromato), Y y Ru (hidróxido de hierro). Finalmente, se extrae el Sr como carbonato. El mecanismo implicado es formación de una sal que precipita y se separa por filtración [3].

III.3. Extracción líquido-líquido

Es una separación que se basa en los coeficientes de reparto de la sustancia que contiene el radionucleido entre dos fases líquidas no miscibles. La eficiencia de extracción depende de la polaridad de la sustancia (radionucleido) y la del disolvente orgánico; puede aumentarse empleando extracciones consecutivas.

Entre una gran cantidad de aplicaciones, cabe destacar la extracción de U con TBP (tributilfosfato) [4], de Sr usando éteres corona (18C6, DCH18C6) [5], y de Y con TBP, DBP (dibutilfosfato) y HDEHP (ácido di-(2-etilhexil) fosfórico) [6]. El mecanismo implicado es la formación complejos solubles.

III.4. Intercambio iónico

Se utilizan resinas sintéticas funcionalizadas para intercambiar aniones o cationes de sus grupos funcionales con los presentes en una disolución. Si bien esta técnica evita el uso de grandes volúmenes de disolventes orgánicos, su grado de selectividad no es muy elevado. La eficiencia de extracción depende del pH y de la concentración de iones.

Se emplea para la extracción de radioestroncios en agua, material particulado y dieta tipo. Una de las resinas comúnmente usada es la DOWEX® 50WX8, para el intercambio catiónico del Sr²⁺ [7]. El mecanismo se basa en el intercambio de iones de la resina por iones de igual carga de la muestra (reversible).

IV. Técnicas de extracción modernas

IV.1. Extracción cromatográfica (o en fase sólida)

La cromatografía de extracción combina la selectividad de la extracción líquido-líquido con la rapidez de los métodos cromatográficos. La separación de los radionucleidos se basa en su distribución entre una fase orgánica y una acuosa (muestra). Las resinas de extracción cromatográfica (algunos autores la tratan como extracción en fase sólida, SPE) están conformadas por un soporte inerte recubierto con la fase estacionaria (orgánica) con grupos funcionales que extraen los radionucleidos [8]. La eficiencia de extracción depende en gran medida del pH, y de los estados de oxidación. El mecanismo implicado en la extracción es la formación de complejos.

Presentan una serie de ventajas, entre las que cabe destacar una elevada selectividad (*sample clean-up* y eliminación de interferentes), un elevado factor de



preconcentración, su reutilización, facilidad de implementación, y la posibilidad de automatización.

Existe una amplia oferta de resinas comerciales, como la resina TRU (*TRansUranide*) que extrae nitrato-complejos de uranio(VI), torio(IV), neptunio(IV), plutonio(IV y III) y Am(III), la resina TEVA (*TEtraValents*) que permite extraer Tc, Am, actínidos(IV), la resina UTEVA (*Uranium and TEtraValents Actinides*) que extrae nitrato complejos de uranio(VI), torio(IV), neptunio(IV) y plutonio(IV), y la resina SR que permite la extracción de Sr y Pb [9-12], entre otras.

V. Nuevas modalidades de extracción

En las últimas décadas se han desarrollado nuevas modalidades de extracción que, si bien se basan en técnicas clásicas, han sido concebidas bajo los lineamientos de la Química Verde o Sostenible, presentando una reducción drástica de los volúmenes utilizados, con la consecuente disminución de desechos generados por análisis, y empleando disolventes menos contaminantes.

V.1. (Micro) Extracción líquido-líquido dispersiva –DLL(M)E

Esta técnica de separación se basa en los coeficientes de reparto entre dos fases líquidas no miscibles, y en el empleo de una tercera fase que aumenta el contacto entre ambas favoreciendo la extracción.

La eficiencia de extracción depende de la polaridad de las sustancias y la del disolvente, y del uso de dispersante y de agitación. El mecanismo implicado, al igual que la extracción líquido-líquido, es la formación complejos solubles.

Ha sido empleada para la extracción selectiva de ^{210}Pb [13] y de ^{99}Tc [14], entre otros, empleando volúmenes de extractante del orden de μL .

V.2. (Micro) Extracción en fase sólida dispersiva – D(M)SPE

En esta técnica, la resina de extracción se dispersa en la muestra, aumentando el contacto entre ambas fases, generalmente bajo agitación. Una vez que se ha llevado a cabo la extracción, la fase sólida se separa por filtración, centrifugación o magnetismo.

La eficiencia de extracción depende principalmente del pH, y del tiempo de contacto, mientras que los mecanismos implicados dependerán del tipo de fase sólida usada (formación de complejos o intercambio iónico).

Recientemente, se ha empleado para la determinación de radiocesios en agua de mar en combinación con una extracción en fase sólida convencional, debido al elevado factor de enriquecimiento necesario para alcanzar la cuantificación de los radionucleidos (se analizan unos 45 L de muestra) [15].

VI. Nuevos materiales

El desarrollo de nuevos materiales ha permitido avanzar en la extracción selectiva de radionucleidos, para agregar ventajas tales como combinar la extracción y la determinación en una única etapa analítica, aumentar la capacidad de carga de los materiales, o permitir su reutilización.

VI.1. Resinas de centelleo plástico

Son microesferas plásticas de centelleo (solutos fluorescentes en un disolvente polimérico) cubiertas con un extractante que retiene selectivamente el radionucleido de interés (Figura 2).

La eficiencia de extracción depende del tipo de extractante, por ejemplo, para Sr y Pb es un éter corona, mientras que para Tc se emplea Aliquat®336. El mecanismo implicado es la formación de complejos.

Las resinas PS (*PSresin*) se han empleado, entre otras, para la extracción y determinación de ^{99}Tc en muestras de agua de mar y orina, demostrando que elevadas concentraciones de Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , U y Th no afectan a la retención de Tc [16], y, además, se ha conseguido la automatización de esta metodología [17]. También se ha utilizado satisfactoriamente para la extracción y determinación de ^{210}Pb [18].

Entre las múltiples ventajas que presentan las *PSresin*, caben destacar la unificación de las etapas de extracción y detección, que no generan residuos peligrosos (no usan cóctel de centelleo), su elevada selectividad y la posibilidad de automatización [17,19].

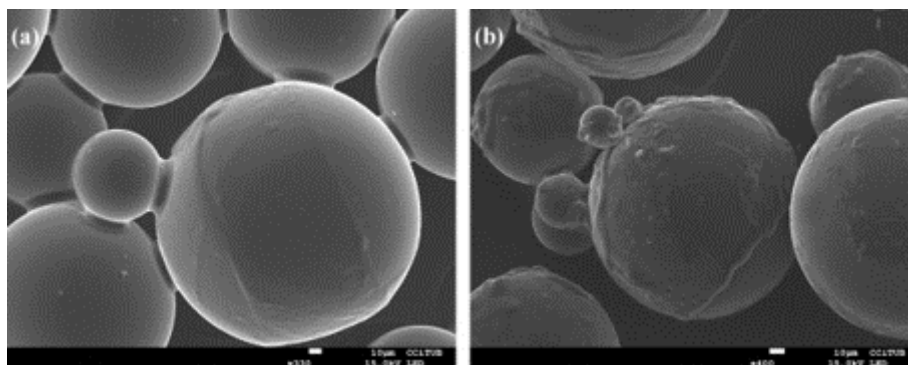


Figura 2: Imágenes SEM de resinas PS antes (a) y después de recubrir (b) [16].

VI.2. Nanomateriales

Son materiales inorgánicos nanoestructurados, que presentan diversas geometrías, como nanotubos, nanofibras, nanocintas, o nanocables. Entre otros compuestos, caben destacarse los nanomateriales de titanato, vanadato y tungsteno, óxidos de

manganeso, hexacianoferratos, sulfuros metálicos, molibdofosfatos de amonio o hidroxiapatita.

La eficiencia de extracción depende principalmente del pH y de la concentración de cationes del medio. El mecanismo de extracción se basa tanto en una adsorción física como química (intercambio H^+).

Como ejemplo, mencionaremos el uso de estos nanomateriales para la extracción de radiocesios y radioestroncios de residuos líquidos con alta actividad. A pesar de que la capacidad de retención y la selectividad de los materiales adsorbentes puede verse afectada en gran medida debido a su exposición a elevadas dosis de radiación, los materiales inorgánicos resisten mejor a la degradación por radiación que los intercambiadores orgánicos [20].

VI.3. Materiales avanzados

Se caracterizan por ser materiales cristalinos, porosos, basados en precursores orgánicos (Redes orgánicas covalentes, COF) o en la coordinación de metales con enlazadores orgánicos (Redes metalo-orgánicas, MOF) (Figura 3).

La posibilidad de incorporar grupos funcionales que ofrecen estos materiales los convierte en materiales adsorbentes con una elevada selectividad. Por ejemplo, se han empleado diferentes estrategias para mejorar la funcionalidad y el desempeño de varios MOFs y sus materiales derivados para la extracción de radioiodos [21].

Cuando estas estrategias se adoptan durante la síntesis, se optimizan propiedades como una alta densidad de sitios de unión, tamaños de poros ajustados, polaridad apropiada, y tamaño de los cristales. Sin embargo, un buen adsorbente necesita una combinación de estas características junto con excepcionales estabilidades térmicas, químicas y de radiación, buena cinética, posibilidad de reutilización y elevada selectividad.

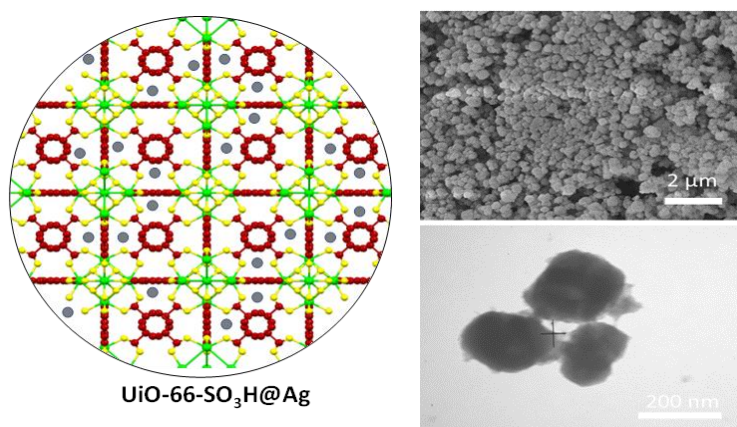


Figura 3: Estructura del MOF UiO-66-SO₃H@Ag e imágenes SEM del material sintetizado [23].

VI.4. Soportes 3D recubiertos por extractantes

Hoy en día, las tecnologías de impresión 3D, la de extrusión (FDM) y la estereolitográfica (SLA) entre otras, permiten la fabricación de dispositivos que se pueden modificar convenientemente para adaptarse a las condiciones experimentales requeridas. Una vez diseñados e impresos, estos dispositivos son recubiertos por materiales adsorbentes que le otorgan selectividad para la extracción de radionucleidos. Por ejemplo, se ha diseñado y fabricado en 3D un dispositivo recubierto con resina TEVA para la extracción de uranio (Figura 4) [22], y otro se ha recubierto con un MOF funcionalizado con Ag^+ para la extracción selectiva de ^{131}I [23].

Entre sus ventajas, caben destacar que las muestras no necesitan ser previamente filtradas (como ocurre cuando se usa resina empaquetada en columnas, para que éstas no se obstruyan), se minimiza la cantidad de material de extracción (~30 mg por dispositivo) y su reutilización (hasta 10 extracciones sin perder eficiencia de extracción).

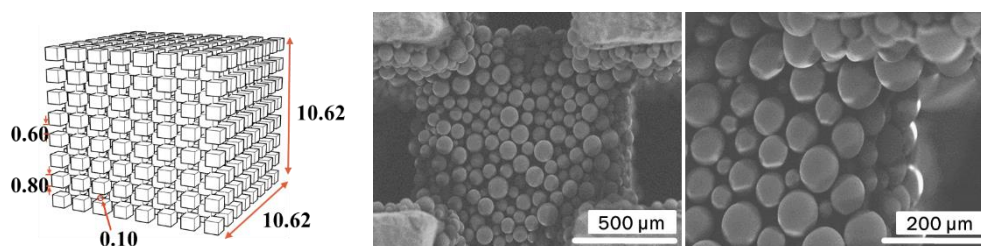


Figura 4: Diseño e imágenes SEM del dispositivo 3D recubierto con resina TEVA [22].

VII. Técnicas de extracción automatizadas

Considerando que los análisis radioquímicos son cada vez más demandados, los beneficios de la automatización son de gran interés en este campo. Entre ellos se pueden destacar la minimización de la manipulación de muestras y patrones junto con la disminución de la generación de residuos, garantizando la seguridad del analista y el desarrollo de métodos más respetuosos con el medio ambiente.

Para impulsar y dirigir los líquidos automáticamente se utilizan técnicas de análisis por inyección en flujo, particularmente aquellas de flujo multiconmutado, como el SIA (*Sequential Injection Analysis*), el LOV (*Lab-On-Valve*) y el MSFIA (*Multisyringe Flow Injection Analysis*). El grado de automatización puede ser parcial, incluyendo las etapas del tratamiento de muestras, o total cuando también se incluye la detección en línea. Entre las estrategias más usadas para la extracción automática de radionucleidos, se encuentran la extracción en fase sólida o cromatográfica y la extracción líquido-líquido [24].

Por ejemplo, se ha fabricado un dispositivo de extracción en fase sólida impreso en 3D, que comprende una cámara de reacción agitada que contiene en su interior una

red de pequeños cubos impregnados con resina TEVA para la extracción de U(VI) de matrices de agua sin ningún pretratamiento. El sistema automático de extracción y preconcentración permitió 11 extracciones consecutivas sin perder eficiencia de extracción (95-106%), demostrando que la impresión 3D es una poderosa herramienta para simplificar la construcción de dispositivos experimentales complejos y su operación en procedimientos analíticos [25].

Por otra parte, la combinación de técnicas LOV-MSFIA-ICP-MS ha permitido el desarrollo de un método totalmente automatizado para la determinación simultánea de Th y U en diferentes tipos de muestras ambientales logrando altos niveles de selectividad y sensibilidad (Figura 5). La extracción y preconcentración en línea se realizan con la resina UTEVA. Entre las ventajas de este método se pueden destacar una frecuencia de análisis de hasta 9 h^{-1} (dependiendo del volumen de la muestra), una elevada reproducibilidad (1,7% RSD) y un amplio rango lineal de trabajo ($0\text{-}200 \text{ mg L}^{-1}$) [26].

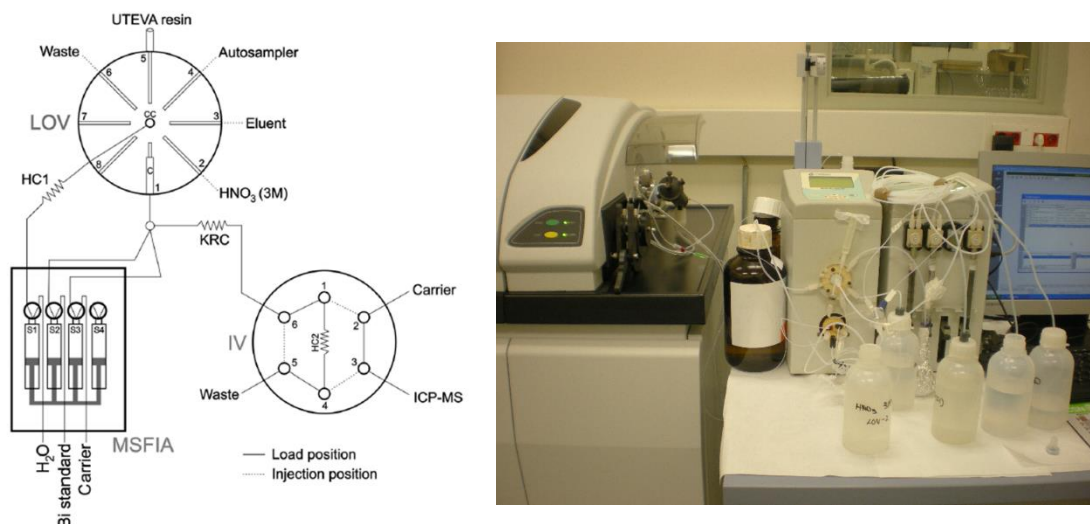


Figura 5: Esquema e imagen del sistema automatizado LOV-MSFIA-ICP-MS [26].

VIII. Conclusiones

Por lo expuesto, podemos observar que las tendencias de las técnicas de extracción selectiva de radionucleidos evolucionan hacia:

- La disminución de volúmenes de reactivos (y de menor toxicidad)
- La disminución de las etapas analíticas, llegando a la unificación de la extracción y detección en un único paso
- La incorporación de nuevos materiales que gracias a su funcionalización aumentan el grado de selectividad
- Su integración en sistemas miniaturizados que permitan su portabilidad
- Su integración en sistemas automatizados que permitan minimizar la manipulación por parte del analista



IX. Agradecimientos

Se agradece el soporte financiero al proyecto de I+D+i “Materiales y tecnologías de fabricación avanzadas para la monitorización y eliminación de contaminantes emergentes en aguas: hacia una economía circular del agua (CE3DMAT)” Ref. PID2019-107604RB-I00, financiado por MCIN/ AEI/10.13039/501100011033/.

X. Referencias

- [1] I. Obodovskiy. Radiation. Fundamentals, Applications, Risks, and Safety. Elsevier, 2019. ISBN 978-0-444-63979-0
- [2] Procedimiento para la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables mediante el método de coprecipitación y medida en detectores de centelleo de ZnS o en contador proporcional. Colección Informes Técnicos 11. 2014. Serie Vigilancia Radiológica Ambiental. Consejo de Seguridad Nuclear.
- [3] Procedimiento para la determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr en suelos y sedimentos. Colección Informes Técnicos 11.2005. Serie Vigilancia Radiológica Ambiental. Consejo de Seguridad Nuclear.
- [4] A.H. Orabi. Determination of uranium after separation using solvent extraction from slightly nitric acid solution and spectrophotometric detection. *J Rad Res and App Sc* 6 (2013) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2013.09.001>.
- [5] K. Patra, A. Sengupta, R. Mishra, V. Mittal, T. Valsala, C. Kaushik. Assessing the feasibility study of highly efficient and selective co-sequestration process for cesium and strontium utilizing calix-crown and crown-ether based combined solvent systems. *J Radioanal Nucl Chem* 331 (2022) 1473–1481. <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08209-0>
- [6] D. Li. A review on yttrium solvent extraction chemistry and separation process. *J Rare Earths* 35 (2017) 107-119. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60888-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60888-3).
- [7] C. Vorster, T. van der Walt, P. Coetzee. Ion exchange separation of strontium and rubidium on Dowex 50W-X8, using the complexation properties of EDTA and DCTA. *Anal Bioanal Chem* 392 (2008) 287–296. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2260-0>
- [8] M. Ferdous Alam, Z.A. Begum, Y. Furusho, H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, Selective separation of radionuclides from environmental matrices using proprietary solid-phase extraction systems: A review. *Microchem J* 181 (2022) 107637. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107637>
- [9] E.P. Horwitz, M.L. Dietz, D.E. Fisher. Separation and preconcentration of strontium from biological, environmental, and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether. *Anal Chem* 63 (1991) 522–525.
- [10] E.P. Horwitz, R. Chiaritzia, M.L. Dietz. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin. *Solvent Extr Ion Exch* 10 (1992) 313–336.
- [11] E.P. Horwitz, M.L. Dietz, R. Chiaritzia. The application of novel extraction chromatographic materials to the characterization of radioactive waste solutions. *J Radioanal Nucl Chem Art* 162 (1992) 307–323.
- [12] R. Chiaritzia, E.P. Horwitz, M.L. Dietz. 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 (1992) 337–361.
- [13] B.B. Sadi, J.Y. Lee, J. Chen. A dispersive liquid–liquid microextraction technique for the determination of ^{210}Pb in drinking water samples. *J Radioanal Nucl Chem* 310 (2016) 99–108. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4833-2>.

- [14] M. Villar, J. Avivar, L. Ferrer, A. Borràs, F. Vega, V. Cerdà. Automatic in-syringe dispersive liquid-liquid micro-extraction of ^{99}Tc from biological samples and hospital residues prior liquid scintillation counting. *Anal Bioanal Chem* 407 (2015) 5571–5578. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-015-8761-8>
- [15] L. Zhu, X. Hou, J. Qiao. Determination of low-level ^{135}Cs and $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ atomic ratios in large volume of seawater by chemical separation coupled with triple-quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry measurement for its oceanographic applications. *Talanta* 226 (2021) 122121. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122121>.
- [16] J. Barrera, A. Tarancon, H. Bagán, J.F. García. A new plastic scintillation resin for single-step separation, concentration and measurement of technetium-99. *Anal Chim Acta* 936 (2016) 259–266. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2016.07.008>
- [17] A. Coma, A. Tarancón, H. Bagán, J. F. García. Automated separation of ^{99}Tc using plastic scintillation resin PSresin and openview automated modular separation system (OPENVIEW-AMSS). *J Radioanal Nucl Chem* 321 (2019) 1057–1065. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06659-7>
- [18] E. Lluch, J. Barrera, A. Tarancón, H. Bagán, J.F. García. Analysis of ^{210}Pb in water samples with plastic scintillation resins. *Anal Chim Acta* 940 (2016) 38–45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2016.08.004>
- [19] A. Tarancon, J.F. García, G. Rauret. Mixed waste reduction in radioactivity determination by using plastic scintillators. *Anal Chim Acta* 463 (2002) 125–134.
- [20] D. Alby, C. Charnay, M. Heran, B. Prelot, J. Zajac. Recent developments in nanostructured inorganic materials for sorption of cesium and strontium: Synthesis and shaping, sorption capacity, mechanisms, and selectivity—A review. *J Hazard Mat* 344 (2018) 511–530. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.047>
- [21] E.D. Miensah, A. Gu, L.T. Kokuloku Jr, K. Chen, P. Wang, C. Gong, P. Mao, K. Chen, Y. Jiao, Y. Yang. Strategies for radioiodine capture by metal organic frameworks and their derived materials. *Micropor Mesopor Mat* 341 (2022) 112041. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112041>
- [22] M. Rodas, F. González, J.M. Estela, V. Cerdà, L. Ferrer. 3D printed resin-coated device for uranium (VI) extraction. *Talanta* 196 (2019) 510–514. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.12.055>
- [23] M. del Rio, M. Villar, S. Quesada, G. Turnes, L. Ferrer, C. Palomino. Silver-functionalized UiO-66 metal-organic framework-coated 3D printed device for the removal of radioactive iodine from wastewaters. *App Mat Today* 24 (2021) 101130. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101130>
- [24] R. Rodríguez, J. Avivar, L. Leal, V. Cerdà, L. Ferrer. Strategies for automating solid-phase extraction and liquid-liquid extraction in radiochemical analysis. *Trends Anal Chem - TrAC* 76 (2016) 145–152. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2015.09.009>
- [25] M. Rodas, J.M. Estela, V. Cerdà, L. Ferrer. Flow-through magnetic-stirring assisted system for uranium(VI) extraction: first 3D printed device application. *Talanta* 202 (2019) 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.05.026>
- [26] J. Avivar, L. Ferrer, M. Casas, V. Cerdà. Fully automated LOV-MSFIA-ICP-MS system: An effective tool for fast, sensitive and selective determination of thorium and uranium at environmental levels exploiting solid phase extraction. *J Anal Atom Spectrom* 27 (2012) 327–334. <http://dx.doi.org/10.1039/c2ja10304d>

3. PONENCIAS JÓVENES INVESTIGADORES

1. JOSÉ LUIS FIGUEREDO

Causa de la evolución espacial de la actividad alfa-beta total en el agua superficial del río Tajo

José Luis Figueredo Fernández⁽¹⁾

(1) Laboratorio de Radiactividad ambiental de la Universidad de Extremadura (LARJEX)

I. Introducción

El río Tajo es el río más largo de la Península Ibérica, nace en la Sierra de Albarracín y cruza la península de este a oeste hasta desembocar en el Océano Atlántico, en Lisboa. El Tajo es el tercer río más caudaloso de la península, por detrás de los Ríos Ebro y Tago. Como otros ríos, recoge aporte influenciados por diferentes actividades, como son las humanas, las agrícolas, las ganaderas y las industriales.

Pero la característica más especial es que es el único río que tiene una evolución espacial diferente al resto de ríos de la península.

Para compararlo con otro río se va a usar el Río Guadalquivir. Las graficas de la Figura 1 pertenecen a los Programas de Vigilancia Radiológica Ambiental, resultados 2019, del Consejo de Seguridad Nuclear.

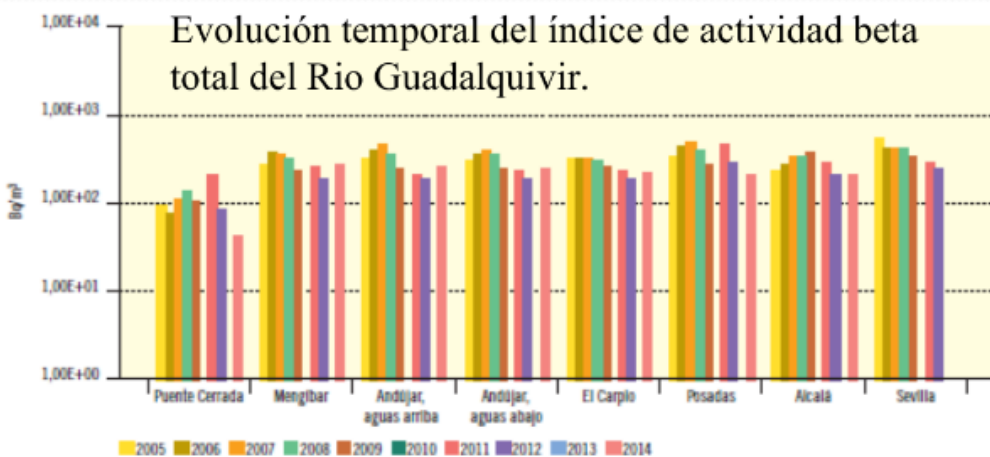
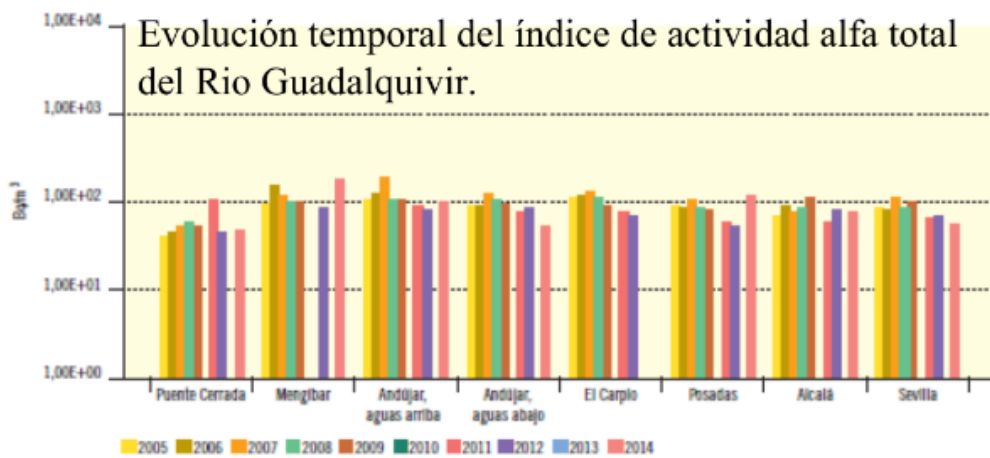


Figura 1: Evolución temporal de los índices de actividad alfa total y beta total del Río Guadalquivir.

En la evolución espacial del Río Guadalquivir para los índices alfa total y beta total se aprecia unos niveles más o menos estables a lo largo de su recorrido y del tiempo, teniendo en cuenta que la escala es logarítmica, pero esto no ocurre con el Río Tajo (Figura 2). En el Tajo se puede observar unos valores que se parecen desde el 2005 al 2014, pero estos índices de actividad no son estables a lo largo del recorrido del río. En los tramos de Zorita, aguas abajo- Aranjuez y Aranjuez-Toledo hay un incremento de la actividad, la cual disminuye posteriormente, posiblemente, a la dilución de los compuestos radiactivos. Este comportamiento se da tanto para los índices de actividad alfa total como para los índices de actividad beta total.

Sabiendo esto, se puso como objetivo encontrar el origen de este aumento de componentes radiactivos en el río Tajo.

Figura 3.34. Río Tajo

Evolución temporal del índice de actividad alfa total

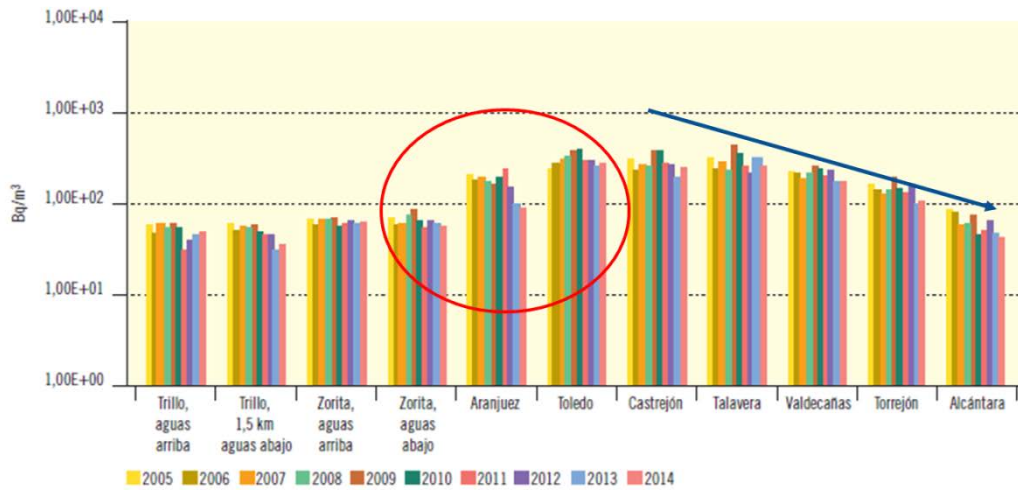


Figura 3.35 Río Tajo

Evolución temporal del índice de actividad beta total

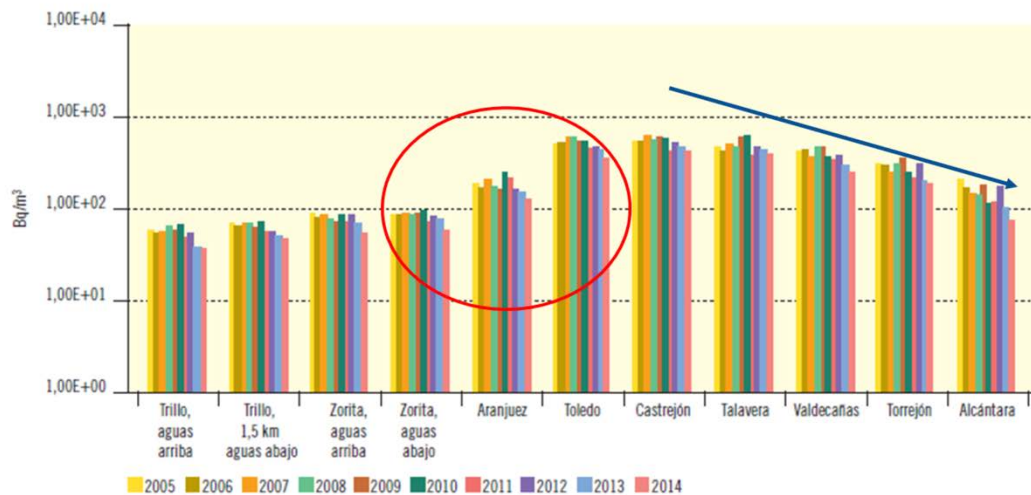


Figura 2: Evolución temporal de los índices de actividad alfa total y beta total del Río Tajo.

II. Acciones realizadas para estudiar el comportamiento del Río Tajo.

Lo primero de que hizo fue un muestro de la zona de aumento de actividad para conocer la evolución de compuestos radiactivos del Tajo y sus afluentes de una manera más amplia, desde aguas debajo de la desmantelada Central Nuclear José Cabrera hasta Toledo.

Los puntos muestreados fueron:

1. Tajo, Zorita, aguas debajo de CN José Cabrera.
2. Arroyo Badujo, en Zorita de los Canes.
3. Tajo a su paso por Zorita de los Canes, aguas debajo de Arroyo Badujo.
7. Diferentes puntos de muestreo a lo largo del recorrido del Río Tajo.
22. Río Tajo a su paso por Aranjuez, aguas arriba del Río Jarama.
23. Río Jarama.
28. Río Tajo aguas debajo de la unión Jarama-Tajo.
30. Tajo, aguas arriba del Río Algodor.
31. Río Algodor.
33. Tajo a su paso por Toledo, aguas debajo de la unión Tajo-Algodor.



Figura 3: Mapa de los puntos muestreados.

A estas muestras se le realizó un análisis para determinar su índice de actividad alfa total y beta total, por coprecipitación y desecación, respectivamente.

Observando los resultados obtenidos se aprecia un crecimiento paulatino de ambos índices de actividad, hasta que se incorpora el Río Jarama, con una alta actividad que se ve reflejada en el Tajo aguas debajo del Jarama.

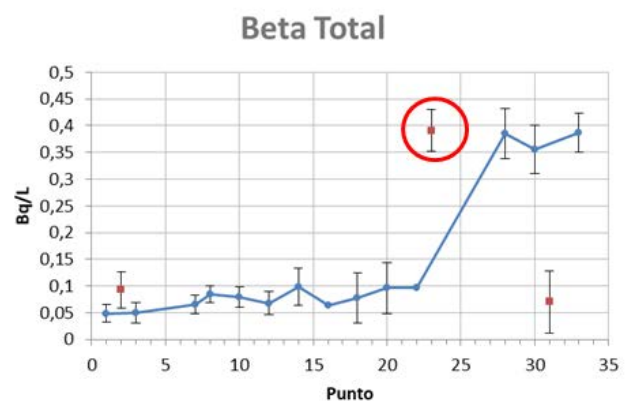


Figura 4: Índices de actividad alfa y beta total de la zona muestreada.

Una vez conocidos estos valores, se analizaron los niveles radiactivos de diferentes isotopos del Tajo y del Jarama, que es una zona de aumento de actividad.

Los isotopos analizados fueron el uranio y el radio para los puntos 1, Zorita aguas abajo, 23, Rio Jarama, y 30, Tajo aguas debajo de la unión Tajo-Jarama. Por un lado, los bajos niveles de radio de los puntos 1 y 30 indican que no hay aportes significativos de este isotopo. Por otro lado, los 41 mBq/L de uranio del primer punto, comparados con los 210 mBq/L de uranio del punto 30, aguas debajo de la unión Tajo-Jarama, indica un aporte, que puede ser debido al rio Jarama, que tiene una actividad de 197 mBq/L.

III. Conclusiones

La primera conclusión surge de la observación del comportamiento del Tajo en sus índices de actividad alfa y beta total, que es diferente al resto de ríos de la península.

Otra conclusión se obtiene al analizar los resultados de los puntos de muestreo del Tajo y de sus afluentes, en la zona de aumento de actividad, y es que el Jarama aporta actividad al Río Tajo.

De los análisis de U y Ra se puede deducir que el principal causante del aumento del índice de actividad alfa es el uranio.

Para averiguar el origen de este aumento de actividad se realizará un estudio del Río Jarama y sus afluentes.

2. ISAAC GIMÉNEZ



Nueva resina de centelleo para actínidos. Aplicación a la medida rápida del parámetro alfa total.

Isaac Giménez Guerra ⁽¹⁾

(1) *Departamento de Ingeniería Química y Química Analítica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, ES-08028 Barcelona*

Supervisores: Alex Tarancón Sanz, Héctor Bagán Navarro

Palabras clave: radioactividad, centelleo, alfa total, microesferas, PSresin

I. Introducción

El análisis de la radioactividad presenta un consumo de tiempo y un coste económico elevado. Este hecho es evidente en actividades relacionadas con el desmantelamiento de centrales nucleares o en el seguimiento medioambiental, para las cuales la obtención de la información representativa y de calidad requiere de la realización del mayor número de análisis posible. En tales situaciones, la evaluación del contenido de la muestra a través de parámetros globales puede ayudar a evitar el uso de procedimientos selectivos para cada radionúclido que suelen ser largos y complejos y reducir el número de análisis cuando la actividad global es inferior a un cierto valor. Uno de estos parámetros, el cual es de gran interés para el análisis de aguas de bebida, es el parámetro alfa total, el cual nos da el valor correspondiente al total de emisores alfa presentes en la muestra. Dicho parámetro está constituido en su totalidad por actínidos, radio y polonio. El parámetro alfa total, debe encontrarse por debajo de $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$ (1), indicando así que esa agua es apta para el consumo humano, y que no se requieren más análisis, pero en caso de obtener un valor superior al valor de referencia, es necesario un análisis secuencial de todos los emisores alfa, cuyo análisis permita identificar los radionucleidos responsables de la actividad. Por esta razón, dicho parámetro es usado para la monitorización de agua de consumo, ya que se trata de un método relativamente barato, simple y rápido. Siendo, en muchos casos, la única medida, ya que el resultado se encuentra por debajo del límite establecido(2,3). El mayor problema que presenta, es que, al ser un parámetro global, presenta problemas de repetitividad y de errores sistemáticos, lo que se evidencia en que en ejercicios de interlaboratorio, aproximadamente el 65% de los participantes dan un resultado que se encuentra fuera del rango de aceptación(4). Por esta razón, en este trabajo, se presenta un nuevo método para la determinación del parámetro alfa total, usando resinas selectivas de centelleo plástico (PSresin) que son microesferas de centelleo plástico recubiertas de una extractante selectivo. Las ventajas que presentan el uso de las PSresin es la unificación de las etapas de separación y medida, reduciendo el coste del análisis, tanto a nivel de tiempo como económico comparado con el uso de las resinas comerciales, ya que hay una evidente reducción de los reactivos requeridos, gracias a no necesitar la elución del radionucleido ni uso de coctel de centelleo (5). El presente trabajo presenta una nueva PSresin, llamada α -PSresin, desarrollada y puesta a punto en la Universitat



de Barcelona, que permite la determinación de radionúclidos emisores alfa con una eficiencia de detección superior al 95%. En la caracterización previa de la resina se vio que todos los emisores alfa estudiados (^{241}Am , ^{238}Pu , ^{230}Th , ^{236}U , ^{210}Po y ^{226}Ra) presentaron retención cuantitativa en medios moderados de ácido nítrico (pH 2) y eficiencias de detección cercanas al 100%.

II. Experimental

- Tratamiento de la muestra

El procedimiento experimental consiste en adicionar, a 100 ml de muestra, peróxido de hidrogeno hasta 1%, 1 mg de europio y ácido nítrico hasta pH 2, en caso que la muestra no venga previamente acidificada. Seguidamente, la muestra es calentada durante 30 minutos a 50°C en un baño de agua y pasada en su totalidad a través del cartucho de α -PSresin. La solución pasada por el cartucho es recogida para la posterior determinación del rendimiento. El cartucho con la PSresin y los emisores alfa retenidos es introducido en un vial de 20 ml de polietileno y medido en un detector QUANTALUS WALLAC 1220 durante 2 h .

- Determinación de la retención de los emisores alfa

Se toma una alícuota de 10 ml de los efluentes recogidos tras el paso de la muestra pasado por el cartucho, seguidamente se añaden 8 ml de solución reguladora pH 2,6 -2,8 y 1 ml de arsenazo (III) 0,05%. Para la estimación visual, en caso del color obtenido sea rosa se asume una retención del 100%. Para la determinación mediante espectrometría UV-VIS la medida se realiza a una longitud de onda de 654 nm en el rango entre 0,1 y 10 mg/L.

III. Resultados

Primeramente, se determino la retención y eficiencia de detección de cada radionúclido que conforma el parámetro alfa total (actínidos, radio y polonio) en el cartucho de α -PSresin a un pH de 2 ajustado con ácido nítrico. En estas condiciones, se observó una retención cuantitativa de todos los radionucleidos excepto para el polonio, debido a una falta de ajuste de valencia. Por esta razón, se añade peróxido de hidrogeno y se calienta la solución a 50 °C durante 30' para oxidar todo el polonio a Po(IV). Cabe destacar la importancia de no incrementar la temperatura por encima de 80°C para no perder el polonio. Bajo estas condiciones, los valores de retención obtenidos fueron satisfactorios, ya que se observaba una retención cuantitativa, y las eficiencias de detección elevadas , tal y como se observa en la Tabla.1.

Tabla 1 Valores de retención y eficiencia de detección para cada radionúclido de interés

	Retención (%)	Eficiencia de detección (%)
²⁴¹ Am	>99,5	100(2)
²³⁸ Pu	>99,5	100,5(0,8)
²³⁶ U	>99,5	101(1)
²³⁰ Th	>99,5	97,3(0,2)
²²⁶ Ra	>99,5	-
²¹⁰ Po	97(1)	88(1)

Se sabe que ciertos emisores beta, como por ejemplo ⁹⁰Sr y ²¹⁰Pb, también quedaban retenidos bajo las condiciones seleccionadas,. Por esta razón se llevó a cabo un estudio de discriminación alfa beta, con el objetivo de poder corregir la influencia que puedan tener esos emisores beta retenidos en la determinación del parámetro alfa total. Se escogieron como emisores alfa el ²³⁶U (E=4,57 MeV) y el ²³⁸Pu (5,6 MeV), el primero como representativo de las energías de los emisores alfa de origen natural y el segundo de los artificiales. Como emisor beta, se escogió ⁹⁰Sr/⁹⁰Y en equilibrio secular, ya que se tratan de emisores beta de alta y sería la situación más desfavorable. En la Figura.1 se muestra el error de clasificación obtenido a diferentes valores del parámetro de discriminación PSA.

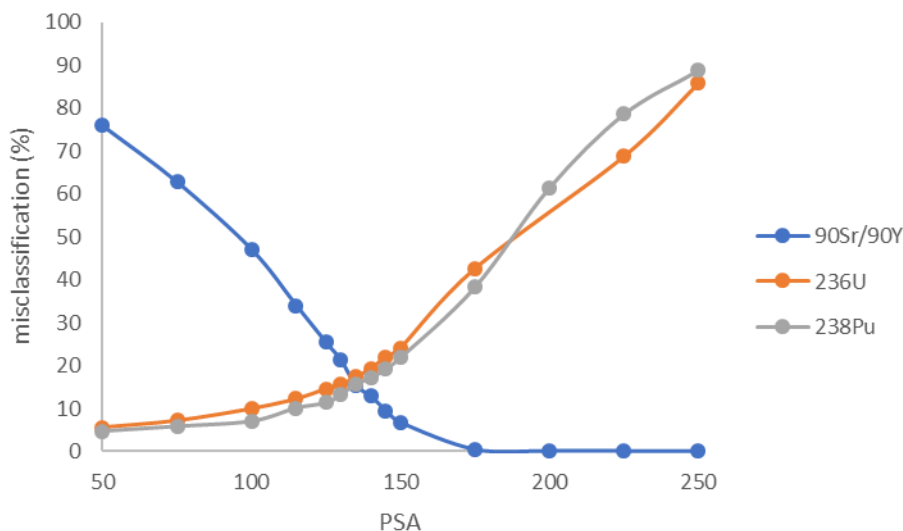


Figura1: Error de clasificación frente PSA

Se puede observar como ambos emisores alfa tienen un comportamiento similar. Se escogieron 3 valores de PSA que podrían ser los óptimos para la aplicación en muestras: PSA135 ya que resultaba ser el punto de cruce y por tanto el que nos da el compromiso del menor error de clasificación alfa para el menor error de



clasificación beta; PSA150, ya que la influencia de los emisores beta era mucho más pequeña mantenido una clasificación aceptable de los emisores alfa; PSA175, donde no hay presencia de emisores beta en la medida alfa, pero se compromete la clasificación de los emisores alfa.

Los valores de eficiencia de detección y de interferencia utilizados para la cuantificación se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Valores de eficiencia de detección e interferencia

PSA	Eficiencia de detección (%)		Interferencia (%)	
	^{90}Sr	$^{238}\text{Pu} + ^{236}\text{U}$	^{90}Sr	$^{238}\text{Pu} + ^{236}\text{U}$
135	84	83	12	17
150	92	77	4	23
175	95	60	0,2	40

Para seleccionar el PSA óptimo para la cuantificación, se analizaron dos muestras: una muestra real de agua potable de composición radioquímica conocida y que contenía únicamente emisores alfa naturales; una muestra de un ejercicio interlaboratorio organizado por la IAEA (IAEA-TEL-2021-03, n°5) que contenía radionucleidos de origen artificial. Las desviaciones obtenidas en cada triplicado para cada PSA se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Resultados obtenidos para cada una de las muestras en los diferentes PSA

PSA	Replicado	A21/096	IAEA-TEL-202-013
		Desviación (%)	Desviación (%)
135	1	2,0	-14,8
	2	-1,6	6,3
	3	1,6	-10,7
150	1	1,7	-10,9
	2	-7,4	-17,3
	3	-1,4	-11,4
175	1	0,7	-7,2
	2	-10,9	-4,4
	3	3,0	-13,0

Puede observarse como, aun obteniéndose desviaciones bajas para los tres PSA estudiados, los resultados óptimos se obtienen cuando se mide a PSA 135.

Por último, antes de abordar el análisis completo de las muestras, se desarrolló un procedimiento para medir el rendimiento de retención de los emisores alfa en la columna. Primeramente, se decidió implementar una estimación sencilla de la retención mediante la que se pudiese confirmar que la asunción de una retención del 100% es válida.

Para ello se empleó europio(III) del cual ya se disponía de evidencias de que podía ser utilizado como análogo de los emisores alfa en esta resina(6). Por otro lado el europio forma un complejo con arsenazo(III) a pH 2,6-2,8 que presenta una coloración violeta intensa claramente diferenciable de la coloración rosácea del arsenazo(III) libre este pH (7,8). Esto posibilita la implementación de un método de chequeo visual que nos permite asumir un 100% de retención en caso de obtener una solución rosa cuando se evalúa la presencia de Eu con arsenazo(III) en los efluentes obtenidos tras pasar las muestras por la resina. Además, en caso de disponer de un espectrofotómetro UV-visible, la medida de la absorbancia a 654 nm, donde se encuentra el pico de máxima absorción del complejo formado por el europio y el arsenazo(III), permitiría realizar una cuantificación más exacta de la retención de Eu y de los radionúclidos alfa (Figura 2).

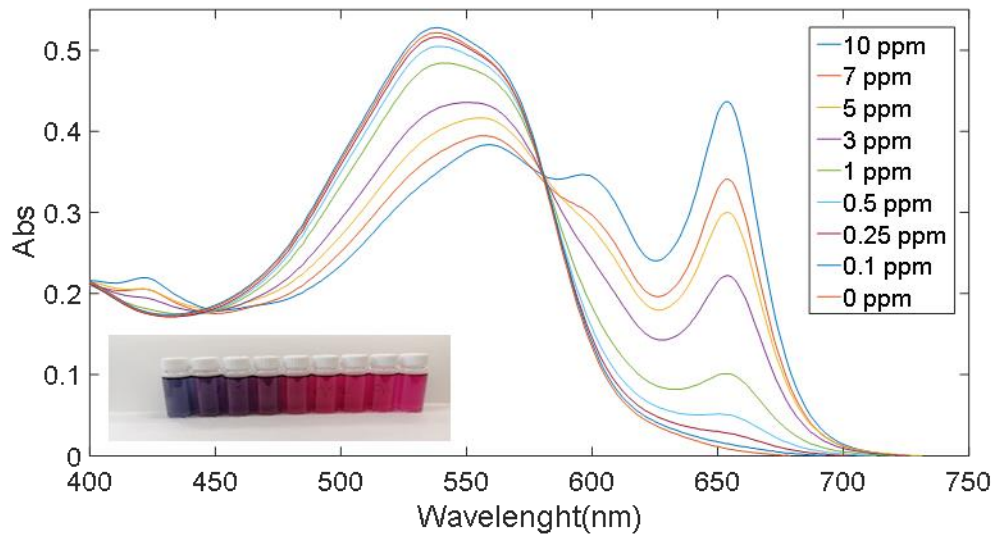


Figura 2: Espectros del complejo de Eu y arsenazo(III) para un rango de concentraciones desde 0 a 10 ppm de Eu

El procedimiento completo se aplicó a dos muestras interlaboratorio del Joint Research Centre (JRC), incluyendo la determinación del rendimiento mediante el chequeo visual y espectrometría UV-vis. Los resultados del error de cuantificación se muestran en la Tabla.4.

Tabla 4 Resultados obtenidos para los dos muestras del JRC estudiadas teniendo en consideración los dos métodos de determinación del rendimiento

	Valor de referencia Bq L^{-1}	Error PSresin (%)	Error Psresin+UV- VIS (%)
JRC-GAB-1	0,37(0,01)	7,4	5,6
JRC-GAB-2	0,73(0,02)	4,3	3,3

Se puede observar como el error de cuantificación obtenido es muy bajo tanto estimando la retención, la cual fue cuantitativa, como determinándola por espectrometría UV-visible, lo que implica que, con el método propuesto, es posible dar un buen resultado en muy poco tiempo.

Seguidamente, se llevó a cabo el análisis de cinco muestras de agua potable de alrededor de Cataluña y se comparó el resultado con los obtenidos mediante centelleo líquido. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.



Tabla 5 Resultados obtenidos para cada una de las cinco muestras de agua potable analizadas y su comparación con el análisis obtenido por LSC. Entre paréntesis se muestra de incertidumbre de la determinación.

Muestra	Actividad (Bq L ⁻¹)		
	LSC	PSresin	Psresin+UV-VIS
Potable 1	<LD	<LD	<LD
Potable 2	0,07(0,02)	0,06(0,01)	0,06(0,02)
Potable 3	0,53(0,09)	0,46(0,04)	0,48(0,05)
Potable 4	0,9(0,2)	0,65(0,07)	0,66(0,07)
Potable 5	1,4(0,3)	1,26(0,09)	1,3(0,1)

Se puede observar como los valores obtenidos en ambos métodos son similares. Por otro lado el procedimiento propuesto, presenta una actividad mínima detectable de 0,025 Bq L⁻¹ para 100 ml de muestra y 2 horas de medida en comparación a las 7 horas de medida para centelleo líquido.

IV. Conclusiones

Se ha desarrollado un nuevo método para la medida del parámetro alfa total mediante el uso de resinas de centelleo que reduce el esfuerzo y el tiempo dedicados con resultados óptimos y similares a los obtenidos por centelleo líquido. El método desarrollado permite la medida del parámetro a actividades superiores a 0,025 Bq/L en un tiempo total de 4 horas.

Además, se ha confirmado que el europio se puede utilizar como trazador de los radionúclidos emisores de partículas alfa para evaluar la retención en la columna. Así se han desarrollado dos estrategias: la determinación a través de espectrometría UV-VIS o la verificación visual colorimétrica.

V. Referencias

1. Núm. BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO [Internet]. Available from: <http://www.boe.es>
2. Jobbágy V, Merešová J, Wätjen U. Critical remarks on gross alpha/beta activity analysis in drinking waters: Conclusions from a European interlaboratory comparison. *Applied Radiation and Isotopes*. 2014;87:429–34.
3. Rožkov A, Jobbágy V, Özçayan G. Optimization of the liquid scintillation counting technique for the European interlaboratory comparison on gross α/β activity concentrations in water. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2017 Nov 1;314(2):773–80.
4. Jobbágy V, Dupuis E, Emteborg H, Hult M.: Performance evaluation of a European wide proficiency test on gross alpha/beta activity determination in drinking water. *Applied Radiation and Isotopes*. 2022 Aug 1;186:110304.
5. Tarancón A, Bagán H, García JF. Plastic scintillators and related analytical procedures for radionuclide analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2017;314(2):555–72.
6. Giménez I, Bagán H, Tarancón A, García JF. PSresin for the analysis of alpha-emitting radionuclides: Comparison of diphosphonic acid-based extractants. *Applied Radiation and Isotopes*. 2021 Dec 1;178:109969.
7. Uhrovďík J, Gyeváthová M, Lesný J. Possibility of the Spectrophotometric Determination of



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



8. Europium by means of Arsenazo III. *Nova Biotechnologica et Chimica*. 2013;12(2):93–9.
Optimization and Validation of the Spectrophotometric Method for Quantification of Europium in Aqueous Reprocessing Streams. *Journal of Radiation and Nuclear Applications*. 2020 Sep 1;5(3):227–33.

3. INÉS LLOPART

Determinación de ^{36}Cl y ^{129}I en materiales sólidos procedentes de actividades de desmantelamiento nuclear

Inés Llopart Babot

Este proyecto se ha realizado en las instalaciones del Centro de Investigación Nuclear en Bélgica, Mol (SCK CEN), promovido a su vez por la Universidad Libre de Bruselas (VUB) y la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU) y financiado por la compañía ENGIE.

Durante el cierre o desmantelamiento de una central nuclear se crean grandes cantidades de residuos que deben ser clasificados para su correcta disposición. Por ello, el conocimiento del nivel de actividad de estos residuos es crucial para su correcta clasificación. En caso de residuos de baja actividad, estos pueden ser liberados al medioambiente de forma incondicional o condicional (tratamientos previos a su liberación). En cambio, cuando los niveles de actividad son mayores, los residuos necesitan disponerse en contenedores cerca de la superficie o a una mayor profundidad. Por lo tanto para almacenar los residuos radioactivos existe un criterio de aceptación de residuos que recopila los requisitos técnicos y administrativos que un residuo debe cumplir para ser aceptado en una instalación de almacenamiento, tratamiento o eliminación de residuos. Es por ello que la caracterización de un residuo debe ser realizada especificando cada radionucleido que el material contiene, ya que hay isótopos de tiempos de semivida larga o con mayor movilidad en el medioambiente que serán más relevantes en términos de almacenamiento.

Para caracterizar un residuo se pueden aplicar dos tipos de técnicas. Las técnicas no destructivas que implican la determinación de emisores gama ya que la medida se puede hacer desde el exterior del contenedor y es por este motivo, por el que se les llaman fáciles de medir. El otro tipo de técnicas son las destructivas que se utilizan para determinar emisores alfa y beta ya que precisan de un tratamiento de la muestra previo a su medida. Es por esa razón que se llaman difíciles de medir. Hoy en día se utilizan los factores de escalado que relacionan las actividades de los radionucleidos fáciles de medir con la de los difíciles de medir. El inconveniente de esta aproximación es que la incertidumbre asociada en los valores calculados es mayor. De entre los elementos difíciles de medir, este proyecto se basa en ^{36}Cl y ^{129}I . Estos radionucleidos se caracterizan por largos tiempos de semivida, son emisores beta puros y además son elementos móviles en el ambiente.

Por lo tanto, el objetivo de estudio es optimizar un método para determinar ^{36}Cl y ^{129}I en muestras procedentes de las actividades de desmantelamiento nuclear. El método debe ser preciso porque las actividades esperadas de estos radionucleidos son bajas y por tanto

el límite de detección del método tiene que ser acorde a los requisitos, y además las fracciones a medir deben ser libres de interferentes para poder cuantificarlos. Respecto al tipo de muestras, el método requiere un paso previo de preparación de muestra ya que se planea utilizar muestras sólidas y diferentes tipos de matrices. Finalmente, se aplicará el procedimiento optimizado en muestras reales de los reactores 1 y 3 en Bélgica (BR1 y BR3).

El procedimiento optimizado consistía en 3 pasos: el primero es la combustión de muestra con un pirolizador Raddec-6Trio™. La base de esta técnica es introducir la muestra en un tubo de cuarzo dentro del pirolizador (zona 1) y conectar unos soportes colectores que contienen una solución colectora en el otro extremo (zona 3). Una vez el sistema se cierra se activa el protocolo de temperatura (5 h 30 min) y el corriente de aire o aire húmedo para transportar los gases liberados al incrementar la temperatura a la solución colectora conectada en el otro extremo. El protocolo de temperatura alcanzaba los 900°C para asegurar toda la liberación del cloro de la muestra, se utilizó un caudal de 200 mL min⁻¹ para transportar los gases y no se colocó ningún oxidante o cuentas de cuarzo para regular el caudal que entraba en la solución. Para la cuantificación de la recuperación se fortificaron las muestras con trazadores de cloro y yodo.

El segundo paso consistía en una separación radioquímica para conseguir fracciones puras de ³⁶Cl y ¹²⁹I para su posterior cuantificación. La solución conectada al pirolizador se carga en la columna y después de varios pasos de limpieza las fracciones de cloro y yodo se eluyen con tiocianato de amonio y sulfuro de sodio respectivamente (Figura 1). Además se pudo analizar que los isótopos ¹⁴C y ³H también se colectaban en la solución conectada al pirolizador y por lo tanto, la separación radioquímica también se evaluó con muestras fortificadas con ³H y ¹⁴C.

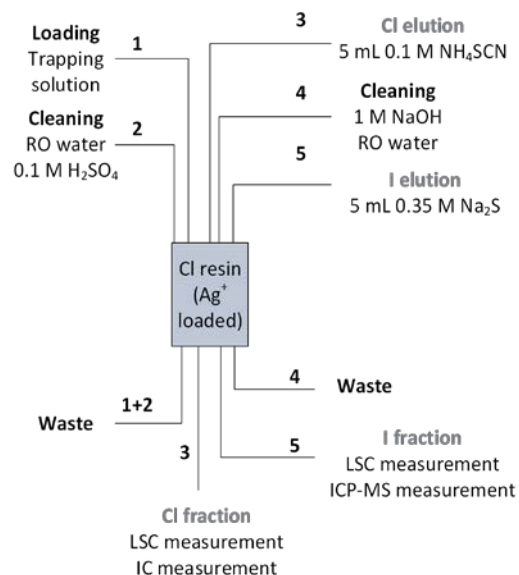


Figura 1 Separación radioquímica para la obtención de fracciones puras de cloro y yodo.

El último paso es la medida de la muestra. Para ello, de la fracción pura de cada isótopo objetivo (^{36}Cl y ^{129}I) se pipetearon 100 μL para la cuantificación de la recuperación mediante cromatografía iónica (IC) para el cloro y espectrometría de masas (ICP-MS) para iodo. El resto de la fracción pura se mezcló con el cóctel de centelleo Optiphase Hisafe III y se midió con un contador de centelleo líquido de bajo nivel Wallac Quantulus 1220. La concentración de actividad se calculó teniendo en cuenta los valores de la medida de centelleo, la eficiencia de conteo, la recuperación y la masa de muestra sólida.

Entre los parámetros investigados encontramos los diferentes protocolos de temperatura dependiendo de la matriz a usar, ya que en caso de que la matriz sea rica en carbono, podrían ocurrir explosiones espontáneas debido a un incremento rápido de temperatura. También se analizaron diferentes soluciones colectoras como era carbonato de sodio y ácido sulfúrico para conseguir altas recuperaciones, concluyendo que la solución de ácido sulfúrico era la idónea para determinar exclusivamente ^{36}Cl , en cambio cuando el objetivo eran ambos radionucleidos, la solución de carbonato de sodio era una mejor opción.

Para la optimización del procedimiento, se prepararon diferentes muestras fortificadas con trazadores de ^{36}Cl y ^{129}I y con cloro y yodo estable para la cuantificación de la recuperación. Para verificar los resultados, se compararon las actividades fortificadas conocidas con las actividades medidas y calculadas considerando una incertidumbre expandida con un factor de cobertura $k=2$. Como se observa en la Figura 2, los valores obtenidos al analizar muestras inorgánicas como arena u hormigón o muestras más ricas en carbono como era el grafito concordaban con los valores de actividades fortificadas conocidos.

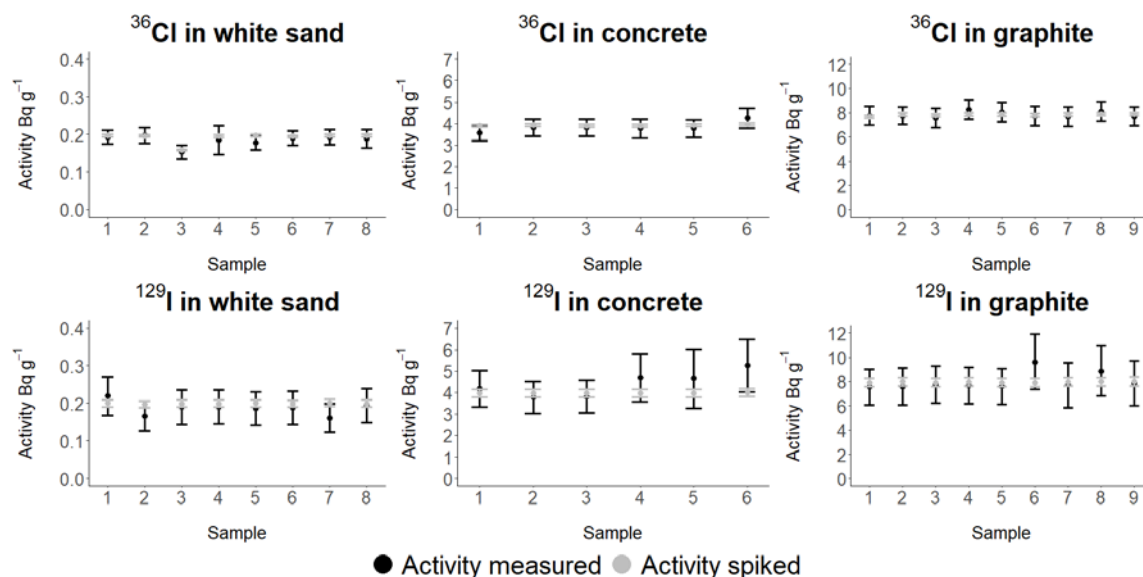


Figura 2 Actividad medida comparada con la actividad fortificada en diferentes matrices (incerteza expandida con un factor de cobertura $k=2$). Figura extraída de Llopart Babot et al. 2022.

La concordancia entre los valores fortificados conocidos y los valores medidos utilizando una solución colectora de carbonato de sodio verificó el buen funcionamiento del procedimiento de análisis optimizado para diferentes tipos de matrices. Además, se evaluaron los valores de recuperación observando mayores recuperaciones para muestras de arena, y un valor menor para las recuperaciones de yodo en muestras de grafito debido a la forma en que el yodo se enlaza fuertemente en la estructura del grafito.

La evaluación de la incertidumbre, se realizó mediante un software llamado GUM Workbench donde se consideraron los diferentes parámetros que afectaban al cálculo de la actividad. La mayor contribución a la incertidumbre expandida procedía del cálculo de la recuperación, seguida de la incertidumbre en las cuentas de las medidas de centelleo, la eficiencia de conteo, y como menor contribuyente la incertidumbre al pesar la muestra.

También se calcularon los límites de detección (LOD) basados en blancos procedimentales y calculados según la norma ISO 11929. Los límites de detección alcanzados fueron de 25 mBq g⁻¹ para ambos radionucleidos. Estos valores se compararon con los niveles de liberación establecidos en Bélgica, para considerar si un residuo puede liberarse al medioambiente o necesita ser dispuesto en un repositorio. El LOD era suficiente para poder utilizar el procedimiento para caracterizar el contenido de ^{36}Cl en los residuos, en cambio no fue el caso de ^{129}I , donde el valor era ligeramente superior al límite de liberación establecido por la legislación en Bélgica.

Para aplicar el procedimiento optimizado en muestras reales, primero se utilizó hormigón del reactor belga número 3 (BR3). Se analizaron dos tipos de hormigón, el normal que

procedía de la construcción del reactor, y el pesado que procedía de la parte de blindaje del reactor. Inicialmente, se realizó una medida de espectrometría gama donde se analizaron ^{60}Co y ^{137}Cs en todas las muestras y ^{133}Ba y ^{152}Eu en las muestras del hormigón pesado. Una vez realizado el procedimiento, no se pudo observar ninguna evidencia de ^{36}Cl y ^{129}I en las muestras de hormigón, no obstante, tampoco se observaron interferentes en las fracciones purificadas de los radionucleidos objetivo. Por lo tanto, se confirmó el resultado de los factores de escalado ya que estos elementos no se esperaban en este tipo de muestras de forma teórica.

En cuanto a la aplicación con muestras de grafito activadas del reactor belga número 1 (BR1), inicialmente las muestras se trituraron y tamizaron para su posterior combustión. Se detectaron en las muestras los emisores gama ^{60}Co y ^{152}Eu , y en este caso se añadieron soluciones colectoras adicionales para atrapar el ^{14}C y ^3H ya que se esperaban en grandes cantidades en muestras de grafito del reactor. Se utilizó ácido sulfúrico 1 M como principal solución colectora ya que no se esperaba ^{129}I en este tipo de muestras y como soluciones adicionales se utilizó 0.1 M HNO_3 para atrapar ^3H y Carbosorb E para atrapar ^{14}C . Los resultados fueron satisfactorios, obteniendo valores entre 3.9 y 9.3 Bq g^{-1} de ^{36}Cl , y no se observaron picos análogos en el espectro de la fracción pura de ^{36}Cl . Se pudo confirmar entonces, los valores teóricos calculados reportados en el informe de Carbowaste en 2013 (Von Lensa et al. 2013).

Como resumen del proyecto, se optimizó el procedimiento para determinar ^{36}Cl en muestras de desmantelamiento de forma que se pudo aplicar más tarde en muestras reales. Este procedimiento se puede utilizar para analizar ^{36}Cl alcanzando los límites establecidos en la legislación (en Bélgica), en cambio necesita ser mejorado para alcanzar los límites para determinar ^{129}I . Los blancos procedimentales eran necesarios entre muestras fortificadas ya que se observó un efecto memoria que afectaba a la cuantificación precisa de ^{36}Cl (y consecuentemente a los límites de detección). Se obtuvieron resultados satisfactorios al aplicar el procedimiento en muestras de los reactores en Bélgica.

Hoy en día se está trabajando en la determinación de ^{36}Cl utilizando centelladores plásticos con el objetivo de reducir la cantidad de residuos mixtos, tomar ventaja de la selectividad de los centelladores plásticos para diferentes radionucleidos y por último reducir la cantidad de residuos químicos ya que la cantidad de soluciones necesarias para el procedimiento es menor.

Los resultados explicados durante este trabajo han sido reportados en una publicación en la revista *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*. Los detalles sobre la optimización

del procedimiento se encuentran en la publicación con referencia: Llopart Babot, Inés et al. 2022. "On the Determination of ^{36}Cl and ^{129}I in Solid Materials from Nuclear Decommissioning Activities." Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (0123456789). <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08327-9>.

4. JUAN RAMÓN PARDO

Análisis de la reducción del fondo de un sistema de espectrometría γ con detector HPGe mediante diferentes tipos de blindaje.

Juan Ramón Pardo Vela⁽¹⁾

*⁽¹⁾Laboratorio de Radiaciones Ionizantes y Datación
Universidad de Salamanca*

Palabras clave: Mazinger, bajo fondo, blindaje activo, blindaje pasivo.

I. Introducción

La espectrometría γ es una técnica que presenta ciertas ventajas e inconvenientes frente a otros tipos de espectrometría.

Las principales ventajas que presenta es que nos permite determinar el contenido de emisores γ de una fuente radiactiva de forma simultánea y sin la necesidad de pretratamiento químico de la muestra. Sin embargo, el mayor inconveniente que plantea es el alto nivel de fondo de radiación electromagnética, ya que para detectar un emisor γ es necesario que su actividad sea superior al límite de detección correspondiente.

Mediante la combinación de diferentes elementos que contribuyan a la reducción del fondo en nuestro sistema de detección, es posible llegar a niveles que permitan la detección de todos los emisores γ presentes. Los elementos utilizados para tal fin son los blindajes pasivos, blindajes activos y el emplazamiento en profundidad.

A través del estudio de la reducción conseguida con cada elemento, se discute cómo optimizar el efecto de cada uno de ellos y las diferentes configuraciones posibles.

II. Materiales y método

Para llevar a cabo este estudio, se utiliza un sistema de espectrometría γ de alta eficiencia y bajo fondo, al que damos el nombre de Mazinger [1].

II.1 Mazinger

Este espectrómetro consta de los siguientes elementos:

- Dos detectores de tipo BEGe, cada uno de los cuales posee un volumen activo de 117 cm³. Se sitúan verticalmente uno frente al otro a una distancia de 40,6 mm, abarcando así un ángulo sólido superior a 2π . Están

ubicados en el interior de una cámara ventilada con un flujo constante de N_2 para disminuir la concentración de Rn en el aire. Cada detector cuenta con un criostato como sistema de refrigeración, los cuales están libres de impurezas.

- Blindaje pasivo. Formado por materiales cubren la cámara de los detectores reduciendo la radiación EM que llega a los mismos.
- Blindaje activo. Un anillo Anti-Compton (AC) por cada detector BEGe y un veto anti-muones.
- Emplazamiento a 12 m de profundidad, lo cual ayuda a reducir la radiación cosmegénica que llega al espectrómetro. Anteriormente se encontraba emplazado en la superficie.

II.1.1 Blindaje pasivo

Como blindaje pasivo, se escogen cuidadosamente materiales que no contribuyan al fondo de los detectores y que minimicen la llegada de radiación desde el exterior. Desde la capa más externa hacia el interior, encontramos: en primer lugar una capa de 10 cm de grosor de Fe dulce libre de impurezas de ^{60}Co , el cual es emisor γ de alta intensidad; seguidamente tenemos una capa de 5 cm de espesor hecha de Pb antiguo libre de ^{210}Pb , ya que éste también contribuye al fondo de radiación γ ; y por último, una capa de Cu electrolítico con un grosor de 3 mm, cuya finalidad es disminuir la llegada de los rayos X característicos originados en el hierro y el plomo de las capas externas. El blindaje pasivo puede verse en la figura 1.

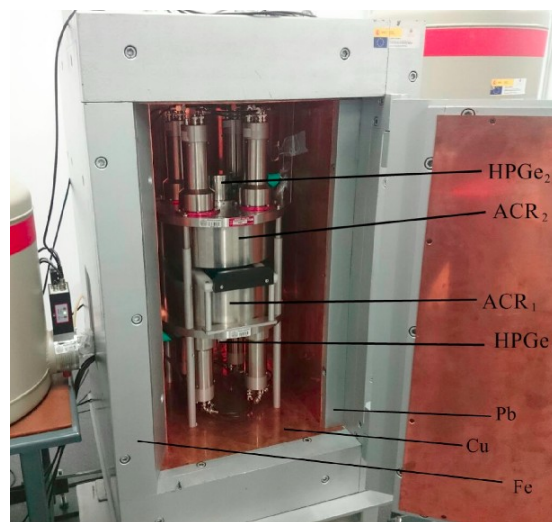


Figura 1: Blindaje pasivo de Mazinger.

II.1.2 Blindaje activo

Mazinger cuenta con dos elementos de blindaje activo.

Cada detector BEGe cuenta con un anillo de cristal centelleador de NaI(Tl) de 28 cm de diámetro que lo rodea sin cubrir la ventana del detector. Cada uno de estos anillos posee cuatro fotomultiplicadores acoplados con grasa óptica que comienzan la cadena electrónica para el posterior tratamiento de la señal. Operan en anticoincidencias, es decir, eliminan del contaje aquellos eventos que tengan lugar en un anillo y un detector dentro de una misma ventana de tiempo y también los que tengan lugar en ambos anillos en dicha ventana. De esta forma disminuyen los eventos registrados por efecto Compton, así como emisiones en cascada y medidas en coincidencias. En la figura 2 puede verse la representación de un anillo AC con los 4 fotomultiplicadores acoplados y la ventana del detector.

El siguiente elemento de blindaje activo es el veto antimuones. Se trata de un plástico centelleador tipo EJ200 de 1 m² de superficie y 5 cm de grosor, recubierto con material reflectante y un fotomultiplicador acoplado con grasa óptica, puede verse en la figura 3. Se coloca sobre la parte superior del blindaje pasivo, de esta forma detecta la radiación producida por cosmogénesis. De igual forma que los anillos AC, opera en anticoincidencias con el resto de elementos del sistema. De esta manera, elimina del contaje los eventos que se produzcan en el plástico centelleador y seguidamente en el detector (o en algún otro elemento del sistema). Este centelleador detecta radiación cosmogénica, por lo que disminuye el fondo inducido por muones, ya sean eventos producidos por activación neutrónica o por *scattering* inelástico.

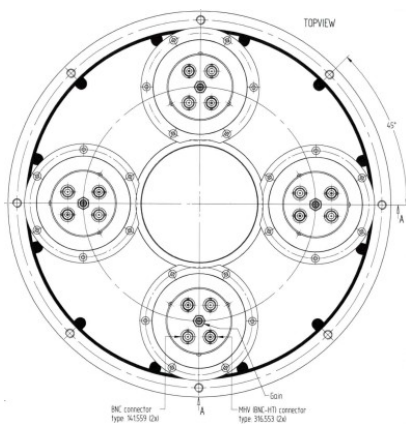


Figura 2: Anillo anti-Compton.

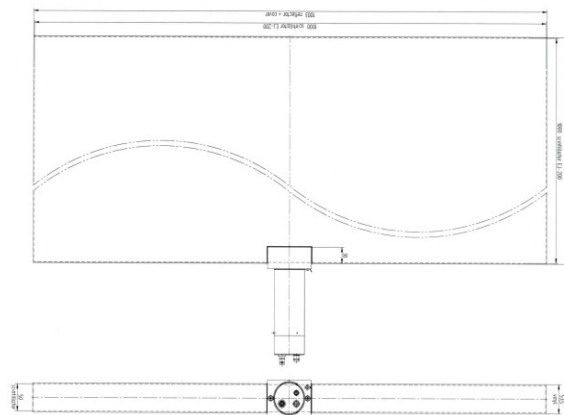


Figura 3: Veto antimuones en vista superior y frontal.

II.2 Método

Para proceder con el estudio de la contribución de cada uno de estos elementos del blindaje a la reducción del fondo, se realizan medidas con las diferentes combinaciones. En primer lugar, tomaremos el espectro del fondo medido en el antiguo emplazamiento (en la superficie), sólo con el efecto del blindaje pasivo, al cual denotaremos con "S". Seguidamente, el espectro medido con el

espectrómetro ubicado en el laboratorio a 12 m de profundidad, únicamente con los efectos del blindaje pasivo, al cual etiquetamos con la letra "L". A continuación, realizamos la medida en el nuevo emplazamiento añadiendo el efecto de los anillos AC, a ésta la etiquetaremos con "L+AC". Finalmente, añadimos también el efecto del veto antimuones para tomar la última medida, a la que etiquetamos como "L+AC+V". De esta forma obtenemos el espectro de fondo con la contribución de todo el conjunto de blindajes activos y pasivos.

Con el fin de determinar cuantitativamente la contribución de cada elemento a la disminución del fondo, llevamos a cabo un conteo de los eventos registrados en los detectores por unidad de tiempo en todo el rango de energías de interés para la detección de los radionucleidos ambientales. Asimismo, realizamos el conteo específico para las principales emisiones de dichos radionucleidos.

III. Resultados

En la figura 4 podemos ver una comparativa de los cuatro espectros de fondo medidos con las configuraciones detalladas anteriormente.

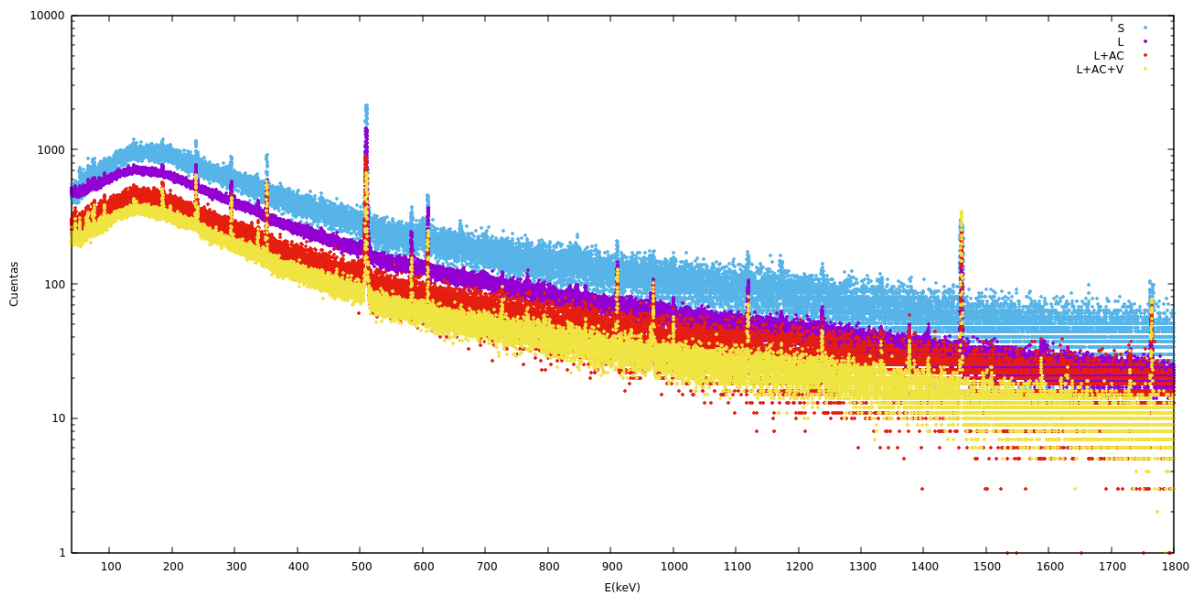


Figura 4: Espectros de fondo medidos con diferentes configuraciones de blindaje en el rango de energía de interés.

En un primer estudio cualitativo de los diferentes espectros podemos ver fácilmente que la configuración con la que se registra un mayor número de eventos es la que corresponde a la medida en superficie y, como cabía esperar, la mayor reducción del fondo se obtiene midiendo en el laboratorio con la contribución de todos los blindajes activos.

En el espectro medido con AC, en relación al medido en el laboratorio puede apreciarse una reducción del continuo a medias y, especialmente, a bajas energías. Esto se debe a que una gran parte de la contribución del efecto Compton al fondo es provocada por las emisiones del ^{40}K , el cual es un radionucleido natural muy abundante y cuya emisión γ es a una energía de 1460,822 keV.

Tras la implementación del veto anti muones podemos ver que se reduce la totalidad del continuo.

III.1 Análisis del fondo total

Para un estudio cuantitativo del fondo se realiza, para cada una de las configuraciones de medida, un conteo del número total de eventos registrados por Mazinger por unidad de tiempo y por unidad de masa de Ge, ya que el fondo en el detector es proporcional a la cantidad de germanio que éste contenga. En la tabla 1 podemos ver dicho conteo para todo el rango de energías de interés, así como para el rango de bajas, medias y altas energías dentro del mismo. En la tabla 2 se puede ver la reducción de fondo conseguida con el efecto de cada elemento del blindaje, en términos relativos.

E (keV)	$n_S(\text{cps/kg Ge})$	$n_L(\text{cps/kg Ge})$	$n_{L+AC}(\text{cps/kg Ge})$	$n_{L+AC+V}(\text{cps/kg Ge})$
40 - 1800	1,45808	1,32313	0,82142	0,48526
40 - 300	0,69186	0,68155	0,43113	0,25055
300 - 1000	0,58773	0,49871	0,30471	0,17389
1000 - 1800	0,17849	0,13257	0,08558	0,04896

Tabla 1: Número total de eventos registrados por los detectores HPGe por unidad de tiempo y de masa de Ge para cada combinación de elementos del blindaje.

E (keV)	$\Delta_{S \rightarrow L}(\%)$	$\Delta_{L \rightarrow L+AC}(\%)$	$\Delta_{L+AC \rightarrow L+AC+V}(\%)$	$\Delta_{S \rightarrow L+AC+V}(\%)$
40 - 1800	9,96	37,43	40,92	66,72
40 - 300	1,49	36,74	41,89	63,79
300 - 1000	15,15	38,90	42,93	70,41
1000 - 1800	25,73	35,44	42,79	72,57

Tabla 2: Variación relativa de la disminución del fondo por cada elemento y en total.

II.2 Análisis del fondo para diferentes rangos de energías

En las figuras 5, 6 y 7, podemos ver, la comparación de los espectros de fondo para los rangos de bajas, medias y altas energías, respectivamente.

Para la zona de bajas energías puede apreciarse que, en términos totales, la mayor reducción conseguida se produce tras la implementación de los anillos AC, esto es debido a la gran contribución que tiene el efecto Compton en el

fondo continuo de los espectros. Para energías medias este efecto aún es significativo, ya que la mayor parte del efecto Compton se debe a la emisión del ^{40}K a 1460,822 keV. Puede verse cómo, a medida que el fondo se reduce, los picos pueden identificarse que mayor resolución. En el rango de altas energías esta reducción es menor aunque, al igual que en el resto de intervalos, se obtiene una reducción significativa de la radiación cosmogénica, tanto en el continuo como en los picos, lo que ayuda a que éstos se identifiquen con mayor resolución y mejor estadística, es decir, disminuya la incertidumbre en la medida.

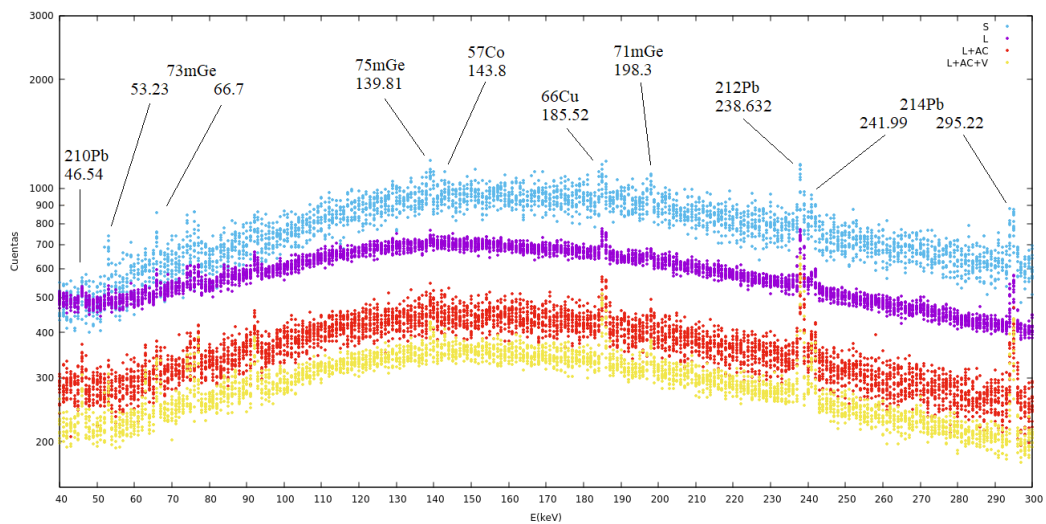


Figura 5: Comparación diferentes espectros de fondo a bajas energías.

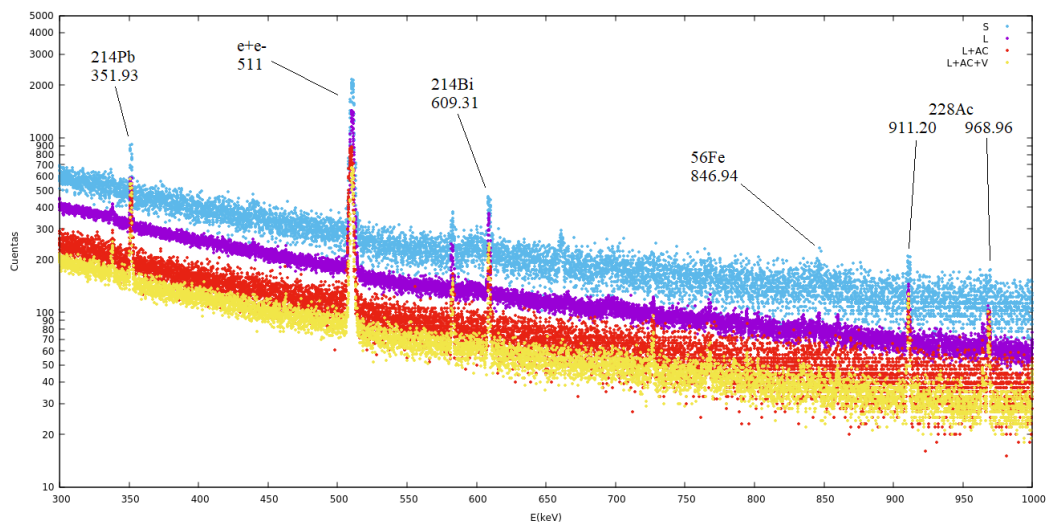


Figura 6: Comparación diferentes espectros de fondo a energías medias.

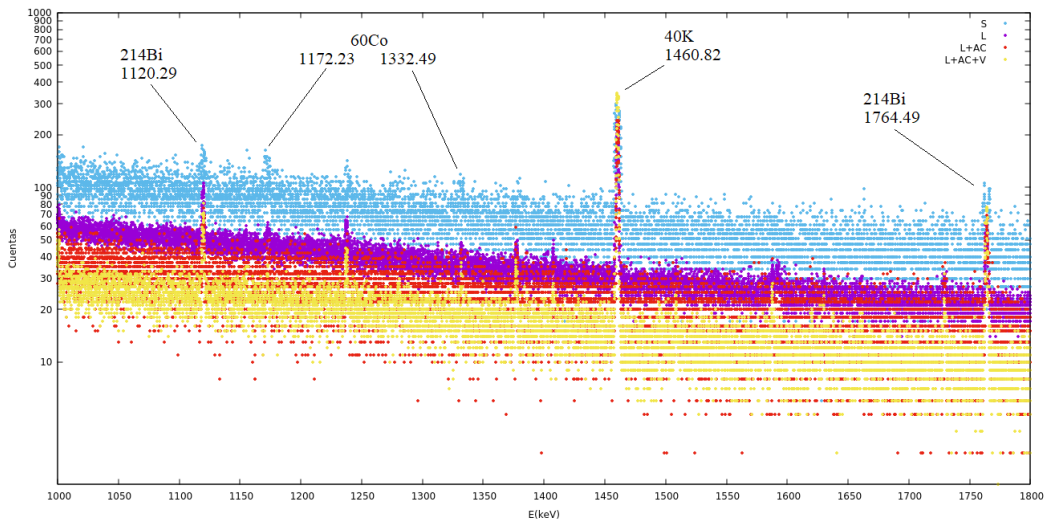


Figura 7: Comparación diferentes espectros de fondo a altas energías.

II.3 Ritmo de conteo de las principales emisiones de los radionucleidos naturales en el control de la radiactividad ambiental

En la tabla 3 se muestra el ritmo de conteo de las principales emisiones de algunos de los radionucleidos de interés en el control de calidad de la radiactividad ambiental.

Puede apreciarse que el conteo estadístico mejora añadiendo los efectos de los diferentes blindajes. Debido a la reducción del fondo la incertidumbre en el conteo disminuye significativamente, ésto nos permite una detección más precisa de los radionucleidos, así como obtener límites de detección inferiores.

Origen	E (keV)	$n_s(\text{cps} \cdot 10^{-6} / \text{kg Ge})$	$n_L(\text{cps} \cdot 10^{-6} / \text{kg Ge})$	$n_{L+AC}(\text{cps} \cdot 10^{-6} / \text{kg Ge})$	$n_{L+AC+V}(\text{cps} \cdot 10^{-6} / \text{kg Ge})$
^{210}Pb	46,539	-	210(21)	253(35)	224(15)
^{212}Pb	238,632	1276(153)	1240(24)	1305(45)	1305(21)
^{214}Pb	351,932	1897(140)	1631(21)	1733(42)	1670(21)
	295,224	1018(105)	919(21)	998(41)	855(18)
	241,997	585(222)	392(23)	401(46)	371(20)
^{214}Bi	609,312	1719(114)	1637(16)	976(30)	925(15)
	1120,290	480(73)	413(10)	220(18)	264(9)
	1764,490	436(66)	449(9)	422(18)	423(9)
^{228}Ac	911,196	416(73)	519(12)	448(21)	480(11)
	968,960	236(73)	315(10)	267(18)	285(9)
^{40}K	1460,822	2544(110)	1997(16)	1960(33)	2057(19)

Tabla 3: Ritmo de conteo de los principales radionucleidos de interés en los programas de control de radiactividad ambiental, calculados por kg de Ge, en los espectros de fondo correspondientes a las medidas con la implementación de cada elemento del blindaje.

La adición de los anillos AC también produce una reducción considerable en el registro de eventos en las emisiones que se producen en cascada, como es el caso de la emisión a 609,312 keV del ^{214}Bi . Esto es debido a que operan en anticoincidencias para reducir los eventos registrados por efecto Compton.

En la tabla 4 se puede ver el registro análogo al de la tabla 3 pero para las emisiones de los radionucleidos producidos en nuestro sistema por la radiación cosmogénica. Puede apreciarse una reducción muy abrupta al emplazar el espectrómetro en profundidad. De igual forma, disminuye la incertidumbre en las medidas con cada blindaje.

Origen	E (keV)	$n_s(\text{cps}\cdot 10^{-6}/\text{kg Ge})$	$n_l(\text{cps}\cdot 10^{-6}/\text{kg Ge})$	$n_{L+AC}(\text{cps}\cdot 10^{-6}/\text{kg Ge})$	$n_{L+AC+V}(\text{cps}\cdot 10^{-6}/\text{kg Ge})$
^{73m}Ge	53,23	512(115)	98(18)	-	220(14)
	66,7	320(109)	257(9)	222(34)	270(15)
^{75m}Ge	139,81	640(178)	207(28)	245(48)	209(133)
^{57}Co	143,8	-	80(22)	-	72(15)
^{66}Cu	185,82	814(187)	583(25)	725(545)	627(104)
^{71m}Ge	198,3	728(188)	277(26)	218(41)	179(17)
^{56}Fe	846,94	360(74)	125(10)	-	28(7)
^{60}Co	1172,228	332(68)	80(8)	29(12)	44(6)
	1332,492	199(55)	76(7)	32(14)	35(5)
e^+e^-	511	19108(304)	15918(44)	11145(82)	5231(32)

Tabla 4: Ritmo de conteo de los diferentes radionucleidos cosmogénicos, calculados por kg de Ge, en los diferentes espectros de fondo correspondientes a las medidas con la implementación de cada elemento del blindaje.

IV. Conclusiones y líneas futuras

En conclusión, se ha demostrado, tanto cualitativa como cuantitativamente, que gracias a la reducción del fondo de radiación electromagnética mediante la espectrometría γ pueden detectarse los emisores contenidos en una fuente con una menor incertidumbre, lo cual reduce la actividad mínima detectable (AMD). Esta reducción se consigue mediante la implementación de blindajes pasivos y activos en el sistema de detección. Gracias a los anillos AC, se consigue una reducción más abrupta para energías bajas, en términos totales. Mientras que gracias a la disminución de radiación cosmogénica producida por el veto anti-muones se consigue una reducción más moderada en todo el espectro.

Para continuar con una mayor reducción de fondo en los detectores, se puede proseguir añadiendo nuevos vetos anti-muones en las paredes del blindaje y de esta forma disminuir el fondo inducido por muones. También utilizando moderadores de neutrones, como puede ser el polietileno borado o el ácido bórico [2].

V. Referencias

- [1] B. Quintana y col. (Mazinger, a γ -ray spectrometry system of high efficiency and very low background for palaeoclimate applications). En: Applied Radiation and Isotopes 126 (2017), págs. 116-120.
- [2] Gerd Heusser y col. (GIOVE: a new detector setup for high sensitivity germanium spectroscopy at shallow depth). En: The European Physical Journal C 75.11 (2015), págs. 1-16.

5. MARINA SÁEZ



Alternativas para la determinación rápida de isótopos de plutonio en filtros de aerosoles y vegetación

Marina Sáez Muñoz ⁽¹⁾

(1) *Laboratorio de Radiactividad Ambiental. Grupo de Medioambiente y Seguridad Industrial (MEDASEGI). Universitat Politècnica de València*

Resumen – El Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universitat Politècnica de València (LRA-UPV) está trabajando en el desarrollo de procedimientos rápidos para la vigilancia radiológica ambiental en emergencias. En concreto, en este trabajo se presentan diferentes alternativas para la determinación rápida de plutonio en matrices ambientales como filtros de aerosoles y vegetación. Se han valorado procedimientos de calcinación rápida de la muestra, la digestión total con microondas, la coprecipitación con oxalatos de calcio o hidróxidos de hierro, la separación con resinas de extracción cromatográfica comerciales o resinas de centelleo plástico (PSresins), y la medida por espectrometría alfa (con preparación previa de la fuente por microprecipitación) o medida por centelleo líquido. Para evaluar las diferentes alternativas se han estudiado los rendimientos químicos de separación y los tiempos de determinación alcanzados con cada técnica.

Palabras clave: plutonio, emergencias, filtros aerosoles, vegetación, rápido, PSresin.

I. Introducción

El Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universitat Politècnica de València (LRA-UPV) está desarrollando metodologías rápidas para la determinación de diferentes isótopos en matrices ambientales en situaciones de emergencia nuclear o radiológica. En concreto, está trabajando en la puesta a punto de procedimientos rápidos para la determinación de isótopos de plutonio en filtros de aerosoles y vegetación. Por un lado, empleando técnicas convencionales para la implementación del Plan de Vigilancia Radiológica Ambiental en Emergencias de la Comunitat Valenciana, gracias a un convenio con la Agencia Valenciana de Seguridad y Respuesta a Emergencias. Y, por otro lado, con el empleo de técnicas innovadoras como las resinas de centelleo plástico (PSresin) en colaboración con la Universitat de Barcelona y el Consejo de Seguridad Nuclear, dentro del Convenio “Desarrollo de procedimientos rápidos para la vigilancia radiológica ambiental en emergencias con centelleadores plásticos”.

En el caso de las PSresin, hasta el momento ambos grupos habían colaborado en el desarrollo de procedimientos rápidos para la medida de ⁸⁹Sr y ⁹⁰Sr en diferentes



muestras ambientales como leche, filtros de aerosoles y vegetación [1, 2]. Dichos radionucleidos, al ser emisores beta puros, requieren una separación radioquímica previa a la medida, al igual que los emisores alfa puros. Estas resinas permiten unificar la etapa de separación química y la etapa de preparación de la muestra para la medida, ya que ésta se puede realizar en el mismo cartucho en el que se ha producido la separación. Las principales ventajas son la reducción en el tiempo de análisis y reactivos, y la mayor simplicidad del procedimiento.

Este trabajo se centra en el estudio de alternativas para la determinación rápida de isótopos de plutonio en filtros de aerosoles y vegetación. Los principales isótopos de plutonio, $^{239/240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu , son emisores alfa con largos periodos de semidesintegración, que pueden aparecer en situaciones de emergencia radiológica debido a accidentes nucleares o radiológicos o ataques terroristas con el empleo de bombas sucias. Por lo tanto, se requiere su rápida determinación en matrices ambientales para asegurar la protección de la población y el medioambiente. En este caso, la Universitat de Barcelona ha desarrollado unas PSresins específicas para la retención de plutonio y el LRA-UPV ha puesto a punto las etapas de pretratamiento de dichas muestras para su correcta separación. El procedimiento completo se ha puesto en común por ambos grupos de investigación.

Los resultados obtenidos con ambas alternativas (resinas de extracción cromatográfica y resinas centelleadoras plásticas) se presentan a continuación.

II. Metodología

Los procedimientos desarrollados se basan en una calcinación rápida de las muestras para eliminar la materia orgánica, una digestión total con microondas para disolver las cenizas obtenidas y una coprecipitación de los actínidos en forma de hidróxidos de hierro. A continuación se han valorado dos alternativas para aislar los isótopos de interés: las resinas de extracción cromatográfica comerciales UTEVA o TEVA (de Triskem) y las resinas de centelleo plástico PSresin (desarrolladas por la Universitat de Barcelona). Estas últimas presentan la ventaja de que permiten unificar la separación selectiva del radionucleido y la preparación de la muestra para la medida por centelleo en una sola etapa, reduciendo así el tiempo y la complejidad del procedimiento. En el caso de la separación con las resinas UTEVA o TEVA, posteriormente se prepara la fuente por microprecipitación y se mide por espectrometría alfa. En el caso de las PSresin, se lleva a cabo la medida directa por centelleo en Quantulus 1220.

Los procedimientos se basan en el pretratamiento de la muestra para su disolución y preconcentración según el tipo de matriz; una separación con resinas de extracción cromatográfica o resinas centelleadoras plásticas PS resin (producidas por la Universitat de Barcelona) para la separación de los isótopos de plutonio del resto de interferentes; y la medida por espectrometría alfa o centelleo en el equipo



de ultrabajo fondo Quantulus 1220, respectivamente. Finalmente, se calcula la actividad total de isótopos de plutonio presentes en la muestra.

Inicialmente se probaron las etapas de pretratamiento optimizadas en la determinación de ^{89}Sr y ^{90}Sr en filtros de aerosoles y vegetación. En el caso de los filtros de partículas, éste consiste en una calcinación rápida (30 min., 450°C) para destruir el filtro de celulosa y la posible materia orgánica presente en el residuo. A continuación, las cenizas se digieren completamente en un equipo microondas con una mezcla de ácidos ($\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$). Tras evaporar a sequedad para eliminar el HF, el residuo se disuelve en HNO_3 diluido y se lleva a cabo la concentración de los actínidos mediante la precipitación de oxalatos y disolución en el medio adecuado para pasar por la resina. Para el tratamiento de la vegetación se siguen unas etapas similares, siendo en este caso crítica la etapa de calcinación. En los procedimientos rutinarios se llevan a cabo ciclos de calcinación de 24-48 h; sin embargo, en situaciones de emergencia donde la respuesta debe ser rápida no son viables. En este caso se ha seleccionado la calcinación de 5 g de muestra fresca en cada crisol de 250 mL (10 gramos en total) con dos rampas de temperatura (250 °C y 600 °C) y una duración total de 2,5 h. Como en el caso de los filtros, el residuo se digiere en un equipo microondas y posteriormente se lleva a cabo una concentración en forma de oxalatos. Como alternativa a la separación con oxalatos también se llevó a cabo la coprecipitación con hidróxidos de hierro dado sus buenos rendimientos químicos en la separación de actínidos.

Para la etapa posterior de separación química, se probaron diferentes alternativas de separación. Por un lado, se hicieron pruebas con las resinas de extracción cromatográfica comerciales UTEVA, ya que el laboratorio disponía de un método optimizado para la separación de plutonio en otras matrices [3]; y TEVA, ya que presenta el mismo compuesto extractante que la PSresin desarrollada para plutonio [4]. Por otro lado, se aplicó el pretratamiento anterior a la separación con PSresins, reduciendo de esta forma el tiempo de determinación, de 1,25 horas con la resina TEVA a 30 minutos aproximadamente con PSresin.

En relación a la medida, en el caso de las separaciones con UTEVA y TEVA se llevó a cabo por espectrometría alfa, siendo necesaria una etapa previa de preparación de la fuente por microprecipitación (con una duración aproximada de 1 hora). Sin embargo, en el caso de la PSresin se introdujo el cartucho en un vial de 20 mL de centelleo y se midió directamente en el equipo Quantulus 1220 entre 1 y 3 horas dependiendo de la actividad de la muestra.

Las muestras fueron marcadas con ^{242}Pu ó ^{238}Pu para determinar el rendimiento químico de la separación. En el caso de la medida con PSresins se lleva a cabo la cuantificación del rendimiento total, que es combinación del rendimiento químico y la eficiencia de detección.



III. Resultados

En la Tabla 1 se recoge un resumen de las diferentes pruebas realizadas y las matrices analizadas en cada caso para la selección del procedimiento de pretratamiento más óptimo. También se incluyen los rangos de rendimientos químicos obtenidos en cada tipo de matriz y la desviación estándar relativa (RSD) entre las réplicas realizadas. Como se puede observar, el pretratamiento de coprecipitación de plutonio con oxalatos ofrece rendimientos químicos inferiores a la coprecipitación con hidróxidos de hierro. Además, la variabilidad entre ellos es también superior. En el caso de la coprecipitación con hidróxidos, los rendimientos químicos oscilan en la mayor parte de los casos entre el 90-95%, lo que garantiza la separación completa de plutonio en todas las matrices estudiadas, tanto de vegetación como de filtros de aerosoles. Por tanto, se optó por el pretratamiento con hidróxidos de hierro para el procedimiento empleando PSresins.

Tabla 1. Resumen de los ensayos realizados para la selección del pretratamiento de Pu en filtros de aerosoles y vegetación

Pretratamiento	Separación	Matriz	Rango RQ (%)
Coprecip. oxalatos	UTEVA	Pino (x3)	18 – 67 (RSD: 20%)
		Césped (x3)	25 – 46 (RSD: 11%)
Coprecip. oxalatos	TEVA	Césped (x3)	39 – 65 (RSD: 8%)
Coprecip. hidróxidos de Fe	TEVA	Césped (x3)	89 – 100 (RSD: 4%)
		Romero (x3)	85 – 90 (RSD: 4%)
		Filtros celulosa (x3)	75 – 96 (RSD: 11%)
		Filtros fibra de vidrio (x3)	65 – 99 (RSD: 22%)

Una vez seleccionado el método de pretratamiento más adecuado para la separación de plutonio (coprecipitación con hidróxidos de hierro) se llevaron a cabo diferentes pruebas sustituyendo la resina comercial TEVA por la PSresin desarrollada por la Universitat de Barcelona. En este caso se realizaron los ensayos recogidos en la Tabla 2, incluyendo una muestra de césped marcada una actividad aproximada de 7 Bq/kg.

Tabla 2. Resumen de los ensayos realizados para la determinación de plutonio con PSresin.

Matriz	Tiempo medida (h)	Rango Rendimiento Total (%)	Desviación (%)
Ciprés (x3 +blanco)	1	76 - 94	9
Césped (x3 +blanco)	1	89 - 90	1
Césped (x3 +blanco) 7 Bq/kg	3	94 - 100	2
Filtros fibra de vidrio (x3)	1	83 - 85	2



Como puede observarse, los rendimientos totales obtenidos para las diferentes matrices son en la mayoría de los casos superiores al 80%. Además, la eficiencia de la medida de plutonio en PSresins presenta un valor medio del 92 (RSD: 2%) midiendo en Quantulus 1220, por lo que los rendimientos químicos estimados se sitúan en torno al 90%.

IV. Conclusiones

El Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universitat Politècnica de València ha puesto a punto varias alternativas para la determinación rápida de isótopos de plutonio en muestras de filtros de aerosoles y vegetación. El procedimiento ha sido probado en muestras marcadas de filtros de aerosoles de celulosa y fibra de vidrio, y muestras de vegetación como césped y ciprés.

En el caso del procedimiento basado en resinas de extracción cromatográfica (TEVA) los rendimientos químicos fueron superiores al 85% en la mayoría de los casos. En cuanto al uso de las PSresin se obtuvieron rendimientos totales superiores al 80%, aunque se continúa trabajando en la valoración del rendimiento químico de la separación.

En relación a los tiempos de determinación, el procedimiento con la resina TEVA tiene una duración aproximada de 8 y 12 horas para los filtros de partículas y la vegetación, respectivamente. Sin embargo, empleando PSresin se consigue reducir el tiempo total hasta las 6 y 10 horas, respectivamente. El tiempo de medida se ajusta en función de la actividad que se observe en la muestra. Por tanto, ambos métodos pueden ser aplicados en situaciones de emergencia.

Como trabajo futuro se plantea validar los métodos desarrollados con muestras de referencia o intercomparación.

V. Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) por la financiación a través del proyecto I+D “Desarrollo de procedimientos rápidos para la vigilancia radiológica ambiental en emergencias con centelleadores plásticos” publicado en BOE-A-2020-14541. También a la Agencia Valenciana de Seguridad y Respuesta a las Emergencias de la Generalitat Valenciana por la financiación a través del convenio de colaboración con la Universitat Politècnica de València sobre “Vigilancia Radiológica en Emergencias”. Por último, a la Agencia Estatal de Investigación por la financiación a través de la “Ayuda para Personal Técnico de Apoyo a la I+D+i”, con código PTA2018-016525-I.



VI. Referencias

- [1] Sáez Muñoz, M., Bagán, H., Tarancón, A., García, J.F., Ortiz, J., Martorell, S. (2018). Rapid method for radiostrontium determination in milk in emergency situations using PS resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 315, 543–555.
- [2] Sáez Muñoz, M., Bagán, H., Tarancón, A., García, J.F., Ortiz, J., S. Carlos, Martorell, S. (2019). Rapid methods for radiostrontium determination in aerosol filters and vegetation in emergency situations using PS resin, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 322,1397–1408.
- [3] Sáez Muñoz, M., Ortiz, J., Martorell, S., Gómez-Arozamena, J., Cearreta, A. (2020). Sequential determination of uranium and plutonium in soil and sediment samples by borate salts fusion, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 323, 1167–1177.
- [4] Sherrod, L. M., Culligan, B.K., Hutchison, J.B. Utsey, R.C., McAlister, D.R., (2014). Rapid determination of actinides in seawater, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 300, 1175-1189

6. JOSÉ LUIS GARCÍA

Caracterización de la respuesta de dos detectores de centelleo líquido en diferentes condiciones de medida para ^{55}Fe y ^{63}Ni

José Luis García León ^{(1), (2)}

(1) Departamento de Física Aplicada II, ETS Arquitectura, Universidad de Sevilla

(2) Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Facultad de Física, Universidad de Sevilla

En este trabajo se han optimizado y calibrado en eficiencia los espectrómetros de centelleo líquido Quantulus 1220 y Quantulus GCT 6220 en diferentes condiciones de medida. Los parámetros empleados para evaluar la optimización han sido la eficiencia y la actividad mínima detectable (AMD)

Esto se ha llevado a cabo calculando los dos parámetros en base a resultados de medidas de muestras patrón y fondo, lo cual ha permitido reducir la AMD desde 300mBq hasta 35mBq para el ^{55}Fe y desde 491mBq hasta 18mBq en el caso del ^{63}Ni .

Palabras clave: Centelleo líquido, desmantelamiento, ^{55}Fe , ^{63}Ni

I. Introducción

El desmantelamiento de instalaciones nucleares introduce la necesidad de determinar concentraciones de actividad de radionucleidos que no habían sido de interés durante la etapa de operación [1]. Entre ellos están el ^{55}Fe y el ^{63}Ni [2], ambos producidos mediante captura neutrónica, que aparecen en los materiales de construcción de reactores debido a su exposición prolongada a los flujos de neutrones típicos de la instalación [3].

El ^{55}Fe y el ^{63}Ni decaen mediante captura electrónica y emisión beta de baja energía respectivamente, lo que hace que la técnica radiométrica de referencia para su determinación sea la espectrometría de centelleo líquido [4], [5]. Esta técnica, además de ser compatible con la detección de electrones de muy baja energía, presenta una eficiencia alta y un fondo bajo, de manera que es compatible con medidas de baja actividad.

II. Desarrollo experimental

Para llevar a cabo la optimización, se estudiaron diferentes condiciones de medida. Las diferentes combinaciones contemplan el uso de los dos espectrómetros mencionados previamente, los líquidos de centelleo PerkinElmer Optiphase HiSafe 3 y Meridian ProSafe HC+ y viales de polietileno y vidrio. Las muestras trazadas con ^{55}Fe fueron disueltas en H_3PO_4 y las de ^{63}Ni en HNO_3 para reproducir el medio ácido en el que se encuentran las muestras problema. Se introdujo extinción para llevar a cabo la calibración en eficiencia mediante la adición de Na_2CrO_4 para el caso de extinción por color y de CCl_4 para la extinción química. Cada combinación de materiales de medida da lugar a entre cinco y diez viales con diferentes grados de extinción, de manera que se traza la curva de eficiencia en función de la extinción para todo el rango de interés.

En cuanto a la cuantificación de la extinción, ambos equipos la llevan a cabo mediante el uso de una fuente gamma externa. El sistema Quantulus 1220 emplea una fuente de ^{152}Eu para determinar su parámetro SQP(E), mientras que el Quantulus GCT 6220 dispone de una de ^{133}Ba para determinar el tSIE. Ambos parámetros crecen al disminuir la extinción.

La preparación de muestras consistió en introducir la disolución patrón junto al disolvente en un vial, seguido del agente extintor y de 17,5ml de líquido de centelleo para completar los 20ml de capacidad que tiene un vial. Una vez preparado se mide en los dos espectrómetros durante 30 minutos en cada uno tras 24h de espera para eliminar la fosforescencia tanto para viales con muestra patrón como para viales blanco que sirvieron para cuantificar el fondo.

En base a los resultados de la medida de patrones se determinó la eficiencia. Con esto último y los resultados de medidas de fondo se obtuvo la actividad mínima detectable para cada muestra de manera individual.

III. Resultados

La Figura 1 muestra un ejemplo del efecto de la extinción observado sobre el espectro de medida, que consiste en una disminución del número de cuentas y un desplazamiento generalizado del espectro hacia canales inferiores. Ambos fenómenos están relacionados con la disminución de la intensidad del destello de luz emitido por el centelleador.

La comparación entre los dos espectrómetros resulta particularmente interesante debido a que tienen sistemas de reducción de fondo muy diferentes: El Quantulus 1220 se basa en un blindaje pasivo grueso de plomo, cobre y cadmio, además de un par de detectores de guarda. Mientras tanto, el Quantulus GCT 6220 lleva a cabo la reducción de fondo mediante software con un sistema de compensación de guarda y presenta un blindaje mucho más delgado, además de no tener sistema de guarda. El sistema de compensación de guarda ha probado funcionar de manera satisfactoria y ser aplicable para medidas de bajo nivel.

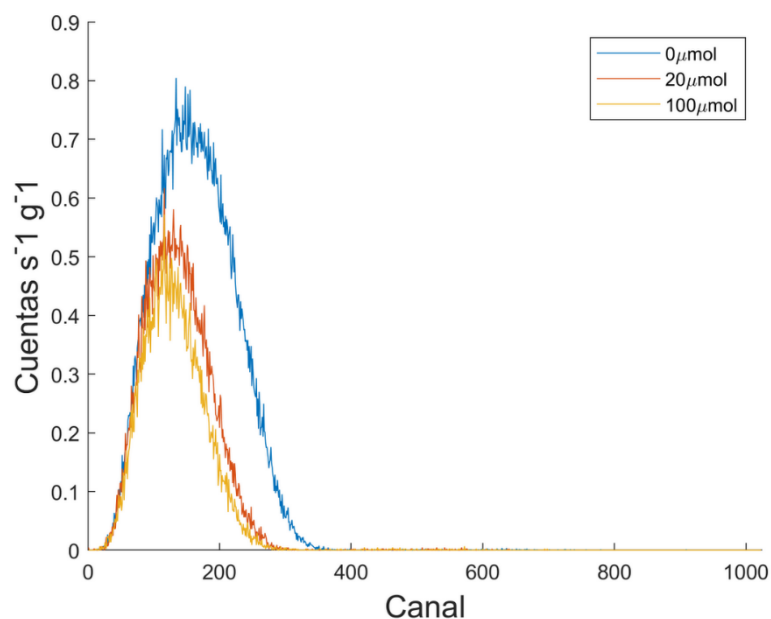


Figura 1: Varios espectros de medida de ^{63}Ni en el espectrómetro Quantulus 1220 para diferentes cantidades de extintor por color

Mediante calibraciones en eficiencia, se puede comparar la respuesta en función de los materiales utilizados. La Tabla 1 muestra los intervalos de eficiencia obtenidos para cada radionucleido en cada uno de los espectrómetros. Se observa que el Quantulus GCT 6220 presenta una eficiencia ligeramente mayor, lo cual se podría justificar sabiendo que emplea tubos fotomultiplicadores nuevos, mientras que los tubos fotomultiplicadores del Quantulus 1220 son antiguos [6].

Espectrómetro	Radionucleido	Min	Max
Quantulus 1220	^{55}Fe	12%	22%
	^{63}Ni	43%	55%
Quantulus GCT 6220	^{55}Fe	17%	27%
	^{63}Ni	50%	65%

Tabla 1: Rango de eficiencias obtenido para cada uno de los espectrómetros y radionucleidos estudiados

Para comparar la influencia de la elección del líquido de centelleo y el tipo de vial en términos de eficiencia, las Figuras 2 y 3 muestran calibraciones en eficiencia que permiten observar que el líquido de centelleo Meridian ProSafe HC+ aporta una mayor eficiencia de conteo, mientras que la elección de vial no resulta de tanta relevancia. Estos resultados son similares en ambos espectrómetros.

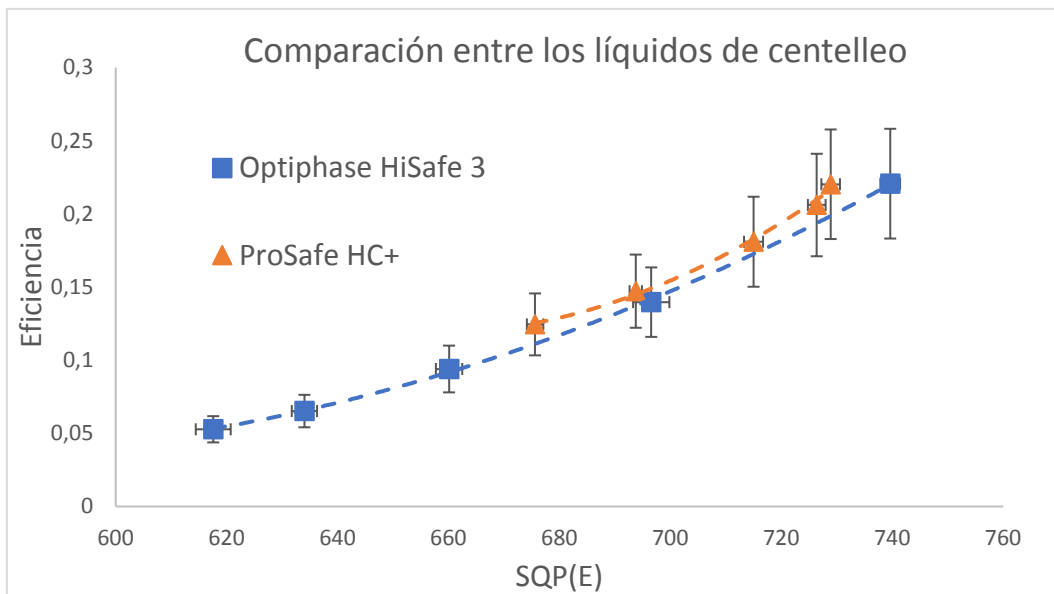


Figura 2: Comparación entre las eficiencias obtenidas para cada líquido centelleador en el equipo Quantulus 1220 para medidas de ^{55}Fe en vial de polietileno

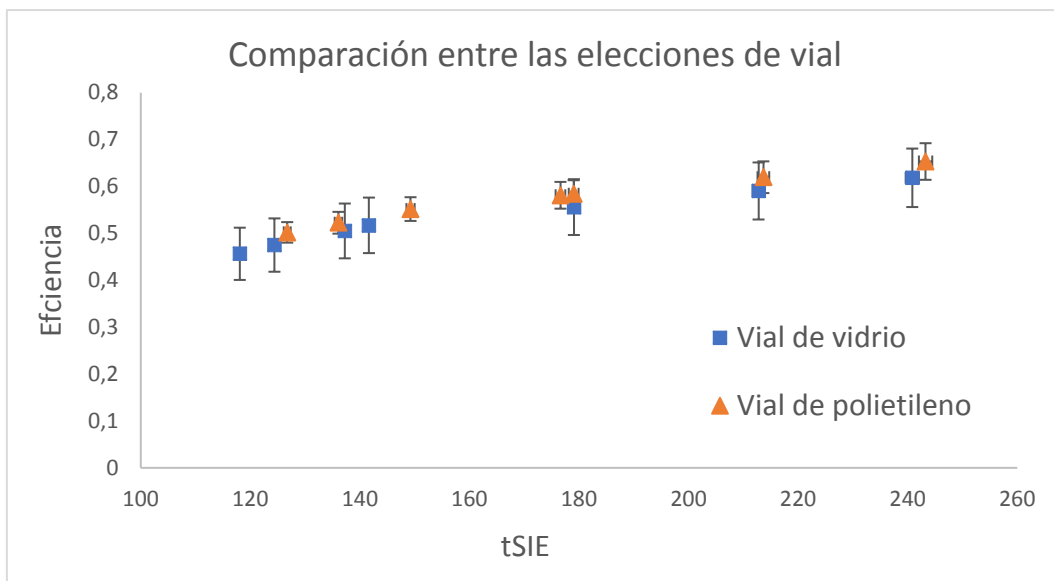


Figura 3: Comparación entre las eficiencias obtenidas para los dos tipos de vial disponibles en medidas de ^{63}Ni en centelleador ProSafe HC+

La similitud entre las respuestas de ambos tipos de vial se mantiene de manera consistente en las demás medidas, mientras que la mejora observada al utilizar el cóctel ProSafe HC+ se acentúa en el caso de medidas de ^{55}Fe , lo cual es predecible debido a que es un líquido centelleador particularmente indicado para detección de emisiones radiactivas de muy baja energía.

En cuanto a la actividad mínima detectable, la cual ha sido determinada utilizando la ecuación (1), la influencia de la elección de vial es mayor. La Tabla 2 muestra un

resumen de las mejores AMD obtenidas para cada combinación de espectrómetro, radionucleido y tipo de vial.

$$AMD = \frac{3.29 \cdot \sqrt{\frac{cpm_{fon}}{t(min)} + \frac{cpm_{fon}}{t_{fon}(min)}} + 2.71 \cdot \left[\frac{1}{t(min)} + \frac{1}{t_{fon}(min)} \right]}{\epsilon \cdot 60} \quad (1)$$

Radionucleido	Vial	AMD ₁₂₂₀ (mBq/vial)	AMD ₆₂₂₀ (mBq/vial)
⁵⁵ Fe	Vidrio	288,6	74,5
	Polietileno	181,4	34,9
⁶³ Ni	Vidrio	84,9	23,7
	Polietileno	69,5	18,1

Tabla 2: Resumen de las AMD obtenidas para cada combinación de espectrómetro, radionucleido y tipo de vial

Se aprecia una mejora generalizada en el AMD al utilizar viales de polietileno en lugar de vidrio, lo cual se debe a la mayor presencia de ⁴⁰K en este último.

También aparece una mejora generalizada al utilizar el espectrómetro Quantulus GCT 6220 en términos de AMD. Entre los equipos utilizados, el Quantulus GCT 6220 presenta una mejor refrigeración, lo que podría explicar la presencia de un fondo mucho menor en los canales más bajos, los cuales son compartidos por el espectro del ⁵⁵Fe y el ruido electrónico.

IV. Conclusiones

En conclusión, se ha estudiado sistemáticamente la respuesta de dos espectrómetros de centelleo líquido, Quantulus 1220 y Quantulus GCT 6220, lo cual ha permitido llevar a cabo una optimización en términos de eficiencia y actividad mínima detectable. Además de esto, se han llevado a cabo las calibraciones en eficiencia necesarias para medir muestras problema.

Entre las conclusiones más específicas de este trabajo, se encuentra que el espectrómetro más moderno ha probado ser competitivo tanto en eficiencia como de AMD. El centelleador Meridian ProSafe HC+ aporta una mayor eficiencia en la medida y la elección de vial de polietileno produce que se observe un menor fondo, lo que los hace más apropiados para medidas de muestras de baja actividad.

V. Referencias

- [1] Evans, J. Catherine, E. L. Lepel, Roger W. Sanders, Connie L. Wilkerson, Wyatt B. Silker, C. W. Thomas, Keith H. Abel and D. R. Robertson. “Long-lived activation products in reactor materials.” (1984).
- [2] J. A. Corcho-Alvarado *et al.*, “Validation of a radiochemical method for the determination of ^{55}Fe and ^{63}Ni in water and steel samples from decommissioning activities,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 326, no. 1, pp. 455–463, Oct. 2020, doi: 10.1007/s10967-020-07297-0.
- [3] X. Hou, L. F. Østergaard, and S. P. Nielsen, “Determination of ^{63}Ni and ^{55}Fe in nuclear waste samples using radiochemical separation and liquid scintillation counting,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 535, no. 1–2, pp. 297–307, 2005, doi: 10.1016/j.aca.2004.12.022.
- [4] C. Gautier *et al.*, “Accurate measurement of ^{55}Fe in radioactive waste,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 326, no. 1, pp. 591–601, Oct. 2020, doi: 10.1007/s10967-020-07332-0.
- [5] C. Gautier, C. Colin, and C. Garcia, “A comparative study using liquid scintillation counting to determine ^{63}Ni in low and intermediate level radioactive waste,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 308, no. 1, pp. 261–270, Apr. 2016, doi: 10.1007/s10967-015-4301-4.
- [6] D. Faurescu, D. Bogdan, C. Varlam, and I. Faurescu, “Performance parameters of two Quantulus 1220 for low level tritium measurements,” *Progress of Cryogenics and Isotopes Separation*, vol. 20, no. 1, pp. 15–24, 2017.

7. ANTONIO JESÚS LÓPEZ

Caracterización de la radioactividad natural (^{210}Pb y ^{238}U) y artificial (^{236}U) en un testigo de sedimentos del Mar Negro.

Antonio Jesús López Fuentes^{1,2} (alopez14@us.es)

¹Departamento de Física Nuclear Aplicada II, E.T.S.A, Universidad de Sevilla, España

²Centro Nacional de Aceleradores (CNA), Sevilla, España

La bibliografía es escasa en cuanto a radionucleidos antropogénicos en el Mar Negro. En este trabajo se muestran los primeros resultados sobre ^{236}U en un testigo de sedimentos, acompañado de una caracterización de su edad mediante el modelo Constant Initial Concentration (CIC), utilizando ^{210}Pb . Los datos obtenidos serán analizados en el contexto de las fuentes de contaminación que han afectado al Mar Negro.

Palabras clave: AMS, Espectrometría gamma, ^{236}U , CIC, Mar Negro

I. Resumen

Los datos sobre contaminación debida a radionucleidos antropogénicos son escasos en la zona del Mar Negro contando con pocas publicaciones recientes que muestran perfiles de radionucleidos en sedimentos, esencialmente, de isótopos de ^{137}Cs , ^{241}Am , e isótopos de Pu, ^{238}Pu ($T_{1/2} = 87,7$ años), $^{240+239}\text{Pu}$ ($T_{1/2}^{239} = 24110$ años; $T_{1/2}^{240} = 6561$ años) mediante técnicas radiométricas [1, 2]. En este trabajo usaremos la técnica de Espectrometría de Masas con Acelerador (AMS) para obtener los primeros resultados relativos a ^{236}U ($T_{1/2} = 2,34 \cdot 10^7$ años) en sedimentos.

El ^{236}U proviene, principalmente, del ^{235}U a partir de captura neutrónica, y que constituye un radionucleido muy utilizado en combustible y armamento. La relación isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ depende de la composición del combustible, permitiéndonos identificar la fuente de contaminación

Las concentraciones de ^{236}U se obtendrán a partir de la relación isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, medida por AMS. En paralelo, se hace una datación del testigo aplicando el modelo CIC a partir de las medidas del pico de 46,5 keV correspondiente al ^{210}Pb mediante espectrometría gamma.

Se usará la técnica de ICP-MS\MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) para estimar la concentración de ^{238}U natural presente en las muestras procesadas para AMS, y poder así cuantificar las concentraciones de ^{236}U . Las concentraciones de ^{238}U , medidas por ICP-MS/MS, se comparan con las obtenidas a partir de las de su hijo, el ^{234}Th analizando el pico de 63,3 keV mediante espectrometría gamma, pues ambos radionucleidos se hallan en equilibrio secular. Éstas últimas representarán la cantidad total de ^{238}U presente en las muestras. Se observa un buen acuerdo entre ambas estimaciones.

II. Metodología

II.1. Muestreo

Un testigo, de longitud 5 cm, y dividido en diez muestras a intervalos de 0,5 cm fue recogido en 43°44'930"N, 31°02'405"E a 1499 m de profundidad en el Mar Negro por el Instituto nacional para la Física e Ingeniería Nuclear Horia Hulubei (Bucarest, Rumanía).

Distintas fuentes de contaminación han afectado al Mar Negro, siendo las principales el llamado fenómeno de global fallout debido a las pruebas nucleares atmosféricas llevadas a cabo en distintas zonas del mundo entre 1945 y 1980, y que tuvieron su auge a principios de los años 60. Por otro lado, tenemos el accidente ocurrido en la central de Chernóbil en 1986, que supuso una nueva aportación de radionucleidos a la zona del Mar Negro, no solo a través de aerosoles, sino también se tienen datos sobre contaminación que llega a través de los ríos Dniéper y Danubio [1]. Finalmente, destacar que hay diversas centrales de reprocesamiento que operan en torno a la costa del Mar Negro, de las que, hasta la fecha, no se tiene información sobre sus actividades [1, 2].

II.2. Preparación de muestras

En un primer experimento se determinaron las actividades de ^{210}Pb mediante espectrometría gamma. A continuación, se procedió a la extracción química del U para la medida de ^{236}U mediante AMS.

II.2.1. Preparación de muestras. Espectrometría gamma

Tras una molienda de las muestras, se envasan en placas Petri de distinta geometría, dependiendo de la masa que tuviésemos disponible en cada caso. Para el testigo analizado, se utilizaron dos tipos de geometría: P5mL y P33 (10 mL) (Figura 2). Posteriormente, las muestras ya envasadas se sellan con silicona y se les practica vacío para poder asegurar que se consigue el equilibrio secular. Un período de, aproximadamente, tres semanas será necesario esperar para alcanzar dicho equilibrio y comenzar las medidas. En la Figura 1 podemos ver un esquema de la cadena del ^{238}U , donde está

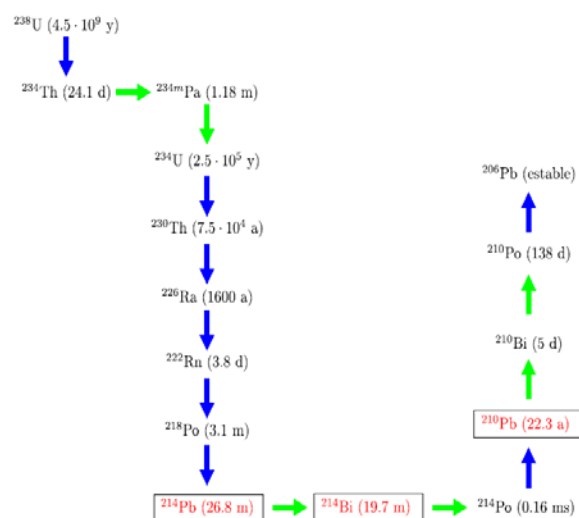


Figura 1: Esquema de desintegración de la cadena natural del ^{238}U

señalado en rojo los radionucleidos de interés que se medirán por espectrometría gamma. Tanto el ^{214}Pb , como el ^{214}Bi , ambos en equilibrio secular, nos darán la fracción de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ necesaria para hacer la datación [3].



Figura 2: Muestras preparadas para las medidas por espectrometría gamma

II.2.2. Preparación de muestras. Métodos radioquímicos para AMS

Tras las medidas por espectrometría gamma, procedemos a aplicar el método radioquímico descrito en [4], pero adaptado a sedimentos. Las muestras son depositadas en crisoles de cerámica para su calcinación en horno mufla a 600°C . A continuación, se procede con la digestión ácida de las muestras, a base de agua regia ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$ en proporción 3:1) en caliente, en una placa calefactora. Esto pondrá en disolución los radionucleidos, por lo que tras la digestión centrifugaremos y conservaremos el sobrenadante. El siguiente paso se corresponde con la preconcentración del U mediante co-precipitación con $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Figura 3).



Figura 3: Proceso de co-precipitación con hierro sobre las muestras

El precipitado se pone en disolución de HNO_3 3 M para la posterior separación del U mediante resinas de extracción cromatográfica. Usaremos una resina TEVA[®] y una UTEVA[®] en serie en una caja de vacío que permite el control del flujo de elución (Figura 4). La resina TEVA[®] separa el Pu; a partir de la UTEVA[®] obtendremos la fracción de U. La separación del Pu es esencial para una correcta determinación del ^{236}U por AMS, tal y como se justifica en [5].

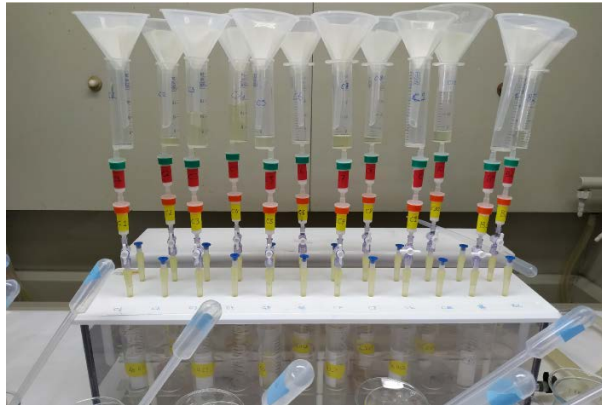


Figura 4: Extracción cromatográfica mediante resinas TEVA® y UTEVA®

Procedemos a co-precipitar el U con $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tras la adición de 1 mg de Fe como portador. El Fe se seca en una estufa, se oxida en horno mufla a 600°C , y se mezcla con 3 mg de Nb para su posterior prensado en cátodos de Al para su medida por AMS (Figura 5).

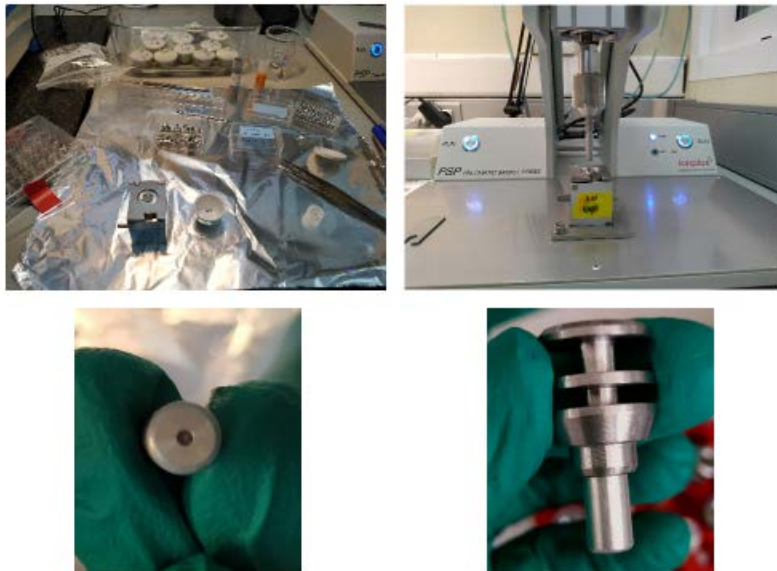


Figura 5: En la parte de arriba tenemos el set-up del prensado de las muestras, mientras que en la parte de abajo los cátodos listos para las medidas por AMS.

III. Metodología de medida y análisis de resultados

III.1. Espectrometría gamma

Las medidas por espectrometría gamma de las diez muestras se han hecho utilizando un detector de semiconductor de germanio hiperpuro (HPGe) de rango extendido (XtRa) y un 42,1% de eficiencia relativa, 1,95 keV de resolución para la emisión de 1332 keV del ^{60}Co y rodeado de un blindaje de Pb de 10 cm de espesor y localizado en la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla. El programa de análisis de espectros gamma utilizado ha sido Genie 2000.

En el análisis de los datos se han tenido en cuenta los siguientes pasos:

- Calibración en energía: Se ha obtenido una relación canal-energía que nos da información esencialmente cualitativa para poder identificar las emisiones que vemos en el espectro gamma con los radionucleidos.
- Calibración en eficiencia: Fundamental para poder llevar a cabo el cálculo de la concentración en actividad de los radionucleidos de interés a partir de un patrón *U_ore* adquirido de la IAEA, que contiene la cadena de desintegración del ^{238}U .
 - Corrección por autoabsorción: Los efectos de autoabsorción que afectan a la eficiencia son notables en emisiones inferiores a 200 keV y estamos interesados en las emisiones de 46,5 keV y 63,3 keV del ^{210}Pb y ^{234}Th , respectivamente. Utilizaremos el método de transmisión descrito en [6] para determinar el factor de autoabsorción según

$$f = \frac{(1 - R/S)}{\ln(S/R)}, \quad (1)$$

donde R es la tasa de cuentas de transmisión de las muestras, mientras que S es la tasa de transmisión con el patrón.

- Cálculo de la concentración en actividad: Esta magnitud se puede determinar teniendo en cuenta el factor de autoabsorción, f según

$$A = f^{-1} \cdot \frac{N t_p m_p}{N_p t m} \cdot A_p, \quad (2)$$

donde N son las cuentas netas de la emisión, t el tiempo de medida de fondo y m la masa de la muestra. El subíndice p indica que las magnitudes están referidas a la muestra patrón, y la ausencia de éste indica las muestras problema.

- Corrección por decaimiento: Debido al valor del período de semidesintegración del ^{210}Pb (22,2 años) se hará una corrección por decaimiento según

$$A(t) = A(0) \cdot e^{-\lambda \cdot (t-t_0)}. \quad (3)$$

- Aplicación del modelo CIC de datación por ^{210}Pb . Calculamos la edad de cada estrato de sedimento mediante

$$t_i(z_i) = \lambda_{210}^{-1} \cdot \text{Ln} \left(\frac{A(z_0)}{A(z_i)} \right), \quad (4)$$

donde t_i es la edad de cada estrato, λ_{210}^{-1} es la constante de semidesintegración del ^{210}Pb , $A(z_0)$ la concentración en actividad del estrato superficial y $A(z_i)$ la concentración en actividad de los demás estratos.

III.2. Espectrometría de masas con acelerador (AMS)

Las medidas por AMS se han llevado a cabo utilizando el sistema compacto de un 1 MV, en el CNA, Sevilla, denominado SARA (Spanish Accelerator for Radionuclide Analysis). La puesta a punto de este sistema para la medida de actínidos viene descrita en diversos trabajos como [5, 6].

III.2.1. Características de SARA

En la figura 6 se presenta un esquema de la instalación de 1 MV de AMS del CNA y en él se indican las características principales de la medida por AMS:

- Zona de baja energía: Aquí encontramos la fuente de iones, donde se forma el haz compuesto por aniones con el radionucleido de interés (UO_{16}^- en nuestro caso), y también un imán que nos permite hacer una primera selección de las masas de interés.
- Zona de aceleración: En esta parte tenemos un acelerador Tandetrón(r), que ofrece un voltaje máximo de 1 MV, aunque para la medida de actínidos el valor típico es de 650 kV. Aquí el haz experimenta un cambio de polaridad y pasa a estar compuesto de iones positivos atómicos (e.g. el fondo molecular asociado a $^{235}\text{U}^1\text{H}$ en el caso del ^{236}U desaparecería, por ejemplo) mediante un proceso de *stripping* en gas He que ocurre en el terminal del acelerador. El U en este proceso poblaría el estado de carga 3+ con un 40% de probabilidad.
- Zona de alta energía: Aquí contamos con un segundo imán donde hacemos una segunda selección de masas y estado de carga; con una cámara Faraday, que nos permite medir el isótopo estable, en nuestro caso, ^{238}U ; un deflector electrostático, para hacer una selección en base a la energía (E/q) y, finalmente, una cámara de ionización donde tendrá lugar la detección del ^{236}U en base a su señal de energía total.

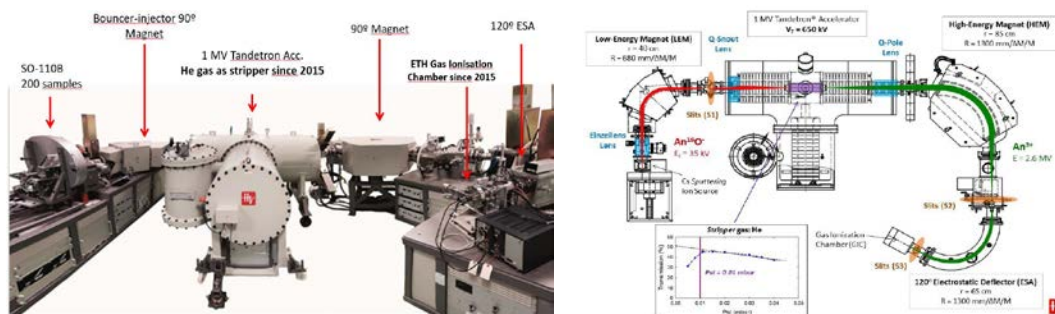


Figura 6: A la izquierda se muestra una imagen del sistema de AMS en el CNA, SARA. A la derecha, un esquema del mismo con sus distintas partes.

III.2.2. Metodología de medida en AMS

Para la medida de cada radionucleido, en primer lugar, hay que hacer una sintonización del mismo, que consiste en determinar los parámetros del sistema (i.e. presión del gas de *stripping*, ajuste de las aperturas del sistema, y optimización de campos eléctricos y magnéticos) de AMS que inyectarían cada una de las masas de interés en el detector.

Al medir en SARA consideramos una serie de cátodos a parte de los correspondientes a las muestras problema:

- Blancos químicos. Se les aplica el mismo procedimiento radioquímico que a las muestras problema, dándonos información sobre pérdidas a lo largo del procedimiento, o sobre contaminación cruzada.
- Blancos instrumentales. Son cátodos hechos con la matriz de medida exclusivamente, esto es, óxidos de hierro. Nos permitirá tener información sobre el fondo instrumental de SARA.
- Muestras de uranio natural. Permiten corregir el fondo de ^{236}U asociado al ^{235}U y al ^{238}U .
- Muestras de referencia de la IAEA. En ellas, la concentración de ^{236}U es conocida y nos permiten validar el proceso de medida completo.

Estas muestras se organizan en grupos precedidos siempre de una muestra estándar cuya relación isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ es conocida. Las masas se inyectan alternativamente en pulsos de varios segundos. La secuencia se repetirá cinco veces, acabando un paso. Cada muestra se mide normalmente unos 10 pasos, equivalentes a unos 30-45 minutos de medida dependiendo de la tasa de recuento. El resultado de la medida son las cuentas totales acumuladas para todos los actínidos en un tiempo determinado. La relación isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ de las muestras problema se corrige por los niveles de fondo químico e instrumental, por el fondo asociado al

^{235}U y ^{238}U , y por estándar según la Ecuación (5), donde STDA es el valor nominal de la relación $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ para las muestras estándar) para llegar al valor representativo de la muestra.

$$r = \frac{\text{Valor nominal}}{\langle STDA \rangle}. \quad (5)$$

De esta forma tenemos que el valor medido por SARA del cociente $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ es

$$\left(\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{corregido}} = r \cdot \left(\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{medido}}. \quad (6)$$

III.3. Espectrometría de masas con ICP-MS/MS

Durante el método radioquímico para AMS se recogieron alícuotas para cada una de las muestras para la medida de la concentración de ^{238}U por espectrometría de masas con ICP-MS/MS. Se utilizó el espectro atómico de masas de triple cuadrupolo ICP-MS/MS Agilent 8800 localizado en el Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS). La técnica permite la cuantificación directa de los isotopos problema mediante la ionización en un plasma de argón y su separación, en base a la relación masa-carga, que se hace en los cuadrupolos. El bajo nivel de detección permite el análisis isotópico a niveles de traza y ultra-traza (rangos inferiores a ppm-ppt). Para más información se puede consultar: [CITIUS | Radioisótopos](#).

IV. Análisis y discusión de resultados

IV.1. Datación por ^{210}Pb

Se ha aplicado el modelo CIC [3] para llevar a cabo la datación por ^{210}Pb . Este modelo es aceptable para zonas donde no existe mucha influencia externa sobre el terreno de muestreo, como ocurre en la zona anóxica del Mar Negro, donde no tenemos bioturbación. Se ha caracterizado la edad del testigo, y obteniendo, según el modelo aplicado, que los 5 cm analizados abarcan hasta el año 1900. En la Figura 7 se muestra el perfil de concentración de actividad del ^{210}Pb medido por espectrometría gamma, y en la Figura 8 la relación entre la profundidad de cada capa analizada y el año de formación de ésta. La tendencia exponencial que observamos nos permite aplicar CIC para poder datar a partir de los coeficientes del ajuste. También vemos la ecuación de ajuste con las incertidumbres de los coeficientes a $\sigma = 1$ (todas las incertidumbres presentadas a partir de ahora llevan dicho criterio).

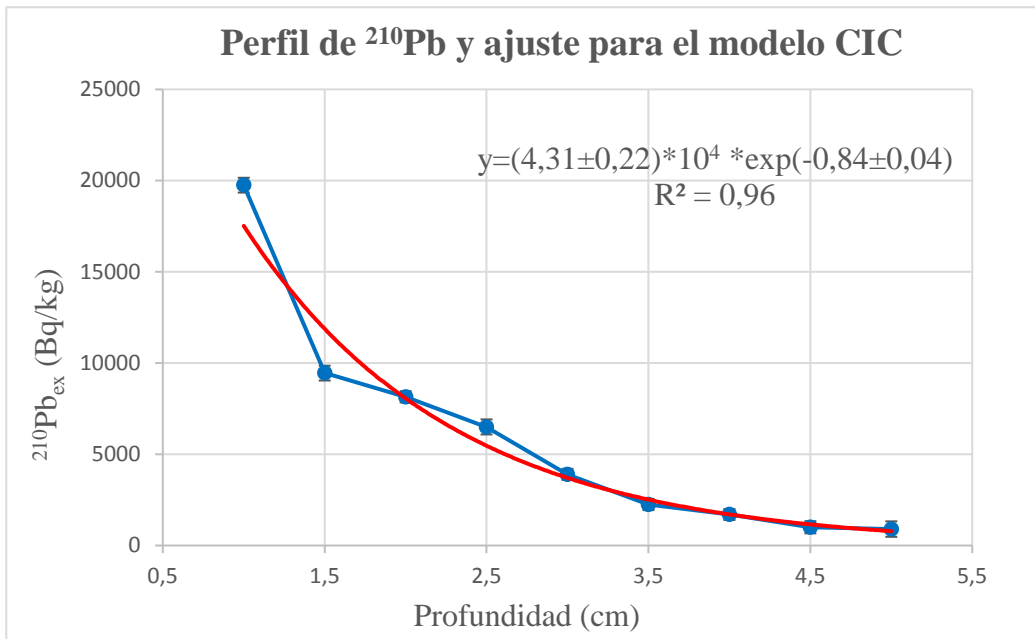


Figura 7: Perfil de concentración de actividad del ^{210}Pb con el ajuste exponencial.

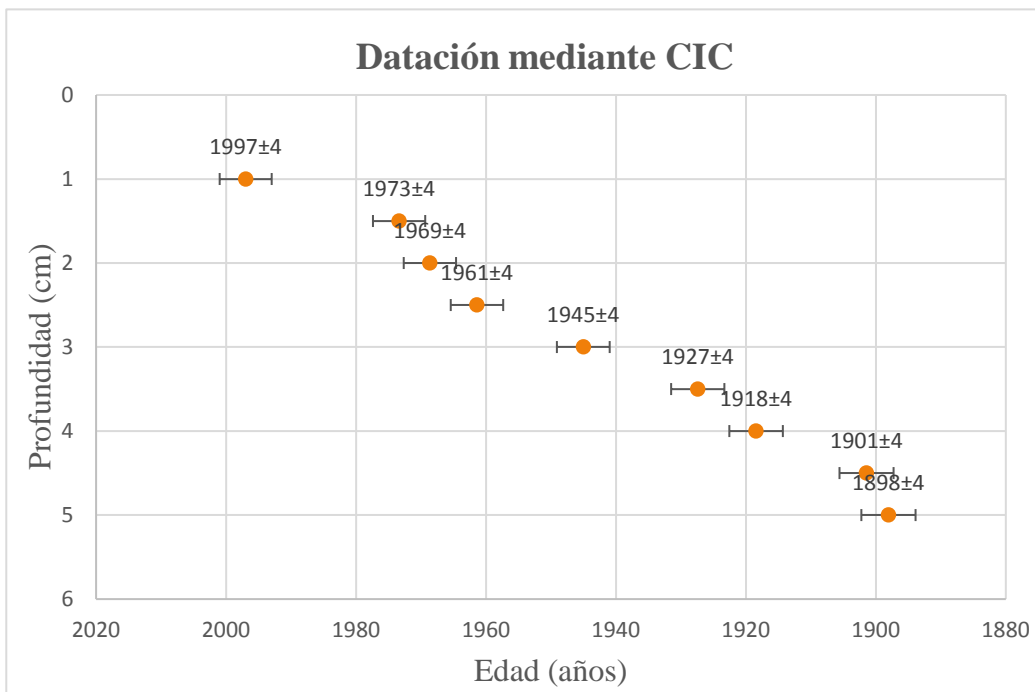


Figura 8: Relación entre la profundidad de cada estrato y la edad calculada mediante CIC.

IV.2. Medida de la concentración de ^{238}U

La Figura 9 presenta la concentración en actividad del ^{238}U contenido en las muestras, y necesario para calcular la concentración de ^{236}U a partir de la relación isotópica de ambos radionucleidos. En color naranja tenemos las medidas de ^{238}U por espectrometría gamma a partir del ^{234}Th , pues existe equilibrio secular entre ellos. En este caso vemos grandes incertidumbres asociadas a esta medida, debido al alto valor de la actividad mínima detectable (AMD) que vemos en color rojo, y que hemos calculado según

$$AMD = \frac{2,71 + 4,65 \cdot \sqrt{N_{TB} \left(\frac{t_T}{t_B}\right) + N_C}}{t_T \cdot I \cdot \varepsilon \cdot m}, \quad (7)$$

donde N_{TB} es la integral de fondo del espectro, N_C es la resta de la integral en la muestra y el área de ésta, t_T el tiempo de medida de la muestra, t_B el tiempo de medida del fondo, I la intensidad de emisión y ε la eficiencia.

Hay dos razones por las que ocurre esto: la poca masa de la que disponíamos para cada estrato de sedimento, sobre todo en el caso de las muestras 1 (0,5 cm) y 3 (1,5 cm), que fueron envasadas en geometría petri de 5 mL y donde el AMD es mayor que en el resto, y la emisión de 63.3 keV del ^{234}Th , que se encuentra en la zona de baja energía a la que le corresponde un continuo Compton muy elevado que se refleja también en la Ecuación 7.

Las medidas por ICP-MS/MS de la concentración de ^{238}U se muestran en amarillo en la Figura 9, resultando más precisas que aquellas obtenidas por espectrometría gamma, comparando las incertidumbres en cada caso. Esto se debe al bajo límite de detección que posee esta técnica. También vemos que, teniendo en cuenta dichas incertidumbres, los valores obtenidos mediante ambas técnicas son compatibles.

El análisis gamma nos da información sobre la concentración del U total en las muestras, mientras que la medida por ICP-MS/MS sobre la concentración de U puesta en disolución. Luego, que ambos valores, dentro de las incertidumbres, sean compatibles, es un indicativo de que en el procedimiento de leaching, la gran parte del U se puso en disolución.

Por último, debido a la precisión de las medidas por ICP-MS/MS de la concentración de ^{238}U , serán éstas las que se usen para el cálculo de la concentración de ^{236}U a partir de la relación isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$.

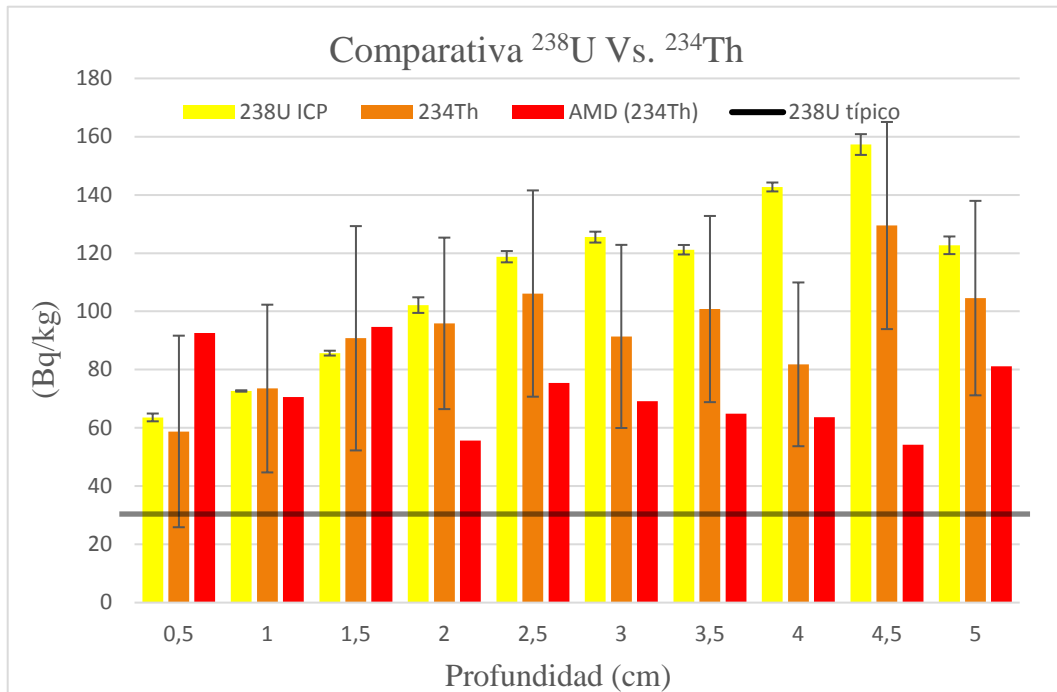


Figura 9: Concentración en actividad del ^{238}U obtenida mediante ICP MS/MS (amarillo), espectrometría gamma (naranja) y AMD (rojo). La línea negra muestra la concentración en actividad, en promedio, del ^{238}U natural.

Finalmente, en la Figura 9, está representado el valor medio del ^{238}U natural encontrado en la naturaleza (línea negra). Observamos que los valores obtenidos son hasta siete veces mayores que dicho valor medio en torno a $30 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ [8].

IV.3. Concentración en actividad de ^{236}U y ratio $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$

En la Figura 10 presentamos el perfil de ^{236}U (en verde) y la relación isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ (en azul), junto con la datación por ^{210}Pb . Los valores medidos de la relación isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ debido al ^{236}U natural son del orden de 10^{-12} [9], mientras que en este trabajo se ha obtenido el siguiente rango de valores: $10^{-10} - 10^{-9}$, por lo que podemos concluir que hemos detectado ^{236}U antropogénico. Asimismo, vemos que otros valores de la relación isotópica medidos en el Mar Báltico, en zonas que no se encuentran bajo la influencia de Chernóbil y asociados al global fallout, son del orden de 10^{-9} [10]. Mientras que los valores que se asocian a Chernóbil son del orden $\geq 10^{-8}$ [10]. Podemos establecer, con relación a lo anterior, que el pico de actividad de ^{236}U entre las profundidades 1 cm y 2,5 cm se corresponde con el fallout global (década de los 60).

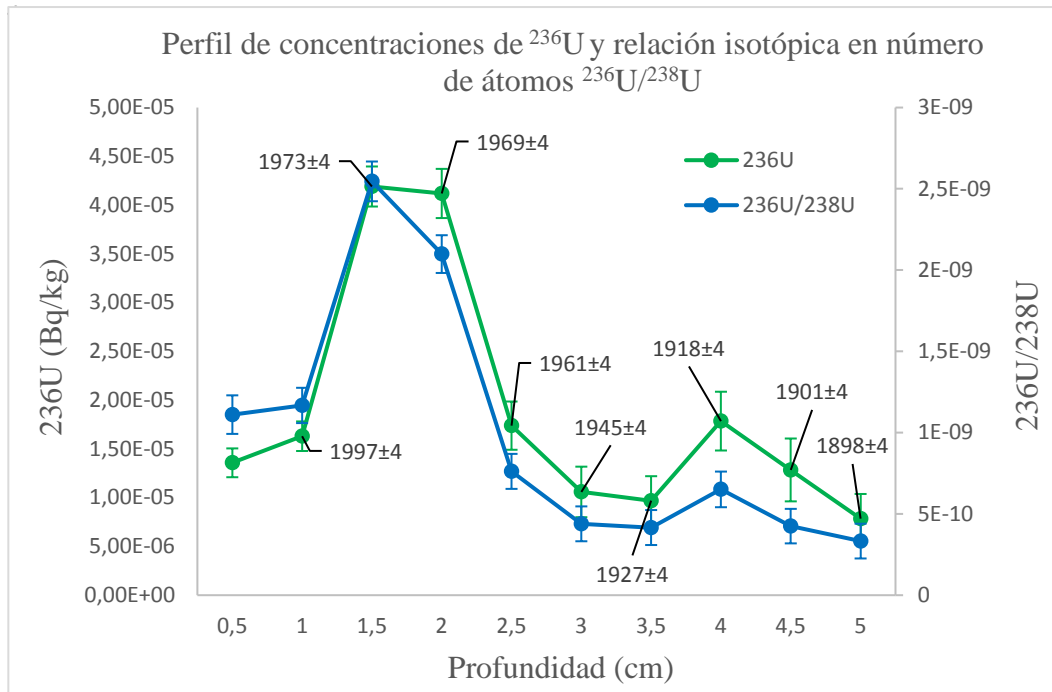


Figura 10: Perfil de concentración en actividad de ^{236}U y relación isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$

Otra particularidad del perfil de ^{236}U , es el comportamiento que presenta, de tipo refractario por tratarse el Mar Negro de un ambiente empobrecido en oxígeno disuelto o anóxico, en el que el U estaría presente en formas poco solubles. Esto es, los radionucleidos se adhieren a las partículas en suspensión del medio cayendo eventualmente al fondo marino, donde permanecen asociadas al sedimento sin experimentar efectos posteriores de removilización química. En condiciones normales, el U es soluble en agua marina, y en ausencia de efectos de mezcla se esperaría un máximo de concentración en las capas más superficiales, al igual que ocurre con otros elementos conservativos como el Cs o el I [11, 12].

V. Conclusiones

Del testigo de sedimentos analizado, hemos podido identificar un pico de actividad debido a ^{236}U antropogénico, que hemos podido atribuir, en principio, al global fallout gracias a la datación por ^{210}Pb y a valores de la bibliografía de la relación isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ en otras partes del mundo asociados al global fallout. También hemos observado el comportamiento geoquímico que presenta el U debido al carácter anóxico del Mar Negro. En cuanto a la comparativa del cálculo de concentración, vemos que ambos métodos, espectrometría gamma e ICP-MS/MS, aportan resultados compatibles.

Con respecto al trabajo futuro, se están midiendo otros testigos de la zona occidental del Mar Negro y en el análisis, a parte de concentraciones de $^{238,236}\text{U}$, también se incluyen medidas de otros radionucleidos en el CNA como $^{239,240,241}\text{Pu}$, ^{237}Np y ^{129}I . Mediante espectrometría gamma, también se hacen medidas de ^{137}Cs . Todo ello para poder identificar las distintas posibles fuentes de contaminación de esta zona, a día de hoy, muy pobremente caracterizada.

VI. Referencias

- [1] S. B. Gulin, V. Y. Proskurnin, and I. G. Sidorov, “Recent multi-tracer dating of the Black Sea sediments: Recovery of the late post-Chernobyl trends of radioactive contamination,” *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 203, pp. 154–162, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.jenvrad.2019.03.016.
- [2] V. Y. Proskurnin, N. N. Tereshchenko, A. A. Paraskiv, and O. D. Chuzhikova-Proskurnina, “Plutonium and americium in the deep Black Sea bottom sediments,” *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 229–230, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jenvrad.2021.106540.
- [3] J. A. Sanchez-Cabeza and A. C. Ruiz-Fernández, “ ^{210}Pb sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 82, pp. 183–200, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.gca.2010.12.024.
- [4] M. López-Lora, I. Levy, and E. Chamizo, “Simple and fast method for the analysis of ^{236}U , ^{237}Np , ^{239}Pu and ^{240}Pu from seawater samples by Accelerator Mass Spectrometry,” *Talanta*, vol. 200, pp. 22–30, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.talanta.2019.03.036.
- [5] E. Chamizo and M. López-Lora, “Accelerator mass spectrometry of ^{236}U with He stripping at the Centro Nacional de Aceleradores,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 438, pp. 198–206, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.nimb.2018.04.020.
- [6] J. Mantero, M. J. Gázquez, S. Hurtado, J. P. Bolívar, and R. García-Tenorio, “Application of gamma-ray spectrometry in a NORM industry for its radiometrical characterization,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 116, pp. 78–81, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.radphyschem.2015.02.018.
- [7] E. Chamizo Calvo, (2009). Medida de isótopos de Plutonio, ^{239}Pu y ^{240}Pu , mediante espectrometría de masas con aceleradores de baja energía.
- [8] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, & Annex, B. (2000). Exposures from natural radiation sources. *New York, United Nation*, 9, 11.

- [9] P. Steier *et al.*, “Natural and anthropogenic ^{236}U in environmental samples,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, no. 10, pp. 2246–2250, May 2008, doi: 10.1016/j.nimb.2008.03.002.
- [10] M. Lin *et al.*, “70-Year Anthropogenic Uranium Imprints of Nuclear Activities in Baltic Sea Sediments,” *Environmental Science and Technology*, vol. 55, no. 13, pp. 8918–8927, Jul. 2021, doi: 10.1021/acs.est.1c02136.
- [11] M. Villa-Alfageme, E. Chamizo, F. J. Santos-Arévalo, J. M. López-Gutierrez, I. Gómez-Martínez, and S. Hurtado-Bermúdez, “Natural and artificial radionuclides in a marine core. First results of ^{236}U in North Atlantic Ocean sediments,” *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 186, pp. 152–160, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.jenvrad.2017.10.001.
- [12] R. F. Anderson, M. Q. Fleisher, and A. P. LEHURAY Lamont Doherty, Concentration, oxidation state, and particulate flux of uranium in the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(9), 2215-2224.

8. JOAN SERRA



Elucidación de los mecanismos que gobiernan la interacción de radio en suelos

Joan Serra Ventura ⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería Química y Química Analítica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1-11, 08028 Barcelona (España)

Palabras clave: Sorción, Suelos, Radio, Evaluación de riesgos, Coeficiente de distribución sólido-líquido

I. Introducción

I.1. Materiales radiactivos de origen natural (NORM)

Los materiales radiactivos de origen natural (NORM) contienen radionucleidos de origen natural como el uranio, el torio, el potasio y sus correspondientes descendientes como por ejemplo el radio [1]. En estos materiales, la actividad de los radionucleidos mencionados se ve incrementada debido a procesos industriales como la explotación minera o la extracción de gas y petróleo, dejándolos expuestos a factores ambientales, lo cual puede comportar una mayor exposición de los seres humanos a las radiaciones ionizantes [2]. La gestión de sitios afectados por NORM requiere de mucha información, como el tipo de fuente de estos radionucleidos, sus niveles de actividad, su interacción y consecuente movilidad en el suelo, las posibles vías de exposición a las radiaciones por parte de, por ejemplo, los seres humanos y la dosis que éstos acaban recibiendo. En definitiva, se necesita de información actualizada y datos de entrada de calidad para los modelos de evaluación de riesgos que involucran radionucleidos, como por ejemplo el radio (Ra), para poder hacer una correcta toma de decisión sobre un sitio afectado por NORM [3].

I.2. Estrategia de estudio

Una posible estrategia para evaluar la interacción de radionucleidos como el Ra en suelos, es la determinación del coeficiente de distribución sólido-líquido (K_d) mediante experimentos de sorción en batch. Cuando una solución acuosa que contiene Ra se pone en contacto con una fase sólida como un suelo, el Ra acaba distribuyéndose entre las dos fases, dependiendo de su afinidad por las fracciones sólidas del suelo. El coeficiente K_d nos da información sobre esta afinidad, la cual depende, entre otras cosas, de las características del suelo: su clase textural, es decir, si se trata de un suelo arenoso, limoso o arcilloso; su contenido mineral y de materia orgánica, su acidez o basicidad, su capacidad de intercambio catiónico, etc. Todos estos parámetros podrían ser claves en la movilidad de Ra y, por lo tanto, es de gran interés hacer este tipo de estudios con el fin de elucidar los mecanismos que gobiernan la interacción de Ra en suelos, y derivar modelos de predicción de la K_d a través de diferentes aproximaciones estadísticas.

Actualmente, también es de interés la búsqueda de análogos químicos estables [4], en este caso para el Ra, con el fin de poder obtener información sobre su interacción y movilidad, pero a través de experimentos sin radiactividad, menos peligrosos y costosos y más



accesibles, con el objeto de subsanar la falta de datos en compilaciones de K_d (Ra) a usar en modelos de evaluación de riesgo. Para esto, un posible candidato podría ser un elemento alcalinotérreo similar al Ra, como por ejemplo el bario (Ba).

En este trabajo, se presentan los resultados obtenidos de K_d (Ba) a través de experimentos de sorción en batch, una recopilación de datos de K_d (Ra) de la literatura y los consecuentes análisis estadísticos para evaluar su posible analogía y los parámetros de suelo que afectan a la interacción de ambos elementos con el suelo.

II. Materiales y métodos

II.1. Materiales

Se ha utilizado una colección de 32 suelos procedentes de Europa (principalmente España) extensamente caracterizados y que presentan propiedades edáficas contrastadas [5]. Las muestras de suelo han sido tamizadas a un tamaño de partícula < 2 mm. La caracterización de los suelos se ha realizado tanto de la fase sólida como de la fase líquida obtenida al realizar experimentos de sorción en batch con agua doblemente desionizada. Referente a la fase sólida, se ha caracterizado, entre otros, la textura (% arcilla, % arena), el contenido de carbonato cálcico (CaCO_3), el contenido de materia orgánica (C_{org}), el contenido de calcio y magnesio intercambiables ($(\text{Ca}+\text{Mg})_{\text{exch}}$) y la superficie específica (SSA). Referente a la fase líquida, se ha caracterizado, entre otros, el pH del suelo, el contenido de carbono orgánico disuelto (DOC), y el contenido de calcio y magnesio soluble en agua ($(\text{Ca}+\text{Mg})_{\text{ws}}$).

II.2. Experimentos de sorción en batch

Se han realizado experimentos de sorción en batch para obtener valores de K_d (Ba) en suelos y poder utilizarlos posteriormente en análisis estadísticos con el fin de estudiar los parámetros de suelo que afectan la interacción del Ba. Los experimentos se han realizado en tubos de centrifuga de polipropileno poniendo en contacto una cantidad determinada de suelo con una solución de contacto acuosa de Ba de concentración conocida. Los tubos se han agitado durante 24 h con la ayuda de un agitador automático end-over-end con el fin de que el Ba llegue a un equilibrio con la fase sólida. Una vez pasado este tiempo, se han centrifugado los tubos y se ha extraído el sobrenadante con la ayuda de una pipeta automática. Los sobrenadantes se han traspasado a viales de polietileno y almacenado a 4°C hasta su análisis. También se han realizado blancos siguiendo la metodología mencionada, pero utilizando agua doblemente desionizada como solución acuosa, con el fin de restar la contribución del bario soluble en agua que contienen los suelos utilizados en el cálculo de la K_d (Ba). Se han realizado replicados para todos los experimentos. El análisis de las muestras obtenidas se ha realizado por espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y, en los casos en que los niveles de concentración han sido más bajos que el límite de cuantificación de la técnica, los análisis se han realizado por espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

Los valores de K_d (Ba) corresponden a la ratio entre la concentración de Ba sorbida (C_{sorb} , mg kg^{-1}) en el suelo y la concentración de Ba que permanece en la fase líquida después del experimento de sorción (C_{eq} , mg L^{-1}). Se calculan de acuerdo con la Ecuación (1):

$$K_d = C_{\text{sorb}} / C_{\text{eq}} = ((C_i - C_{\text{eq}}) \cdot V / m) / C_{\text{eq}} \quad (1)$$

donde C_i (mg L^{-1}) es la concentración inicial de Ba en la solución de contacto, V (mL) es el



volumen de solución de contacto añadido y m (g) es la cantidad de suelo utilizado en el experimento.

II.3. Creación de una compilación de datos de K_d (Ra)

La creación de una base de datos con valores de K_d junto con información cuantitativa de caracterización del suelo en el cual se ha obtenido este valor, permite hacer el posterior análisis estadístico entre K_d y los parámetros de suelo para elucidar los mecanismos que gobiernan la interacción del elemento en suelos.

Para ello, se han recopilado los datos de K_d (Ba) obtenidos en el laboratorio, como una compilación independiente, y los datos de K_d (Ra) obtenidos en una extensa exploración de la literatura. Este proceso de exploración ha involucrado la revisión de más de 240 documentos, traduciéndose en la obtención de 185 valores de K_d (Ra) de 29 fuentes diferentes. Además, se ha recopilado la información sobre el suelo que se ha reportado en estos documentos, que en muchas ocasiones ha sido escasa.

II.4. Análisis estadístico

Los análisis estadísticos entre K_d y propiedades de suelo se han basado en el análisis de componentes principales (PCA), la regresión lineal múltiple (MLR) y la construcción de funciones probabilísticas.

El PCA, mediante el software MATLAB y SOLO, permite ver de forma cualitativa la relación entre K_d y muchas propiedades de suelo mediante la representación de los componentes principales, vectores que contienen la dirección de máxima variancia de los datos. Este método permite la reducción de la dimensión del espacio en el que hacemos la representación gráfica de las variables.

El MLR permite relacionar los valores de K_d con las propiedades de suelo mediante ecuaciones empíricas que indican de forma cuantitativa la relación entre las variables y la variancia de los datos que explica la correlación. Estas ecuaciones empíricas pueden convertirse en modelos de predicción de K_d a partir de unos determinados valores de parámetros de suelo.

Finalmente, la aproximación probabilística mediante funciones de distribución acumulada (CDF) permite describir grupos de datos de K_d a partir de su distribución logarítmica [6]. Los sets de datos, creados siguiendo criterios de agrupación por ciertas propiedades de suelo, se pueden dividir por percentiles (PCTL) y acabar proponiendo el valor de K_d más probable, el que corresponde al PCTL 50 (Best Estimate, BE) para un set de datos determinado.

III. Resultados

III.1. Ba - PCA

Los datos de K_d (Ba) obtenidos en el laboratorio para 32 suelos diferentes variaron entre 47 – 10.900 L kg⁻¹. El PCA de los resultados de K_d (Ba) ha permitido ver de forma cualitativa la relación entre este valor y las propiedades de los suelos de la colección que se han utilizado en los experimentos. Con la representación gráfica de los componentes principales en un espacio de dos dimensiones, se ha podido ver la dirección hacia donde se distribuyen los parámetros de suelo respecto a la K_d (Ba), lo cual indica el tipo de correlación que mantienen: si el ángulo que forman dos vectores desde el origen de coordenadas hasta una propiedad de suelo

y la K_d es menor que 90° , éstos mantendrán una correlación directa; si el ángulo que forman es $\approx 90^\circ$, no mantendrán ningún tipo de correlación; si el ángulo que forman es mayor que 90° , mantendrán una correlación inversa.

Con la representación del primer componente principal (PC1) frente al tercer componente principal (PC3) se ha podido ver el tipo de correlación que mantiene la K_d (Ba) con variables como el pH, $(Ca+Mg)_{exch}$ y DOC, ya que la variancia de éstas está explicada en el PC1 (Figura 1).

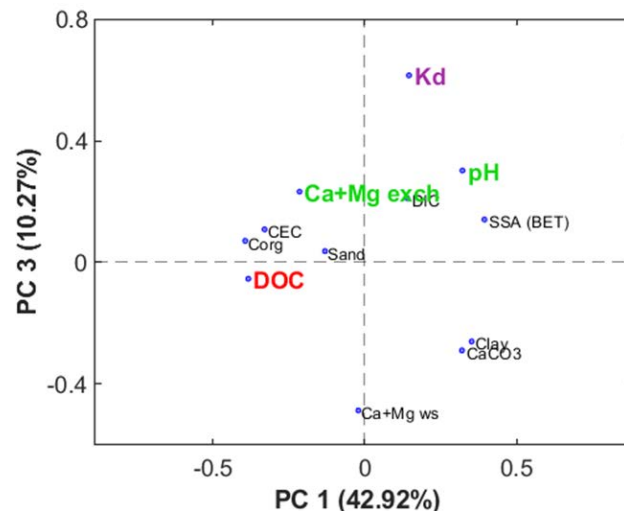


Figura 1. Representación de PC1 frente a PC3 del PCA de los datos de K_d (Ba) y las propiedades de suelo. Las propiedades en verde indican correlación directa con la K_d . Las propiedades en rojo indican correlación inversa con la K_d .

Los suelos que presentan un pH mayor, también tienen una K_d (Ba) más alta, es decir, una mayor afinidad para retener el Ba. Asimismo, los suelos que contienen más $(Ca+Mg)_{exch}$ también tienen una K_d (Ba) más alta: podría ser que el Ba se estuviera reteniendo en el suelo a través de un mecanismo de intercambio catiónico con el Ca y el Mg. Por el contrario, los suelos que tienen un contenido de DOC más alto son los que tienen una afinidad para el Ba más baja (valor de K_d (Ba) menor), lo cual puede estar justificado por la retención del Ba en la fase líquida por parte de partículas orgánicas coloidales. La representación del segundo componente principal (PC2) frente a PC3 demuestra el tipo de correlación que mantienen variables como el $(Ca+Mg)_{ws}$ con la K_d (Ba), como se puede observar en la Figura 2.

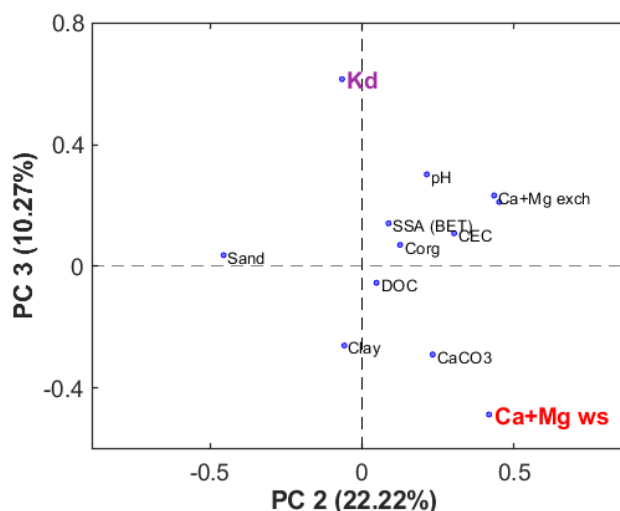


Figura 2. Representación de PC2 frente a PC3 del PCA de los datos de K_d (Ba) y las propiedades de suelo. Las propiedades en rojo indican correlación inversa con la K_d .

Los suelos que presentan un contenido de $(Ca+Mg)_{ws}$ más alto son los que también presentan una K_d (Ba) más baja, es decir una menor afinidad de los sitios de sorción para retener el Ba. Este contenido de alcalinotérreos solubles en el medio acuoso podría provocar un efecto competición por los sitios de sorción y disminuir la afinidad del Ba por estos suelos [5].

III.2. Ba y Ra – MLR

Se han realizado MLR para los datos de K_d (Ra) recopilados de la literatura y para los datos de K_d (Ba) obtenidos en el laboratorio, con el objetivo de encontrar las propiedades de suelo que describan un porcentaje mayor de la variancia de los datos de K_d , además de ver si estas propiedades son las mismas tanto para Ba como para Ra, y obtener las ecuaciones que las relacionen, con sus coeficientes correspondientes (Tabla 1).

Elemento	Ecuación de correlación	N	R ²
Ra	$\log K_d = 0,64 \times \log(Ca+Mg)_{exch}/(Ca+Mg)_{ss} + 1,86$	14	0,63
Ba	$\log K_d = 0,96 \times \log(Ca+Mg)_{exch}/(Ca+Mg)_{ss} + 0,85$	24	0,79
Ba	$\log K_d = 1,05 \times \log(Ca+Mg)_{exch}/(Ca+Mg)_{ss} - 0,41 \times DOC + 2,62$	30	0,57

Tabla 1. Ecuaciones obtenidas de las regresiones de K_d frente a propiedades de suelo.

Los datos de K_d (Ra) se han correlacionado bien con la ratio entre $(Ca+Mg)_{exch}$ y $(Ca+Mg)_{ws}$, explicando un 63% de la variancia de los datos de K_d utilizados en esta regresión, coherentemente con lo observado en la sección anterior. En trabajos anteriores ya se observó que esta propiedad era útil para describir la variabilidad de datos de K_d de estroncio en suelos, otro alcalinotérreo que podría ser análogo al Ra y al Ba

En el análisis de los datos de K_d (Ba), se ha podido describir el 79% de la variancia de un set de datos de K_d procedentes de 24 suelos exclusivamente minerales usando solo el ratio entre

$(Ca+Mg)_{exch}$ y $(Ca+Mg)_{ws}$, al igual que se ha visto con los datos de K_d (Ra). Para describir el set de datos entero, que contiene tanto suelos minerales como orgánicos, se ha añadido a la regresión anterior un parámetro característico de los suelos orgánicos: el DOC. Con estos dos parámetros se ha podido describir alrededor del 60% de la variancia de los datos de K_d (Ba). La adición de más variables a estas regresiones no ha ayudado a aumentar el porcentaje de variancia explicada. Aunque los resultados de MLR para Ra y Ba concuerdan, reforzando la idea de la analogía química entre estos dos elementos, el número de datos de entrada de K_d (Ra) para la correlación (N) es muy bajo debido a la escasa publicación de datos de caracterización de los suelos que se usan en estos experimentos de la literatura. Por eso, se necesitan datos de entrada de K_d (Ra) obtenidos en el laboratorio para poder usarlos en estas correlaciones y hacerlas más significativas y robustas, y con el objetivo de llegar a obtener un modelo de predicción de K_d con pocos parámetros de suelo y que sean fáciles de obtener o caracterizar.

III.3. Ba y Ra – CDF

Los CDF han permitido ver la distribución de tipo normal, en escala logarítmica, de los datos de K_d (Ba) y comparar esta distribución con la de los datos de K_d (Ra), estableciendo los valores de los percentiles 5, 50 (valor más probable) y 95 para cada distribución, como se puede observar en la Figura 3 y en la Tabla 2.

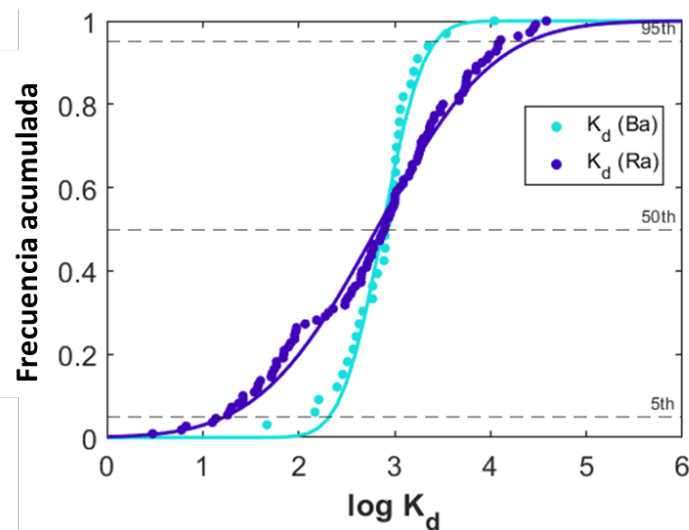


Figura 3. Representación de los CDF de los datos de K_d (Ba) y K_d (Ra). Las líneas discontinuas marcan los percentiles.

La Tabla 2 muestra que el BE de K_d (Ba) y K_d (Ra) son estadísticamente iguales, hecho que podría indicar la analogía química de estos dos elementos. Los valores establecidos para los PCTL 5 y PCTL 95 muestran la gran variabilidad que presentan los datos de K_d (Ra) obtenidos en la literatura, sujetos a factores como la metodología utilizada para obtener los valores de K_d , frente a la pequeña variabilidad de los datos de K_d (Ba) obtenidos en el laboratorio, en experimentos controlados y con réplicas siguiendo la misma metodología.



Dataset	N	BE	GSD ^a	5 th PCTL	95 th PCTL	Min.	Max.
K _d (Ba)	32	746	3	210	2651	47	10900
K _d (Ra)	110	649	8	17	24536	3	38200

Tabla 2. Parámetros (en L kg⁻¹) obtenidos de las distribuciones de datos de K_d (Ba) y K_d (Ra).

^aGSD: Desviación estándar geométrica

Por esto, se confirma que es necesario obtener también datos de K_d (Ra) en experimentos controlados de sorción en batch en el laboratorio, previsiblemente con menos variabilidad, para poder juntarlos con los de la literatura y, después de un cribado de datos, poder usarlos para nuevos análisis estadísticos para elucidar los parámetros que afectan en la interacción de Ba y Ra con el suelo y poder confirmar su analogía química.

IV. Conclusiones

La obtención de valores de K_d (Ba) en el laboratorio mediante experimentos de sorción en batch y la recopilación de K_d (Ra) de la literatura ha permitido hacer un primer estudio de evaluación de las propiedades de suelo que afectan a la interacción de estos dos elementos con el suelo mediante diferentes herramientas estadísticas.

De forma cualitativa, se ha observado que los suelos básicos y con alto contenido de Ca y Mg intercambiable disminuirían la movilidad del Ba, mientras que los suelos con alto contenido de Ca y Mg soluble en agua y DOC interaccionarían poco con este elemento, permitiendo su lixiviación hacia otros compartimentos ambientales como lagos, ríos o aguas subterráneas. De forma cuantitativa se han obtenido correlaciones que explican un alto porcentaje de variabilidad de la K_d de Ba y Ra con tan solo dos parámetros de suelo (Ca+Mg intercambiable y soluble en agua), el mismo para los dos casos, ya indicado en el análisis exploratorio de los datos. Con esto y haciendo uso de las funciones probabilísticas, se ha podido ver un indicio de la analogía química entre Ba y Ra, lo que permitiría la obtención de datos sobre la interacción del Ra en suelos sin la necesidad de usar soluciones radioactivas, para introducir estos resultados en los modelos de evaluación de riesgos para la toma de decisión en sitios afectados por NORM.

V. Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el marco del proyecto nacional PID2020-114551RB-I00 financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España y del proyecto europeo RadoNorm financiado por el programa Euratom 2019-2020 bajo el código 900009, y bajo la supervisión de Miquel Vidal y Anna Rigol.

VI. Referencias

- [1] C. Turcanu, T. Perko, M. Muric, J. M. Popic, R. Geysmans, and N. Železnik, “Societal aspects of NORM: An overlooked research field,” *J. Environ. Radioact.*, vol. 244–245, 2022, doi: 10.1016/j.jenvrad.2022.106827.
- [2] ICRP, “ICRP Publication 142: Radiological Protection from Naturally Occurring



- Radioactive Material (NORM) in Industrial Processes,” *Ann. ICRP*, vol. 48, no. 4, pp. 5–67, 2019, doi: 10.1177/0146645319874589.
- [3] IAEA, “Naturally Occurring Radioactive Material (NORM VIII) : Proceedings of an International Symposium Held in Rio de Janeiro, Brazil, 18-21 October 2016.,” *Proc. an Int. Symp. Rio Janeiro, Brazil*, no. October, p. 424, 2018.
- [4] O. Ramírez-Guinart, A. Salaberria, M. Vidal, and A. Rigol, “Assessing soil properties governing radiosamarium sorption in soils: Can trivalent lanthanides and actinides be considered as analogues?,” *Geoderma*, vol. 290, pp. 33–39, 2017, doi: 10.1016/j.geoderma.2016.12.010.
- [5] C. J. Gil-García, A. Rigol, G. Rauret, and M. Vidal, “Radionuclide sorption-desorption pattern in soils from Spain,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 66, no. 2, pp. 126–138, 2008, doi: 10.1016/j.apradiso.2007.07.032.
- [6] O. Ramírez-Guinart, D. Kaplan, A. Rigol, and M. Vidal, “Deriving probabilistic soil distribution coefficients (Kd). Part 1: General approach to decreasing and describing variability and example using uranium Kd values,” *J. Environ. Radioact.*, vol. 222, no. April, p. 106362, 2020, doi: 10.1016/j.jenvrad.2020.106362.

9. JOSÉ MARÍA LÓPEZ

Mejora de la caracterización de residuos radiactivos a través de la Espectrometría de Masas con Aceleradores

Autor: Darío Sánchez Jiménez (dsanchez8@us.es)

Centro Nacional de Aceleradores

Tutores:

José María López Gutiérrez (lguti@us.es)

Elena Chamizo Calvo (echamizo@us.es)

1. Introducción

Cualquier material de desecho, contaminado con radionúclidos en concentraciones superiores a lo que establece el Ministerio para la Transición Ecológica y Reto Demográfico, que no tiene ningún uso previsto, se considera residuo radiactivo tal y como establece la Ley 25/1964. En España, los residuos radiactivos son gestionados por la empresa pública ENRESA, que se ocupa tanto de su transporte como de su custodia. Todas las actividades y estrategias relacionadas con la gestión de los residuos radiactivos quedan recogidas en el Plan General de Residuos Radiactivos.

Debido a su propia naturaleza, los residuos radiactivos no pueden ser destruidos, por lo que se almacenan evitando que la radiación ionizante provoque efectos perniciosos para la sociedad o el medio ambiente. El tipo de almacenamiento, así como el periodo de tiempo que deben custodiarse, depende de cómo se clasifiquen. En España, la clasificación de los residuos radiactivos se realiza en base a lo establecido por las normas de seguridad del OIEA [1], y se diferencian dos grandes grupos: los Residuos de Alta Actividad (RAA) y los Residuos de Baja y Media Actividad (RBMA), donde se incluye los Residuos de Muy Baja Actividad (RBBA). Los RAA se almacenan en las propias instalaciones radiactivas mientras que los RBMA y RBBA se transportan al Centro de Almacenamiento de El Cabril.

Los RAA están compuestos por el combustible gastado de los reactores nucleares que contienen productos de fisión y elementos que, en su mayoría, son emisores alfa de semivida larga ($T_{1/2} > 30$ años) y que pueden generar calor por efecto de las desintegraciones radiactivas. Los RBMA son aquellos residuos radiactivos que se producen tanto en las centrales eléctricas de origen nuclear como en múltiples aplicaciones nucleares realizadas en centros de investigación, medicina, industria o en la agricultura. Contienen mayoritariamente radionúclidos emisores beta y gamma de semivida corta ($T_{1/2} < 30$ años), aunque también pueden contener radionúclidos de semivida larga en pequeñas concentraciones. Este tipo de residuos radiactivos componen la mayor parte de los desechos radiactivos que se generan en todo el mundo. Por último, al subgrupo RBBA pertenecen los residuos radiactivos cuya actividad específica es tan baja que permite su almacenamiento en superficie

y pueden ser declarados exentos en un periodo menor a 5 años. A este subgrupo se destina la mayoría de los materiales de desecho que se generan en el desmantelamiento de las centrales nucleares.

Tipo de Residuo Radiactivo	Características
RAA	<ul style="list-style-type: none"> • Combustible gastado. • Contienen radionúclidos emisores alfa de semivida larga ($T_{1/2} > 30$ años). • Generan calor. • Almacenamiento en las propias instalaciones nucleares.
RBMA	<ul style="list-style-type: none"> • Materiales procedentes de centrales eléctricas de origen nuclear, medicina, agricultura... • Contienen radionúclidos emisores beta y gamma de semivida corta ($T_{1/2} < 30$ años) y de semivida larga en bajas concentraciones. • No generan calor. • Actividad entre $10 - 10^7$ Bq/g. • Almacenamiento en El Cabril.
RBBA	<ul style="list-style-type: none"> • Desechos generados en el desmantelamiento de centrales nucleares. • Contienen radionúclidos emisores beta y gamma de semivida corta ($T_{1/2} < 30$ años) y de semivida larga en bajas concentraciones. • Actividad entre $10 - 10^3$ Bq/g. • Almacenamiento en El Cabril.

Tabla 1. Características principales de los tres tipos de residuos radiactivos.

Los residuos radiactivos deben acondicionarse desde el momento en que se producen con el fin de reducir su contaminación y su volumen. Según sus características fisicoquímicas se pueden distinguir entre residuos líquidos y residuos sólidos. Los residuos líquidos se suelen segregar mediante filtración, centrifugación y evaporación o bien usando métodos de precipitación o resinas de intercambio iónico. El paso final de estos residuos es pasar a estado sólido donde se mezclan con hormigón, mortero o cemento para, finalmente, ser almacenados. Los residuos sólidos son triturados, troceados o compactados para reducir también su volumen y luego son almacenados creando un bloque con cemento. Si los residuos son orgánicos se incineran y las cenizas son solidificadas con mortero para retenerlas y almacenarlas.

A fecha de 31 de diciembre de 2020 estaban ocupadas el 79,92 % de las estructuras destinadas a los RBMA con un total de 34.927,19 m³ de residuos y el 43,05% de las estructuras construidas para los RBBA con un total de 19.297 m³ de material radiactivo, según la memoria anual de 2020 publicada por ENRESA. El Plan

Integrado de Energía y Clima 2021 – 2030 recoge el propósito del Gobierno de España de cerrar el parque nuclear de manera escalonada antes de 2035. Esto implicará un aumento considerable del volumen de residuos nucleares a gestionar, lo que reducirá considerablemente el espacio de almacenamiento de El Cabril.

Puesto que la mayoría de los residuos que se generarán en el desmantelamiento de las centrales nucleares son RBMA, compuesto en su mayoría por radionúclidos de baja semivida y por radionucleidos de semivida larga en pequeñas concentraciones, una mejor caracterización de estos residuos podría permitir ofrecer unos límites de detección inferiores para los radionucleidos de larga semivida como el ^{129}I , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{41}Ca , o ^{36}Cl que suelen estar presentes en los residuos nucleares, lo que redundaría en una reclasificación de muchos RBMA como RBBA. Para poder conseguirlo es necesario disponer de una técnica mucho más sensible que las técnicas radiométricas o de espectrometría de masas más o de espectrometría de masas más convencionales como, como la Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS).

2. AMS y las técnicas radiométricas en la caracterización de los residuos radiactivos

Muchos son los radioisótopos que se encuentran en los residuos radiactivos, por ejemplo: ^3H ($T_{1/2} = 12,32$ a), ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30,23$ a), ^{14}C ($T_{1/2} = 5730$ a), ^{129}I ($T_{1/2} = 1,57 \times 10^7$ a), ^{236}U ($T_{1/2} = 2,34 \times 10^7$ a), ^{239}Pu ($T_{1/2} = 2,41 \times 10^5$ a), ^{36}Cl ($T_{1/2} = 3,01 \times 10^5$ a) o ^{41}Ca ($T_{1/2} = 9,94 \times 10^4$ a). Convencionalmente, la caracterización de los residuos radiactivos se realiza mediante las técnicas radiométricas, midiendo la tasa de decaimiento o actividad y determinando los radioisótopos por sus emisiones características: alfa, beta o gamma. Como la probabilidad de decaimiento disminuye exponencialmente al aumentar la semivida, cuanto mayor sea el periodo de semidesintegración menor será la sensibilidad con la que las técnicas radiométricas sean capaces de determinar los radionúclidos.

Las técnicas de espectrometría de masas permiten determinar la concentración de radioisótopos de larga semivida ya que contabiliza directamente los radionúclidos. No obstante, las técnicas convencionales de espectrometría de masas no tienen la suficiente sensibilidad para determinar la concentración de radioisótopos de semivida larga cuando se encuentran en niveles muy bajos, ya que la sensibilidad se ve limitada por el fondo de moléculas e isóbaros cuya masa está muy cerca o es igual a la de los isótopos que se quieren determinar y por la interferencia generada por masas cercanas más abundantes (e.g. ^{238}U durante la medida de ^{236}U), que los filtros cinemáticos no pueden suprimir en su totalidad. Sin embargo, la técnica de AMS cuenta con mayor precisión y sensibilidad que las técnicas convencionales de espectrometría de masas a la hora de determinar la concentración de algunos de los radionucleidos de interés en residuos nucleares, la mayoría de semivida muy larga, cuando se encuentran en muy bajas concentraciones. Al incluir un acelerador tipo tándem entre filtros cinemáticos se consigue, por un lado, eliminar los isóbaros moleculares, como la molécula $^{238}\text{U}^1\text{H}$ en el caso del ^{239}Pu , en el proceso conocido

como *stripping*, y, por otro lado, acelerar las partículas hasta energías del orden del MeV, lo que permite usar detectores nucleares para su identificación final. Además, mediante una combinación adecuada de filtros cinemáticos, se separan las masas cercanas hasta niveles suficientes para abordar su medida en las muestras de interés. Esto permite aumentar la sensibilidad de la técnica disminuyendo en varios ordenes de magnitud los límites de detección como se puede comprobar en la Tabla 2.

Radionúclido	Semivida (años)	LID Técnicas Radiométricas (mBq)	LID AMS (mBq)
^{14}C	$5,73 \times 10^3$	17,14	10^{-4}
^{36}Cl	$3,01 \times 10^5$	4	10^{-6}
^{41}Ca	$9,94 \times 10^4$	15,00	0,1
^{139}I	$1,57 \times 10^7$	17,14	10^{-6}
^{239}Pu	$2,42 \times 10^4$	0,05	5×10^{-4}
^{236}U	$2,39 \times 10^7$	0,05	10^{-6}

Tabla 2. Límites de detección de algunos radioisótopos de larga semivida con técnicas radiométricas y AMS [2].

2.1. Fundamentos de AMS

La Espectrometría de Masas con Aceleradores surge en la década de los 70 del siglo XX y hoy en día es un método que se ha convertido en la técnica de espectrometría de masas ultrasensible para determinar los isótopos de los elementos y los radionúclidos de larga semivida. Existen diversas instalaciones de AMS en todo el mundo, aunque casi todas pueden comprenderse como el acoplamiento de dos sistemas de espectrometría de masas, uno que funciona como inyector de masas y

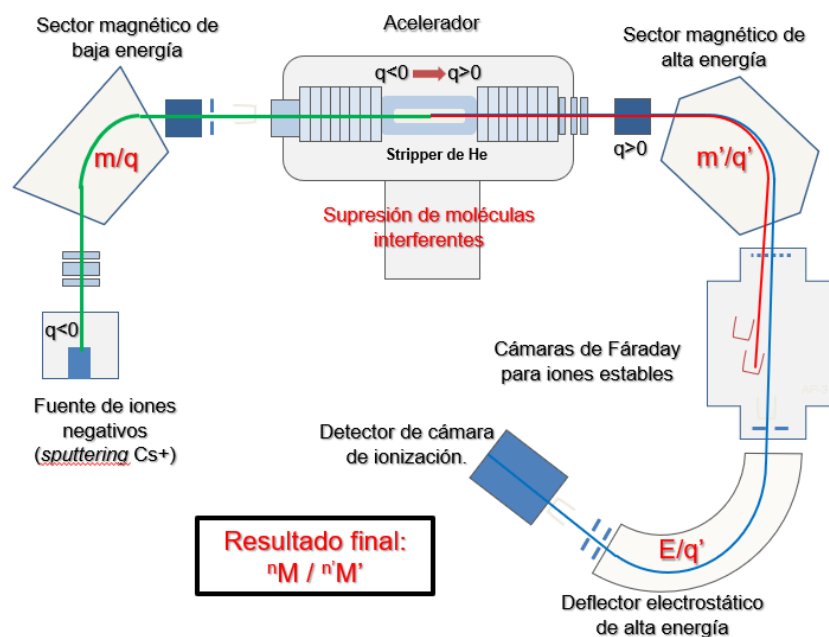


Imagen 1. Esquema de la instalación de AMS del Centro Nacional de Aceleradores.

otro como analizador, que están unidos por un acelerador de partículas. En la Imagen 1; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se representa un esquema de la instalación de AMS de 1 MV que se encuentra en el Centro Nacional de Aceleradores. Los componentes fundamentales de un sistema de AMS son: una fuente de iones negativos de tipo *sputtering* con Cs⁺, dos selectores magnéticos, uno en la zona de baja y otro en la zona de alta energía, un acelerador, un deflector electrostático, un detector y varias cámaras de Faraday.

Como se ha explicado más arriba, la técnica de AMS contabiliza los iones directamente. Para poder extraer los iones, la muestra, tras un proceso radioquímico, se prensa en cátodos metálicos, los cuales son introducidos en la fuente de iones. En el interior de la fuente, los iones se extraen con un estado de carga negativo mediante el proceso de *sputtering*. A continuación, los iones pasan por el primer selector de masas y se inyecta la masa de interés en el acelerador. El acelerador tipo *tándem* acelera doblemente a los iones, consiguiendo aumentar su energía hasta los MeV. Con estas energías podemos eliminar el fondo molecular que pasa el filtro de masas de la zona de baja energía. Esto es posible gracias al proceso de *stripping* que tiene lugar en el centro del acelerador. Tras este proceso, las moléculas, desprendidas de sus electrones, se disocian y los isótopos, con carga positiva son acelerados hasta el final del acelerador donde entran en la zona de alta energía. A la salida del acelerador, los isótopos presentan una dispersión en energía y de estados de carga, por lo que es necesario emplear otro selector magnético y un deflector electrostático para seleccionar la masa, carga y energía de los isótopos que queremos determinar. Estos filtros no son suficientes los casos donde existen isóbaros que llegan a la zona de alta energía. Al ser isótopos de igual carga y masa y poseer la misma energía no es posible distinguirlos en el detector de los isótopos de interés. Sin embargo, al alcanzar energías del orden de los MeV, en algunos casos es posible discriminar los isótopos de interés del isóbaro mediante la diferencia de poder de frenado, lo que ocurre con el ¹⁰Be y el ¹⁰B.

El objeto final de la técnica de AMS es dar un resultado del recuento de los radionúclidos. Ahora bien, la relación entre la cantidad de átomos que se extraen de la muestra en la fuente de iones y los que llegan al detector depende de varios factores. La eficiencia de ionización en la fuente, la eficiencia en el proceso de *stripping* o la eficiencia del detector son algunos de ellos. Puesto que estos factores no son predecibles, es necesario normalizar las tasas de recuento del detector con las de otro isótopo que pueda medirse a la vez que el isótopo de interés, generalmente un isótopo mayoritario del mismo elemento. Por ello, el resultado final de AMS es una relación isotópica.

La ventaja de contabilizar directamente los isótopos no sólo radica en poder aumentar la precisión y la sensibilidad para determinar la concentración de determinados radioisótopos de semivida larga. La alta eficiencia de recuento que ofrece AMS permite reducir el tamaño de muestra haciendo posible, por ejemplo, la determinación de ¹⁴C a partir de miligramos de carbono.

La instalación de AMS del Centro Nacional de Aceleradores [3], SARA (*Spanish Accelerator for Radionuclides Analysis*), pertenece a una primera generación de



Imagen 2. SARA, el sistema de AMS de 1MV del Centro Nacional de Aceleradores.

sistemas compactos de AMS o de baja energía desarrollada hace unos 20 años cuyo terminal permite alcanzar como máximo 1MV. Este sistema se ha puesto a punto para la medida de ^{129}I [4], $^{236,238}\text{U}$ [5], $^{239,240,241}\text{Pu}$ [6], ^{237}Np [7], ^{10}Be [8], ^{14}C [9] o ^{26}Al en diversas matrices como suelos, sedimentos, agua de mar o filtros de aire. En la Imagen 2 se puede ver una fotografía de SARA donde se aprecia la cámara donde se almacenan las muestras (200 como máximo) o carrusel, el acelerador o el detector.

3. Determinación de isótopos de larga semivida en residuos nucleares mediante AMS

De entre todos los radionucleidos que suelen estar presentes en los residuos radioactivos, AMS es capaz de abordar la medida de: ^{14}C ($T_{1/2} = 5,73 \times 10^3$ años), ^{36}Cl ($T_{1/2} = 3,01 \times 10^5$ años), ^{41}Ca ($T_{1/2} = 1,02 \times 10^5$ años), ^{236}U ($T_{1/2} = 2,39 \times 10^7$ años), ^{239}Pu ($T_{1/2} = 2,42 \times 10^4$ años), ^{240}Pu ($T_{1/2} = 6,56$ años), ^{241}Pu ($T_{1/2} = 14$ años) o ^{237}Np ($T_{1/2} = 2,14 \times 10^6$ años). En este trabajo nos centramos en la determinación de ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{236}U , $^{239,240,241}\text{Pu}$ y ^{237}Np mediante AMS.

El ^{36}Cl se produce en las instalaciones nucleares mediante la activación neutrónica del ^{35}Cl (n, γ) ^{36}Cl y ^{36}Ar (n, p) ^{36}Cl que se encuentran en el agua y el aire del sistema de refrigeración de los reactores. Es por esto por lo que nos podemos encontrar el ^{36}Cl en matrices como los filtros de aire, en las resinas utilizadas para el tratamiento de las aguas o en muestras de polvo. Otro de los radioisótopos de interés en la gestión de los residuos nucleares es el ^{41}Ca . Este radioisótopo se origina mediante la activación neutrónica del ^{40}Ca (n, γ) ^{41}Ca que se encuentra en los hormigones que constituyen las paredes de los reactores. Los actínidos como el ^{236}U , $^{239,240,241}\text{Pu}$ o el ^{237}Np son subproductos de la activación por neutrones térmicos del ^{235}U (^{236}U ,

^{237}Np) y del ^{238}U ($^{239,240,241}\text{Pu}$) presentes en el combustible de los reactores convencionales, y son otros de los radioisótopos de gran interés en la caracterización de los residuos nucleares. Salvo el ^{241}Pu , estos radioisótopos son emisores alfa, lo cual implica que en grandes concentraciones pueden generar calor. Por otro lado, el estudio de la concentración de cada actínido por separado puede resultar también de interés y gran utilidad por la información que pueden ofrecer. Por ejemplo, las relaciones isotópicas $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ y $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ están relacionadas con la historia de irradiación del combustible nuclear [10].

3.1. Medida de ^{36}Cl y ^{41}Ca en el CNA

Determinar el ^{36}Cl y el ^{41}Ca en AMS es complicado debido a que cada isótopo se ve interferido por un isóbaro que, en ambos casos, es un elemento que se encuentra en la naturaleza de forma estable y en concentraciones muy superiores a los isótopos de interés. En el caso del ^{36}Cl , está la interferencia del ^{36}S (0,02% de abundancia isotópica) mientras que para el ^{41}Ca interfiere el ^{41}K (6,7% de abundancia). En una instalación de AMS de alta energía es posible discriminar ambos isóbaros del isótopo de interés mediante la diferencia de poder de frenado. En la Figura 1 y en la Figura 2 se representa la diferencia de poder de frenado de Cl y S y de Ca y K en C_4H_{10} , gas utilizado en el detector. Como puede comprobarse, para discriminar los isótopos de interés de sus respectivos isóbaros mediante la diferencia de poder de frenado, es necesario suministrar a los iones una energía muy superior a la que se puede alcanzar mediante la instalación de 1MV del CNA ($>1\text{ MeV/uma}$). Sin embargo, esto no impide que se pueda determinar la concentración de ^{41}Ca y de ^{36}Cl en nuestra instalación en el caso de residuos nucleares en los que se esperan relaciones isotópicas muy superiores a las de muestras ambientales, ya que podemos recurrir a otros métodos alternativos.

Muchos de los elementos interferentes no forman iones negativos. Este recurso es el que se utiliza para eliminar la interferencia de ^{41}K para determinar el ^{41}Ca en el CNA. Durante el proceso radioquímico, el Ca se concentra precipitándolo como CaF_2 . En la fuente de iones, al inyectar el Ca como molécula CaF_3 , evitamos la formación masiva de KF_3 , ya que este compuesto no es estable [11], y podemos conseguir disminuir la presencia de ^{41}K en varios ordenes de magnitud. Puesto que la radioquímica no es totalmente efectiva, hay una presencia de K que está presente en el cátodo y esto hace que se aprecien cuentas de ^{41}K en el detector, las cuales no pueden distinguirse de las cuentas de ^{41}Ca . Sin embargo, la interferencia de ^{41}K que pueda llegar al detector es posible estimarla mediante la medida del isótopo ^{39}K y haciendo uso de la relación isotópica natural $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ [11].

Con los blancos instrumentales, preparados a partir de CaCO_3 , se ha medido el cociente isotópico $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ correspondiente al fondo instrumental. El límite de detección al que se ha llegado corresponde a un cociente isotópico de 10^{-11} , que implica un nivel de actividad de ^{41}Ca de 32,5 mBq/g, considerando un gramo de Ca. Este límite de detección es suficiente para determinar la cantidad de ^{41}Ca en muestras procedentes de reactores nucleares y demás instalaciones radiactivas ya

que se esperan cocientes isotópicos $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ con valores comprendidos entre 10^{-9} y 10^{-5} [12].

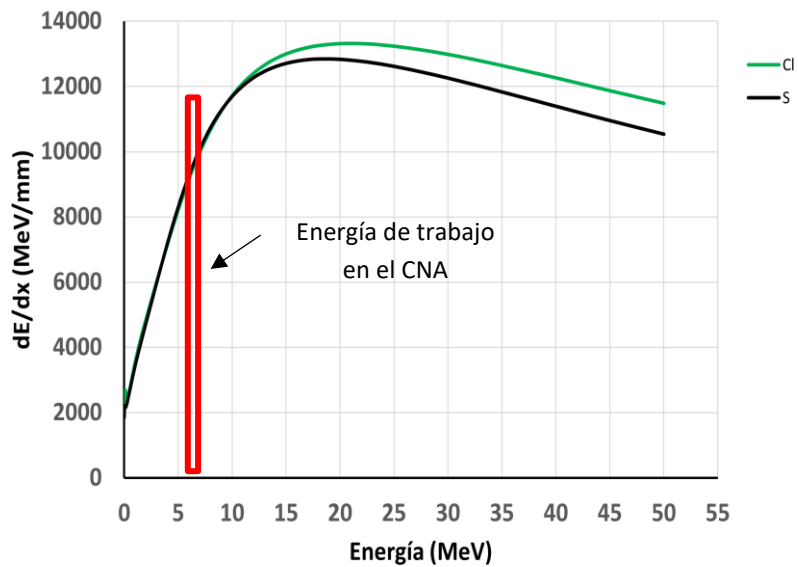


Figura 1. Simulación de la diferencia de poder de frenado de Cl y S en C₄H₁₀ realizada con SRIM.

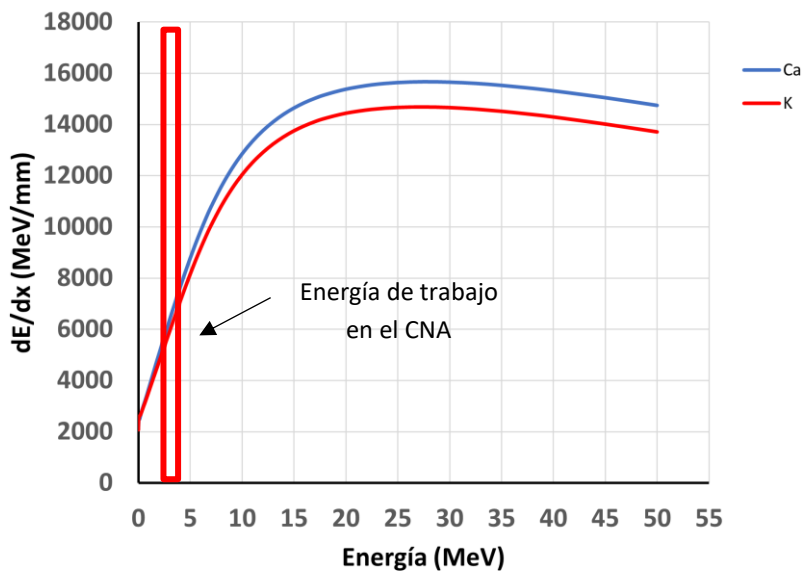


Figura 2. Simulación de la diferencia de poder de frenado de Ca y K en C₄H₁₀ realizada con SRIM.

En el caso del ^{36}Cl , no podemos recurrir al uso de un compuesto estable para extraer los iones de Cl de la fuente y retener los de S, ya que el Cl se extrae de la fuente como ion atómico. Por ello es fundamental que durante el proceso radioquímico de la muestra se elimine el máximo S posible. Como el Cl se extrae de las muestras en forma de AgCl, el S precipita junto con el Cl ya que el compuesto Ag₂S es altamente

insoluble. Para eliminar la presencia de este S se pueden introducir pasos intermedios antes de prensar las muestras en los cátodos para su medida por AMS. Uno de los métodos consiste en precipitar el AgCl, disolver este compuesto con NH₃ y añadir unas gotas de BaNO₃ para precipitar el S en forma de BaSO₄. Posteriormente, el Cl se vuelve a precipitar en forma de AgCl acidulando la disolución. Por otro lado, existe la posibilidad de utilizar las resinas de intercambio iónico, las cuales pueden retener el Cl y el S y permiten extraer por separado cada elemento. De esta forma, la disolución inicial que contiene el Cl se introduce en la resina y, tras su extracción, se precipita en forma de AgCl. En este trabajo se ha empleado la resina AG1X8 y se ha utilizado una disolución de HNO₃ 0,02M para extraer el Cl.

El cociente isotópico ³⁶Cl/³⁵Cl que se obtiene durante la medida de blancos instrumentales preparados con KCl es del orden de 10⁻⁹. Si consideramos 1 gramo de Cl, el nivel de actividad de ³⁶Cl correspondiente a este cociente isotópico es de 961 mBq/g. A pesar de que el límite de detección es superior al que podría obtenerse empleando técnicas de recuento de emisiones radiactivas, este límite está muy por debajo del límite de actividad que establece la Directiva 2013/59/Euratom para desclasificar una muestra contaminada con ³⁶Cl establecido, que está en 1000 Bq/g. Por otro lado, los niveles de actividad que se esperan en muestras procedentes de reactores nucleares oscilan entre 4 – 8 Bq/g [13].

⁴¹ Ca/ ⁴⁰ Ca	⁴¹ Ca (mBq/g)	³⁶ Cl/ ³⁵ Cl	³⁶ Cl (mBq/g)
10 ⁻¹¹	32,5	10 ⁻⁹	961

Tabla 3. Límite de detección para ⁴¹Ca y ³⁶Cl en AMS en el CNA. Actividad específica determinada a partir de 1 gramo de Ca y de Cl, respectivamente.

3.2. Medida de ²³⁶U, ^{239,240,241}Pu y ²³⁷Np en el CNA

Como se ha mencionado antes, la determinación de la concentración de algunos isótopos como ²³⁶U, ^{239,240,241}Pu o ²³⁷Np que se encuentran presentes en los residuos nucleares puede ofrecer información sobre la trazabilidad de las fuentes de contaminación o sobre el paradero de las muestras, además de establecer si el nivel de radioisótopos está por encima o por debajo del límite establecido para clasificar los residuos como RAA, RBMA, RBBA o declarar los residuos como exentos.

En el CNA habitualmente se determinan las concentraciones de ²³⁶U, ^{239,240,241}Pu y ²³⁷Np en muestras medioambientales en general (e.g. suelos, filtros de aire o agua de mar). Debido a la abundancia del ²³⁸U en estas matrices naturales y a las bajas concentraciones implicadas de estos radionucleidos, la medida de ²³⁹Pu y de ²³⁷Np requiere de una buena separación química del U. Esto no ocurre en el caso de residuos nucleares, donde la presencia de ²³⁸U suele ser residual y los actínidos se encuentran en concentraciones varios órdenes de magnitud superior. En este trabajo, proponemos un método radioquímico que simplifique el procesamiento de las muestras para medir por AMS y que permita aglutinar todos los radioisótopos de interés en un mismo cátodo.

El proceso radioquímico propuesto se esquematiza en la Imagen 3. Se parte de una disolución obtenida mediante una digestión ácida de la muestra en microondas. A continuación, se usa una resina UTEVA para retener el U, Np y Pu de la disolución. Finalmente, los elementos extraídos de la resina se concentran en una matriz de óxido de hierro para su posterior prensado en único cátodo para su medida por AMS.

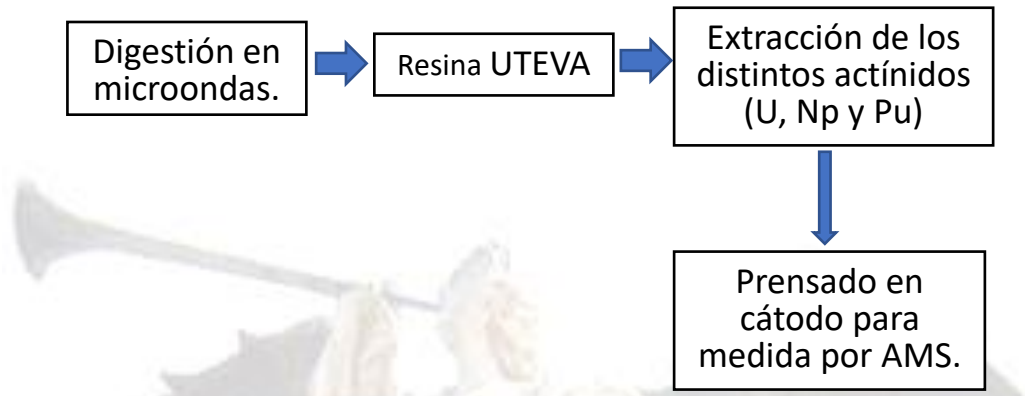


Imagen 3. Esquema del proceso radioquímico simplificado para la medida de U, Np y Pu en un mismo cátodo.

En la Tabla 4 se recogen los resultados de la medida de dos muestras procedentes de residuos radiactivos proporcionadas por el centro de almacenamiento de El Cabril. Nuestro objetivo principal consistía en comprobar la viabilidad del método radioquímico y, a la vista de los resultados, podemos decir que ha funcionado ya que nos ha permitido determinar todos los radioisótopos que nos propusimos inicialmente. Con el fin de comprobar si los resultados son comparables a muestras procedentes de una zona activa como un reactor nuclear, se han comparado los cocientes isotópicos obtenidos con los valores que pueden observarse en muestras ambientales afectadas únicamente por el *global fallout* (Tabla 4). La diferencia entre las dos muestras de residuos nucleares y los valores del *global fallout* es notable llegando a obtenerse unos cocientes isotópicos en las muestras medidas de hasta 5 órdenes de magnitud mayor en el caso del $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, y de un orden de magnitud en el caso de $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$.

	RCO1702	CO1701	Global fallout
$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$ (6,0%)	$6,03 \cdot 10^{-6}$ (4,0%)	10^{-9}
$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	0,327 (3,0%)	0,315 (3,0%)	0,18
$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	0,0941 (4,5%)	0,0940 (2,1%)	0,001
^{236}U (mBq/g)	0,025 (0,002)	0,038 (0,001)	-
^{237}Np (mBq/g)	0,0402 (0,0008)	0,095 (0,002)	-
^{239}Pu (mBq/g)	8,8 (0,2)	18,4 (0,4)	-

Tabla 4. Cocientes isotópicos medidos en las muestras reales junto con las concentraciones de los isótopos de ^{236}U , ^{237}Np y ^{239}Pu y los valores típicos de muestras ambientales.

4. Conclusiones

La Espectrometría de Masas con Aceleradores demuestra, una vez más, ser una técnica eficaz en la determinación de ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{236}U , $^{239,240,241}\text{Pu}$ y ^{237}Np que se encuentran en bajas concentraciones en residuos nucleares. Determinar de una forma más precisa la concentración de radioisótopos de larga semivida en los residuos nucleares puede ayudar a gestionar de una forma óptima el espacio de almacenamiento, ya que pueden obtenerse resultados más concluyentes. En nuestro caso, hemos comprobado que podemos determinar la concentración de ^{41}Ca y ^{36}Cl a unos límites de detección muy por debajo de los establecidos para desclasificar los residuos, a pesar de las dificultades que presenta la determinación de estos radionúclidos mediante AMS por la presencia de isóbaros que son estables en la naturaleza y mucho más abundantes que los isótopos de interés. No obstante, aun seguimos trabajando para reducir los límites de detección y poder llegar a determinar concentraciones más bajas de ^{41}Ca y ^{36}Cl .

En el caso de la propuesta de un método simplificado para determinar la concentración de ^{236}U , $^{239,240,241}\text{Pu}$ y ^{237}Np en una misma medida, se ha comprobado que el método es viable. Por otro lado, se ha comparado con los valores de la concentración de estos radioisótopos que presentan muestras afectadas sólo por el *global fallout* comprobando que los cocientes en las muestras de residuos nucleares son varios ordenes de magnitud más alto para el caso de ^{236}U y de un orden de magnitud en el caso de $^{240,241}\text{Pu}$.

Estos resultados nos permiten afirmar que la caracterización de muestras activas utilizando la técnica de AMS es mucho más eficaz que las técnicas radiométricas para obtener información sobre la concentración de algunos radioisótopos con muy baja actividad específica, ya que, por un lado se necesita muy poca cantidad de muestra, basta con menos de 1g de material, lo que permite además tener mayor seguridad en el manejo de las muestras y, por otro lado, que las medidas pueden realizarse en un periodo de tiempo de varias horas, comparado con las técnicas convencionales de recuento de las emisiones radiactivas que necesitarían días o incluso semanas.

5. Bibliografía

- [1] IAEA, *Normas de seguridad del OIEA para la protección de las personas y el medio ambiente*. 1994.
- [2] X. Hou and P. Roos, "Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples," *Analytica Chimica*

- Acta*, vol. 608, no. 2, pp. 105–139, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.12.012>.
- [3] E. Chamizo *et al.*, “Status of the compact 1MV AMS facility at the Centro Nacional de Aceleradores (Spain),” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, no. 10, pp. 2217–2220, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.02.061>.
- [4] J. M. Gómez-Guzmán, J. M. López-Gutiérrez, A. R. Pinto-Gómez, and E. Holm, “¹²⁹I measurements on the 1MV AMS facility at the Centro Nacional de Aceleradores (CNA, Spain),” *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 70, no. 1, pp. 263–268, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.07.018>.
- [5] E. Chamizo, M. Christl, and L. K. Fifield, “Measurement of ²³⁶U on the 1MV AMS system at the Centro Nacional de Aceleradores (CNA),” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 358, pp. 45–51, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.05.008>.
- [6] E. Chamizo, S. M. Enamorado, M. García-León, M. Suter, and L. Wacker, “Plutonium measurements on the 1MV AMS system at the Centro Nacional de Aceleradores (CNA),” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, no. 22, pp. 4948–4954, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.08.001>.
- [7] M. López-Lora and E. Chamizo, “Accelerator Mass Spectrometry of ²³⁷Np, ²³⁹Pu and ²⁴⁰Pu for environmental studies at the Centro Nacional de Aceleradores,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 455, pp. 39–51, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.06.018>.
- [8] S. Padilla, J. M. López-Gutiérrez, G. Manjón, R. García-Tenorio, J. A. Galván, and M. García-León, “Meteoric ¹⁰Be in aerosol filters in the city of Seville,” *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 196, pp. 15–21, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.10.009>.
- [9] F.-J. Santos Arévalo, I. Gómez Martínez, and L. Agulló García, “¹⁴C SIRI samples at CNA: Measurements at 200kV and 1000kV,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 361, pp. 322–326, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.03.058>.
- [10] K. Hain *et al.*, “²³³U/²³⁶U signature allows to distinguish environmental emissions of civil nuclear industry from weapons fallout,” *Nature Communications*, vol. 11, no. 1, p. 1275, 2020, doi: [10.1038/s41467-020-15008-2](https://doi.org/10.1038/s41467-020-15008-2).
- [11] C. Vockenhuber, T. Schulze-König, H. A. Synal, I. Aeberli, and M. B. Zimmermann, “Efficient ⁴¹Ca measurements for biomedical applications,”

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, vol. 361, 2015, doi: 10.1016/j.nimb.2015.05.014.

- [12] C. Vivo Vilches, “ ^{41}Ca measurement with low energy accelerator mass spectrometry (leams) at the Centro Nacional de Aceleradores.” Sep. 2018, Accessed: Jun. 28, 2022. [Online]. Available: <https://idus.us.es/handle/11441/79088#.YrrxZpcl-RY.mendeley>
- [13] I. Llopart-Babot *et al.*, “On the determination of ^{36}Cl and ^{129}I in solid materials from nuclear decommissioning activities”, doi: 10.1007/s10967-022-08327-9.



10. ARNAU COMA



Definición y optimización de un procedimiento para la obtención de microesferas centelladoras de plástico entrecruzado.

Arnau Coma Garcia⁽¹⁾, Alex Tarancón Sanz^{(1),(2),(3)}, Héctor Bagán Navarro⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería Química y Química Analítica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, ES-08028 Barcelona

(2) Programa Serra-Húnter, Generalitat de Catalunya, Barcelona, España

(3) Institut de Recerca de l'Aigua, Univesitat de Barcelona, España

Palabras clave: radioactividad, centelleo, polimerización, microesferas, plástico

I. Introducción

La técnica de centelleo líquido es de las más utilizadas para la determinación y cuantificación de radionúclidos emisores alfa y beta (1). Sin embargo, dicha técnica presenta diversos inconvenientes, como podría ser una baja selectividad, dificultad en la automatización de metodologías, y la generación de residuos mixtos (orgánicos y radiactivos) de difícil tratamiento. Durante los últimos años se ha estado desarrollando una alternativa para el centelleo líquido, basada en materiales plásticos con carácter centellador (PS). El centelleo plástico evita la generación de residuos mixtos de carácter radioactivo y tóxico (orgánicos), así como ofrece la posibilidad de realizar determinaciones online. También, se pueden combinar con extractantes selectivos, permitiendo la separación y medida en un mismo soporte (PSresin).

Se ha comprobado que los centelladores plásticos con más proyección para la medida de emisores alfa y beta son aquellos obtenidos en forma de microesfera (PSm) debido a sus buenas capacidades centelladoras. La obtención de PSm, por parte del grupo de investigación, se realiza mediante el procedimiento de evaporación-extracción a partir de poliestireno lineal y se obtienen partículas esféricas con tamaños controlados entre 20 y 300 μm (2). Las PSm, al estar compuestas por un polímero lineal, cuentan con ciertas limitaciones, como podría ser una baja resistencia a medios orgánicos, hecho que dificulta su uso en dichos medios; baja resistencia a medios ácidos y alcalinos, hecho que también limita sus aplicaciones; y, en el caso de las PSresin o medidas en continuo, en determinados casos se puede producir una lixiviación del extractante.

Una posible solución a estas limitaciones sería la incorporación de un agente entrecruzador en la estructura polimérica. La polimerización por dispersión entre mezclas de monómeros de estireno y divinilbenceno (DVB) produce partículas esféricas de polímero entrecruzado, con una estructura de red tridimensional, la cual aumenta considerablemente su resistencia a medios agresivos, como orgánicos, alcalinos o ácidos (3–6). Estas partículas pueden encapsular solutos fluorescentes, como el PPO y el POPOP, en su estructura, obteniendo un centellador plástico de alta resistencia debido al entrecruzamiento entre cadenas de poliestireno (CPSm). La obtención de estos materiales produciría, a priori, una mejora en las propiedades de los centelladores plásticos, como, por ejemplo, el poder usar distintos disolventes orgánicos para generar porosidad en su superficie (7,8) o el uso de medios agresivos para funcionalizar la



superficie de las CPSm (9,10).

En este trabajo se propone un método de síntesis para la obtención de microesferas de centellador plástico entrecruzado (CPSm). El método se ha desarrollado y evaluado en base al estudio del efecto de la adición del DVB a la estructura polimérica mediante el análisis de las capacidades centelladoras de los materiales obtenidos, así como la morfología y la resistencia a la extracción de los solutos fluorescentes mediante disolventes orgánicos.

II. Experimental

II.1. Procedimiento de síntesis

Las CPSm fueron obtenidas mediante un método de polimerización por dispersión basado en reacciones por radicales libres. 10 g de PVA fueron añadidos a 100 mL de agua doblemente desionizada previamente desoxigenada, y disueltos a una temperatura de 80°C. Las fases orgánicas se prepararon siguiendo proporciones estireno:DVB (v/v) crecientes, 2:1, 2:1,5, 1:1 y 1:2. Los solutos orgánicos y el iniciador fueron añadidos a la fase orgánica y disueltos, en proporciones (m/m) 2,5% para el PPO, 0,07% para el POPOP y 0,08% para el AIBN.

La fase orgánica se añadió lentamente sobre la fase acuosa usando una jeringa conectada a una aguja. La mezcla se mantuvo en agitación a 11 Hz, usando un agitador magnético, y a 80°C en un baño de aceite durante 20 h, para obtener polimerizaciones completas. Pasado este tiempo, la suspensión a temperatura ambiente se filtró y se lavó 3 veces con etanol y agua. Las CPSm obtenidas se secaron a 40°C en una estufa.

II.2. Capacidades centelladoras

Las muestras radiactivas fueron preparadas añadiendo 0,5 g de CPSm y 200 µL de la solución patrón correspondiente, o agua doblemente desionizada en el caso de los blancos, en viales de centelleo de polietileno de 6 mL. Los viales fueron homogeneizados en un Vortex a 50 Hz durante 3 minutos. Para la determinación de las eficiencias de detección, cada vial se analizó durante 15 minutos en un detector Quantulus.

Las soluciones activas se prepararon por dilución de una cantidad conocida de una solución patrón activa de cada radionúclido (^3H , ^{14}C , ^{241}Am o $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) en un volumen conocido de agua doblemente desionizada. La actividad añadida a los viales analizados fue de aproximadamente 4,000 Bq/g para el ^3H , 33 Bq/g para el ^{14}C , 13 Bq para el ^{241}Am y 19 Bq para el $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Todas las soluciones fueron preparadas por peso.

II.3. Test de degradación

Los polímeros obtenidos fueron tratados con diclorometano (DCM), acetona, metanol (MeOH), tolueno y hexano. 5 g de cada polímero se adicionaron en un vial de vidrio de 20 mL cerrado herméticamente, junto con 10 mL de disolvente. Los viales se agitaron durante 24 h. Pasado este tiempo, se extrajo el líquido y se filtró una alícuota de 3 mL, que se lavó con metanol para eliminar todo el poliestireno residual. Cada extracto se analizó por HPLC-PDA a 360 nm para la determinación de la cantidad de POPOP extraído, y a 303 nm para el PPO.

Los polímeros tratados se filtraron y se lavaron con agua doblemente desionizada, para ser analizados tal y como se describe en el apartado II.2.



III. Resultados

III.1. Efecto del DVB

El efecto que produce la adición de DVB en la estructura polimérica fue evaluado mediante la eficiencia de detección para distintos radionúclidos emisores β de distinta energía (i.e. ^3H para baja energía, ^{14}C para media energía y ^{90}Sr en equilibrio secular con el ^{90}Y para alta energía) así como ^{241}Am como radionúclido emisor α . Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Eff. Det. [%]	PSm	1:2	1:1	2:1,5	2:1
^3H	1,40	1,30	1,40	1,70	1,90
^{14}C	59,8	57,4	59,4	61,2	60,0
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	188,3	184,8	183,6	189,2	187,9
^{241}Am	91,9	96,7	97,6	94,7	91,8

Tabla 1. Eficiencias de detección obtenidas en el análisis de distintos radionúclidos para cada uno de los polímeros sintetizados, comparados con las PSm de referencia.

Se puede observar, en primer lugar, que, en todos los casos, las eficiencias de detección son comparables a las obtenidas con las PSm de polímero lineal usado como referencia. Se puede notar en la Tabla 1 que estos no presentan desviaciones significativas entre los materiales con distintas proporciones de DVB, concluyendo que éste no produce afectaciones importantes en la eficiencia de detección de los polímeros.

Sin embargo, se puede apreciar, en el caso del ^3H , una disminución progresiva de la eficiencia de detección, inversamente proporcional al contenido en DVB del polímero. Para el resto de radionúclidos, este fenómeno no es apreciable, con lo que se puede afirmar que solamente tiene lugar en emisores beta de baja energía. Para poder dar una explicación a este hecho, se generan principalmente 3 hipótesis. En primer lugar, la adición de DVB podría producir efectos de quenching capaces de reducir la eficiencia del mecanismo de centelleo, aunque éstas no serían apreciables para radionúclidos emisores alfa y beta de media y alta energía. Una segunda hipótesis sería que un factor determinante en la generación y transmisión de fotones es el tamaño medio de partícula, tal y como se demuestra en trabajos anteriores de los autores (11). Por último, un efecto en la polaridad del polímero podría reducir la cantidad de partículas detectadas, ya que implicaría un menor contacto con la solución activa, siempre y cuando ésta sea acuosa. Las partículas con menor energía necesitan de un mayor contacto con el material centellador, ya que tienen un corto recorrido, pues una reducción en este contacto podría traducirse en una pérdida de fotones debido a una pérdida de desintegraciones detectadas por el polímero.

III.1.1. Efecto de quenching del DVB.

Con el objetivo de estudiar si el DVB produce afectaciones en el mecanismo de transmisión de energía en los polímeros, se procede a un análisis de los espectros obtenidos en las medidas de centelleo en un detector Quantulus (Figura 1).

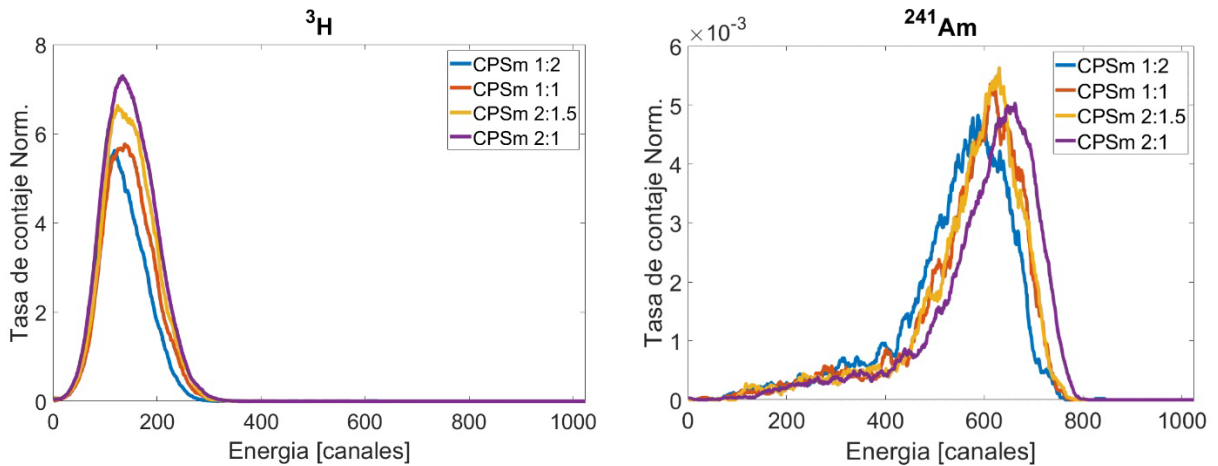


Figura 1. Espectros obtenidos en el análisis de patrones de ^3H y ^{241}Am con los polímeros sintetizados.

En todos los casos, se observa un desplazamiento hacia bajas energías a medida que la proporción de DVB aumenta en la estructura polimérica. Este hecho podría ser debido a una reducción en la transferencia de energía durante el mecanismo de centelleo, producida por un aumento en la rigidez de la estructura polimérica. Por lo tanto, se puede confirmar la hipótesis planteada para las afectaciones del DVB sobre las PSm, aunque estas no tendrían gran relevancia para su aplicación.

III.1.2. Efecto del tamaño de partícula.

Para comprobar la hipótesis en la cual se plantea un efecto debido a la dispersión de tamaños, se realiza un análisis de tamaño a los polímeros sintetizados mediante granulometría, mostrado en la Figura 2. Se puede observar, en primer lugar, que el método de síntesis por polimerización produce una dispersión mayor que por evaporación-extracción. Por el contrario, no se aprecian variaciones significativas entre las dispersiones obtenidas para los polímeros sintetizados, descartando un efecto producido por un cambio de tamaño.

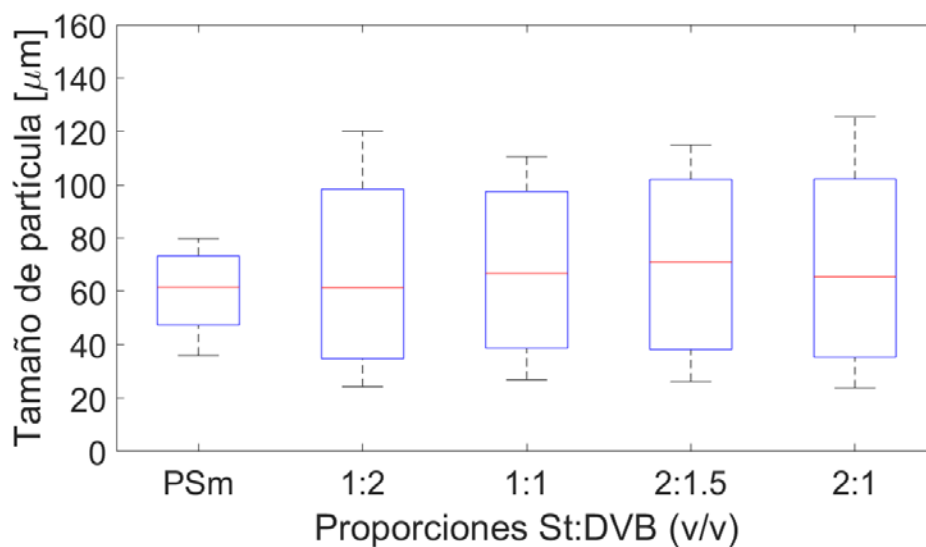


Figura 2. Dispersión de tamaño de partícula en los polímeros sintetizados, comparados con las PSm de referencia.

III.1.3. Polaridad de los materiales.

Para la tercera hipótesis, nos fijamos en los rendimientos de síntesis obtenidos en las polimerizaciones. En la Figura 3 se han representado dichos valores, y se puede observar una disminución significativa del mismo con la reducción de la proporción de DVB utilizada.

La adición de proporciones elevadas de DVB en la fase orgánica produce una disminución en la polaridad. En consecuencia, la separación de ambas fases, acuosa y orgánica se ve optimizada, por lo que las micelas generadas por el PVA añadido aumentan su estabilidad. Estas condiciones son mejores para la polimerización, y se producen cadenas de polímero más largas y apolares. Esta reducción en la polaridad del material produce un peor contacto con las soluciones activas, que en el caso de emisores beta de baja energía, se traducen en una disminución de la cantidad de energía depositada en el centellador plástico, produciendo un número de fotones inferior. Así pues, este hecho parece indicar que esta hipótesis parece ser la de más peso para explicar el efecto observado sobre las eficiencias de detección del tritio.

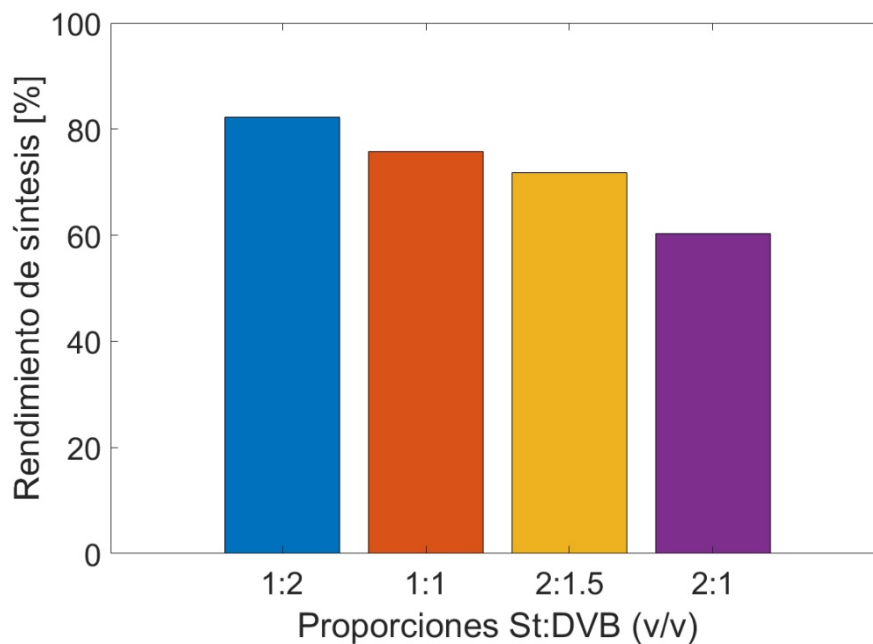


Figura 3. Rendimientos de síntesis obtenidos en las polimerizaciones realizadas.

III.2. Test de degradación

La resistencia de los materiales obtenidos fue evaluada mediante un test de degradación con el uso de diferentes disolventes orgánicos de distinta polaridad, como son el diclorometano, la acetona, el metanol, el tolueno y el hexano. Las PSm extraídas con dichos disolventes se usaron como centelladores plásticos en el análisis de distintas soluciones activas, de las cuales se muestra como ejemplo el análisis de una solución de ^{241}Am (Figura 4). Tal y como se puede observar, no se aprecian variaciones significativas entre las distintas PSm, en las diferentes proporciones de DVB, así como tampoco se observa una disminución de la eficiencia de detección con respecto a las partículas obtenidas sin ser expuestas a los disolventes. En cuanto a las propiedades ópticas, se puede observar como en todos los casos los espectros obtenidos

durante el análisis en el detector Quantulus aparecen solapados totalmente (Figura 5), descartando una degradación del material por efecto del disolvente. Por lo tanto, se puede afirmar que la estructura del polímero presenta resistencia en medios orgánicos manteniendo constantes sus capacidades centelladoras.

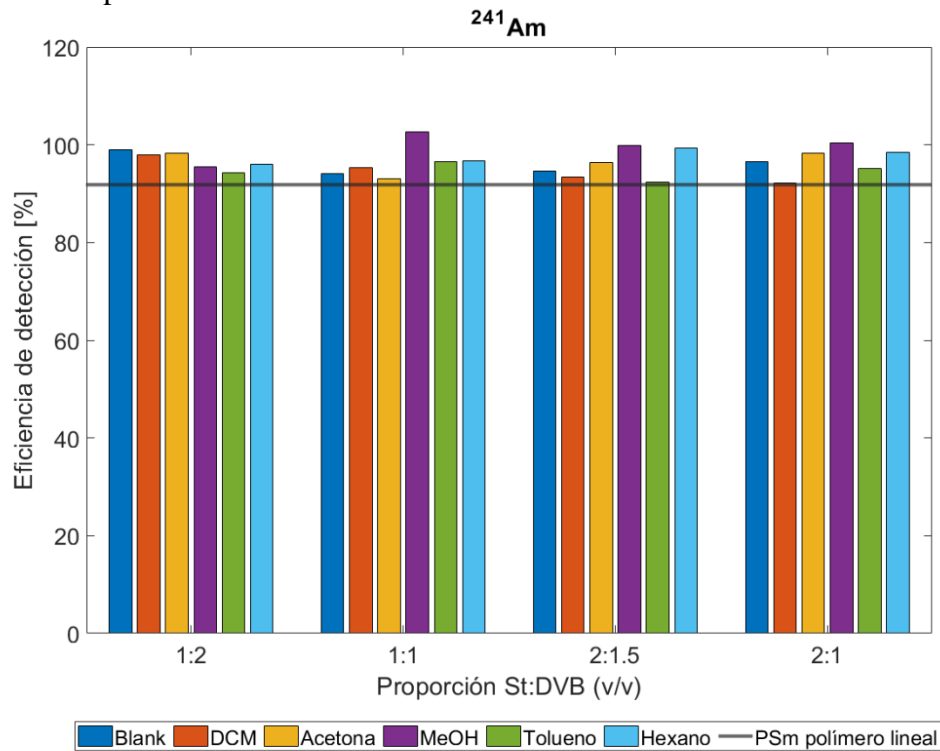


Figura 4. Eficiencias de detección obtenidas una vez realizado el test de degradación.

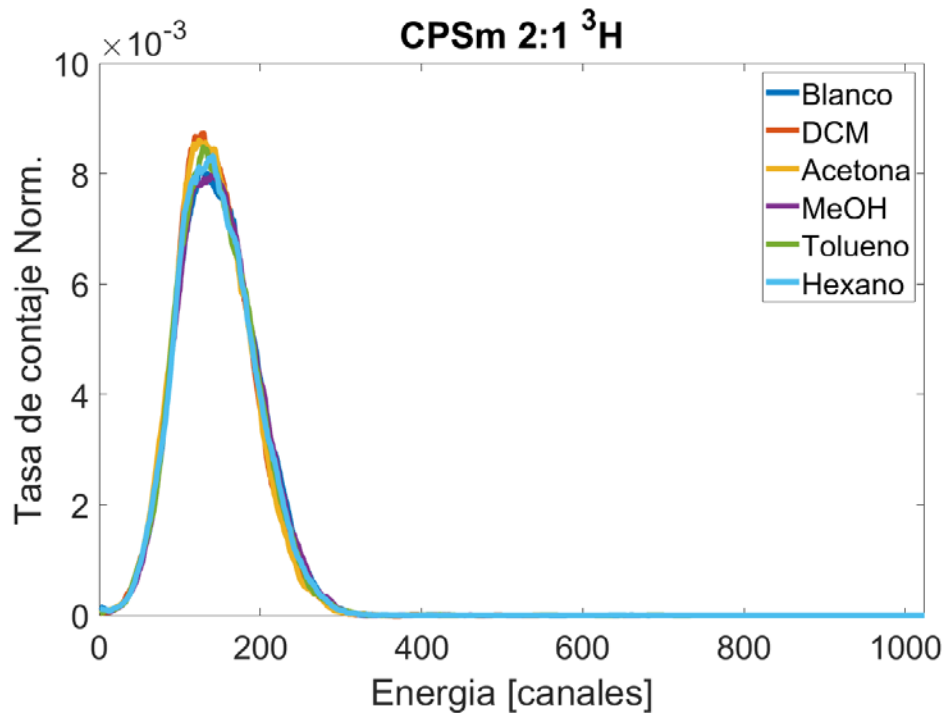


Figura 5. Ejemplo de espectros obtenidos una vez realizado el test de degradación para los análisis de ³H

usando las CPSm en proporción St:DVB (v/v) 2:1.

En cuanto a los solutos extraídos, cada uno de los extractos obtenidos se ha analizado mediante HPLC-PDA para determinar la cantidad presente en cada uno. Los resultados de la Tabla 3 muestran una alta extracción tanto para PPO como para POPOP. Este hecho significaría que los solutos no se encuentran encapsulados en su totalidad, sino que una gran parte de estos se mantienen adheridos a la superficie de las partículas, permitiendo su extracción. Aun así, tal y como se ha comprobado anteriormente, esta elevada extracción no produce ningún efecto apreciable en las capacidades centelladoras de los materiales, por lo que se concluye que el mecanismo de centelleo no se ve afectado por una disminución en la concentración de los solutos fluorescentes.

Más detalladamente, se observa como la extracción en metanol y hexano es significativamente menor en todos los casos, indicando una alta resistencia de las CPSm a ambos disolventes. Además, en el caso del PPO se observa como en las CPSm con más proporción de DVB, la extracción de solutos se reduce en un 30%, indicando un aumento de la resistencia de la estructura en aumentar el DVB.

St:DVB (v/v)	DCM		Acetona		MeOH		Tolueno		Hexano	
	PPO	POPOP	PPO	POPOP	PPO	POPOP	PPO	POPOP	PPO	POPOP
1:2	63	83	45	58	12	3	56	83	22	<LQ
1:1	64	54	44	37	11	2	56	69	18	<LQ
2:1.5	91	67	73	44	24	3	87	49	37	<LQ
2:1	94	64	68	58	21	4	83	81	35	<LQ

Tabla 3. Cantidades de PPO/POPOP [%] extraídas de las partículas por cada disolvente usado.

IV. Conclusiones

El método descrito permite obtener microesferas de centellador de plástico entrecruzado (CPSm) con propiedades morfológicas y de centelleo comparables con las microesferas de centellador de polímero lineal (PSm).

En cuanto al efecto del DVB, se ha demostrado que no causa pérdidas en términos de eficiencia de detección, aunque tiene un ligero efecto en la posición del espectro. Además, se ha observado que el DVB provoca variaciones en la polaridad de los materiales, lo que puede, en ciertos casos, dificultar el análisis de muestras acuosas. Con todo ello, se puede afirmar que las CPSm obtenidas pueden ser un buen material centellador en determinaciones radiométricas.

En cuanto a la resistencia de las partículas, se ha observado que la adición de DVB no impide la extracción de los solutos fluorescentes encapsulados por disolventes orgánicos. Aun así, se ha demostrado que este hecho no afecta a las propiedades de centelleo de las CPSm. También se ha observado que el DVB evita la disolución de las partículas en disolventes orgánicos, permitiendo su posterior modificación mediante el uso de porógenos orgánicos para la obtención de poros o funcionalización de la superficie de los polímeros.

V. Referencias

1. Hou X. Liquid scintillation counting for determination of radionuclides in environmental and



- nuclear application. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018;318(3):1597–628.
2. Santiago LM, Bagán H, Tarancón A, Garcia JF. Synthesis of plastic scintillation microspheres: Evaluation of scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2013; 698:106–16.
 3. Eun Shim S, Yang S, Hee Choi H, Choe S. Fully Crosslinked Poly(styrene-co-divinylbenzene) Microspheres by Precipitation Polymerization and Their Superior Thermal Properties. 2004.
 4. Zhang J, Chen Z, Wang Z, Zhang W, Ming N. Preparation of monodisperse polystyrene spheres in aqueous alcohol system. *Materials Letters*. 2003;57(28):4466–70.
 5. Lee J, Ha JU, Choe S, Lee CS, Shim SE. Synthesis of highly monodisperse polystyrene microspheres via dispersion polymerization using an amphoteric initiator. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006;298(2):663–71.
 6. Wang D, Yu B, Cong HL, Wang YZ, Wu Q, Wang JL. Synthesis of monodisperse polystyrene microspheres by seeding polymerization. *Integrated Ferroelectrics*. 2013 Jan 1;147(1):41–6.
 7. Cheng CM, Micale FJ, Vanderhoff JW, El-Aasser MS. Pore structural studies of monodisperse porous polymer particles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1992;150(2):549–58.
 8. Cheng CM, Vanderhoff JW, El-Aasser MS. Monodisperse Porous Polymer Particles: Formation of the Porous Structure. Vol. 30, *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc; 1992.
 9. Yang C, Guan Y, Xing J, Liu H. Surface functionalization and characterization of magnetic polystyrene microbeads. *Langmuir*. 2008;24(16):9006–10.
 10. Tongta A, Liapis AI, Hagen S. Synthesis of anion exchange adsorbent particles by surface functionalization of polystyrene-divinylbenzene based spherical porous matrices. *Separations Technology*. 1996;6(1):77–89.
 11. Tarancón A, Bagán H, García JF. Plastic scintillators and related analytical procedures for radionuclide analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2017 Nov 1;314(2):555–72.

11. AIXA J. SEVILLA



Determinación de uranio y torio en materias primas procedentes de la industria cerámica para la evaluación de su impacto radiológico

A. J. Sevilla, M. Sáez-Muñoz, J. Ortiz y S. Martorell,

Laboratorio de Radiactividad Ambiental. Grupo MEDASEGI. Universitat Politècnica de València.

Camino de Vera s/n, 46022, Valencia

+34 963877098

aiseter@etsii.upv.es

Resumen – El trabajo presenta los resultados de la aplicación y puesta a punto de un procedimiento radioquímico para la determinación de uranio y torio en materias primas sólidas de la industria cerámica. Este procedimiento se divide en cuatro etapas: pretratamiento o tratamiento de la muestra por fusión, separación química por resinas de intercambio iónico, preparación de la fuente por electrodeposición y medida por espectrometría alfa. El método desarrollado se ha aplicado a diferentes materiales NORM cuyas cadenas de desintegración de ^{238}U y ^{232}Th se encuentran en equilibrio secular como en los silicatos de circonio, y a otros que están en desequilibrio como los pigmentos cerámicos.

Palabras clave: uranio, torio, NORM, cerámicas, equilibrio secular.

I. Introducción

El sector de la industria cerámica es de los más significativos dentro de la Comunidad Valenciana y se encuentra formado por distintos tipos de industrias como las plantas de molienda de arena de circonio, las industrias de producción de fritas y pigmentos, las atomizadoras y productoras de baldosas cerámicas, etc. En la mayoría de estas industrias se emplean materiales NORM (“Naturally Occurring Radioactive Material”) como las arenas de circonio, las cuales contienen isótopos naturales de las cadenas de desintegración del ^{238}U y ^{232}Th . Los minerales de circonio que se emplean presentan actividades de uranio y torio superiores al límite de exención de 500 Bq/kg incluidos en la Guía GS11.02 del Consejo de Seguridad Nuclear [1] por lo que es necesaria su cuantificación para



llevar a cabo la evaluación del impacto radiológico de dichas industrias siguiendo la metodología propuesta en la Guía GS11.03 del Consejo de Seguridad Nuclear [2].

Según esta metodología es necesario caracterizar radiológicamente los materiales que intervienen en el proceso de producción: materia prima, los productos intermedios y finales, así como el material en suspensión y los residuos. Dicha caracterización suele realizarse mediante espectrometría gamma. Sin embargo su uso requiere disponer de cantidades de materia prima significativa y/o bastante activa, siendo necesario, por otra parte, asumir la existencia de equilibrio secular.

Como alternativa, a la no posibilidad de realizar la medida de espectrometría gamma para cuantificar todos los miembros de las series del ^{238}U y del ^{232}Th , el Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universitat Politècnica de València (LRA-UPV) está trabajando en la aplicación de procedimientos radioquímicos para cuantificar los progenitores de las principales subseries. En concreto y en el presente trabajo se presenta el procedimiento para la cuantificación de los isótopos principales del uranio y torio presentes en las materias procedentes de industrias cerámicas, en el contexto de investigación de un proyecto subvencionado por la Generalitat Valenciana (AICO/2020/106).

II. Metodología

Inicialmente, el LRA-UPV puso a punto un procedimiento radioquímico para la cuantificación de los isótopos de uranio y torio en muestras de silicato de circonio molturado (micronizado). Para ello, se realizaron diversas pruebas con distintas cantidades, y se probaron tres ensayos diferentes. De entre los resultados obtenidos, se seleccionó el procedimiento que mejores rendimientos químicos ofrecía para ambas fracciones de uranio y torio, y que permitía la cuantificación del isótopo ^{228}Th . Por tanto, este es el procedimiento que se detalla en el presente trabajo.

El procedimiento radioquímico empleado consta de cuatro etapas: el pretratamiento o tratamiento de la muestra, que consiste en la disolución de la muestra y para la cual se emplea la técnica de fusión con sales de borato [3] debido a la complejidad de la matriz; la separación radioquímica, en la cual se aíslan los elementos de interés (uranio y torio) de forma no secuencial mediante resinas de intercambio iónico; la preparación de las fuentes radiactivas de las fracciones de uranio y torio aplicando la técnica de electrodeposición, mediante la cual el elemento de interés se deposita sobre una fuente o plancheta al hacer circular una corriente continua a través de la celda electrolítica [4]; y, finalmente la medida de dicha fuente radiactiva por espectrometría alfa, debido a que los principales isótopos de uranio y torio que se desean medir son emisores alfa principalmente.

III. Resultados

III.1. Muestras en equilibrio

En primer lugar, se han analizado tres micronizados de circonio (4-5 μm), dos harinas (<45 μm) y una arena de circonio (100-200 μm), cuyas actividades correspondientes a los isótopos de uranio y torio se muestran a continuación en las Tabla 1 y Tabla 2.

Tabla 1. Actividades de los isótopos de uranio obtenidas con sus incertidumbres asociadas ($k=2$) y los límites de detección en Bq/kg para muestras de arena, micronizado y harina de circonio.

Muestra	^{238}U		^{234}U		^{235}U	
	A (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A (Bq/kg)	LD (Bq/kg)
Arena 1	2900 \pm 155	4,2	2887 \pm 155	6,6	107 \pm 17	4,8
Harina 1	3488 \pm 267	10,2	3244 \pm 251	16,0	136 \pm 33	12,0
Harina 2	3285 \pm 250	10,9	3371 \pm 256	17,4	118 \pm 29	8,3
Micro 1	3704 \pm 184	3,7	3625 \pm 181	5,9	156 \pm 20	4,3
Micro 2	3389 \pm 279	13,9	3425 \pm 282	18,6	114 \pm 30	2,6
Micro 3	2861 \pm 296	24,3	3075 \pm 314	28,9	135 \pm 41	3,9

Tabla 2. Actividades de los isótopos de torio obtenidas con sus incertidumbres asociadas ($k=2$) y los límites de detección en Bq/kg para muestras de arena, micronizado y harina de circonio.

Muestra	^{232}Th		^{228}Th		^{230}Th	
	A (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A (Bq/kg)	LD (Bq/kg)
Arena 1	764 \pm 69	6,2	773 \pm 71	11,9	2835 \pm 219	6,4
Harina 1	771 \pm 66	5,4	742 \pm 65	10,4	3929 \pm 285	5,9
Harina 2	793 \pm 68	2,4	758 \pm 66	5,2	3543 \pm 285	2,4
Micro 1	691 \pm 62	3,8	713 \pm 64	7,0	3834 \pm 283	3,9
Micro 2	679 \pm 63	2,6	698 \pm 65	5,8	3608 \pm 306	2,7
Micro 3	736 \pm 68	2,6	710 \pm 66	5,8	3568 \pm 302	2,7

En los resultados obtenidos, se puede observar un mismo orden de magnitud para aquellos isótopos pertenecientes a la misma cadena radiactiva, es decir, para los isótopos ^{238}U , ^{234}U y ^{230}Th por un lado, y los isótopos ^{232}Th y ^{228}Th por otro lado. Respecto al cálculo de los rendimientos químicos, para el uranio se encuentran entre un rango del 10-43%, y de entre 43-100% para la fracción del torio.

Las materias primas analizadas se midieron mediante espectrometría gamma confirmando el equilibrio secular dentro de las series radiactivas del ^{238}U y ^{232}Th con sus respectivos descendientes. Y se compararon dichas actividades con las obtenidas por separación radioquímica para la validación del procedimiento, lográndose resultados de sesgos relativos inferiores al 20% para las actividades del uranio, e inferiores al 5% para las actividades del torio.

III.2. Muestras en desequilibrio

En segundo lugar, se han analizado otro tipo de materia prima muy utilizado en la industria cerámica con un origen diferente, ya que en su fabricación se suele emplear como materia prima el óxido de circonio. Se analizaron seis pigmentos cerámicos distintos, cinco azules y uno rojo, obteniéndose las actividades que aparecen en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3. Actividades de los isótopos de uranio obtenidas con sus incertidumbres asociadas ($k=2$) y los límites de detección en Bq/kg para muestras de pigmentos cerámicos.

Muestra	^{238}U		^{234}U		^{235}U	
	A (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A (Bq/kg)	LD (Bq/kg)
Pigmento Azul 1	4696 ± 362	14,1	4640 ± 359	12,7	227 ± 54	7,5
Pigmento Azul 2	3869 ± 375	12,5	3857 ± 374	14,6	154 ± 57	12,5
Pigmento Azul 3	2340 ± 248	8,8	2359 ± 250	13,4	68 ± 39	11,4
Pigmento Azul 4	4320 ± 476	27,1	4447 ± 485	20,3	184 ± 74	17,3
Pigmento Azul 5	3912 ± 625	26,1	4104 ± 653	42,2	112 ± 96	33,8
Pigmento Rojo 1	2457 ± 364	37,6	2383 ± 352	29,6	75 ± 60	20,1

Tabla 4. Actividades de los isótopos de torio obtenidas con sus incertidumbres asociadas ($k=2$) y los límites de detección en Bq/kg para muestras de pigmentos cerámicos.

Muestra	^{232}Th		^{228}Th		^{230}Th	
	A (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	A (Bq/kg)	LD (Bq/kg)
Pigmento Azul 1	840 ± 76	8,9	728 ± 70	17,1	4352 ± 91	7,1
Pigmento Azul 2	822 ± 76	5,3	625 ± 66	21,1	4394 ± 300	7,4
Pigmento Azul 3	736 ± 70	7,2	563 ± 61	19,3	2589 ± 186	8,0
Pigmento Azul 4	848 ± 66	8,8	683 ± 70	17,5	4740 ± 26	8,8
Pigmento Azul 5	841 ± 66	6,4	707 ± 59	12,4	4729 ± 79	6,0
Pigmento Rojo 1	334 ± 32	4,8	405 ± 36	9,6	1390 ± 87	4,0

Para los resultados correspondientes a las muestras de pigmentos cerámicos se observa el mismo orden de magnitud en los isótopos que pertenecen a la subserie radiactiva del ^{238}U . Sin embargo, las actividades correspondientes al ^{232}Th son significativamente mayores que las del ^{228}Th .

Los rendimientos químicos obtenidos para la fracción de uranio son inferiores al 20% y para la del torio de un rango entre el 25-50%.

En la medida por espectrometría gamma se observaron en la cadena del uranio valores significativamente inferiores entre el $^{234\text{m}}\text{Pa}$ y el ^{214}Pb , que indican la ruptura del equilibrio de la cadena del ^{238}U en el isótopo ^{226}Ra . Por lo que se cuantificó la subserie del ^{238}U a través del $^{234\text{m}}\text{Pa}$, siendo los sesgos obtenidos en la comparativa de ambas técnicas de entre el 5-27%.

Respecto a la serie radiactiva del torio, el isótopo ^{232}Th resulta complejo de cuantificar a través de su fotopico gamma por lo que normalmente se realiza a través del ^{228}Ac . En los resultados obtenidos por gamma aparecen actividades significativamente inferiores para este isótopo lo que indica una ruptura del equilibrio de la serie radiactiva del torio en el ^{228}Ra . En el caso del ^{228}Th se cuantifica por gamma a través del ^{208}Tl , siendo los sesgos obtenidos de la comparación con la separación radioquímica para el ^{232}Th y el ^{228}Th inferiores al 17%.



IV. Conclusiones

El procedimiento radioquímico no secuencial desarrollado en trabajos anteriores se puede emplear para la determinación de la actividad de uranio y torio en otras materias primas cerámicas: arenas de circonio, harinas de circonio y pigmentos; lo que en caso de desequilibrio permite cuantificar directamente el ^{238}U y ^{232}Th , así como los padres de las subcadenas radiactivas ^{234}U , ^{230}Th y ^{228}Th .

Como trabajo futuro se pretende:

- Ampliar este procedimiento a todos los tipos de muestras de la industria cerámica (fritas, atomizados, baldosas, refractarios, aerosoles...) con el objetivo final de realizar de forma más realista la evaluación del impacto radiológico de dicha industria, especialmente en el caso de muestras con desequilibrio.
- Poner a punto una metodología para la separación de Ra, Pb y Po para las muestras procedentes de la industria cerámica para completar la cuantificación de los radionúclidos más significativos de las diferentes series naturales.

V. Agradecimientos

Especial agradecimiento a la Generalitat Valenciana por la financiación del proyecto de “Caracterización y medida radiológica de polvo en suspensión en el ámbito de la industria cerámica de la Comunitat Valenciana” (AICO/2020/106). A los fondos FEDER por el apoyo a través de ayudas para infraestructura y equipamiento. Y a la Sociedad Española de Protección Radiológica por la concesión de la beca para asistir a las XI Jornadas de la calidad en el control de la radiactividad ambiental.

VI. Referencias

- [1] Consejo de Seguridad Nuclear GS11.02. 2012. “Guía de Seguridad 11.2. Control de la exposición a fuentes naturales de radiación”. Año 2012.
- [2] Consejo de Seguridad Nuclear GS11.03. 2012. “Guía de Seguridad 11.3. Metodología para la evaluación del impacto radiológico de las industrias NORM”. Año 2012.
- [3] Croudace, Ian, Phillip Warwick, Rex Taylor, and Stephen Dee. 1998. “Rapid Procedure for Plutonium and Uranium Determination in Soils Using a Borate Fusion Followed by Ion-Exchange and Extraction Chromatography.” *Analytica Chimica Acta* 371(2–3): 217–25.
- [4] Hallstadius, Lars. 1984. “A Method for Electrodeposition of Actinides.” *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research* 223(2–3): 266–67.

12. JOANA MARTÍNEZ

SEPARACIÓN SECUENCIAL DE ^{90}Sr , ^{210}Pb Y ^{210}Po MEDIANTE EL USO DE SR RESIN Y PS RESIN EN MUESTRAS DE AGUA Y LODO

Joana Martínez Ratia ⁽¹⁾

Supervisores: Carme Aguilar Anguera ⁽¹⁾ y Francesc Borrull Ballarín ⁽¹⁾

¹*Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària (UR AIS)*

Departament de Química Analítica i Química Orgànica

Universitat Rovira i Virgili

Consorci d'Aigües de Tarragona (CAT)

Carretera Nacional 340, Km. 1094, 43895 L'Ampolla, Tarragona, Espanya

joana.martinez@fundacio.urv.cat

Palabras clave: separación secuencial, Sr resin, resina plástica de centelleo

I. Introducción

El agua destinada al consumo humano es un bien básico universal la cual, previamente a su consumo, es tratada mediante procesos de potabilización. Con la finalidad de asegurar su calidad y su correcta distribución, rutinariamente, se controlan diferentes parámetros tal y como se describe en la Directiva Europea 2020/2184 (1). Uno de ellos es la evaluación de su calidad radiológica, que está regulado en España por el RD 314/2016 (2). Éste requiere la estimación de la dosis indicativa que puede implicar la determinación de la actividad individual de algunos radionucleidos naturales y/o artificiales. Para algunas muestras, por ejemplo, podría ser necesaria la determinación de las actividades de ^{90}Sr , ^{210}Pb y ^{210}Po .

En la literatura hay publicadas diferentes estrategias para la determinación de las actividades individuales o bien de dos de los tres radionucleidos los mencionados anteriormente pero no de los tres simultáneamente en un mismo análisis (3–5). El desarrollo de métodos de análisis basados en separación secuencial para determinar diferentes radionucleidos es de gran interés, ya que permite acortar el tiempo de análisis, minimizar el uso de reactivos y/o resinas, y puede utilizarse en situaciones que requieren una respuesta rápida, especialmente a la hora de determinar todos aquellos radionucleidos que contribuyen a la estimación de dosis indicativa (RD 314/2016) en muestras de agua potable. Nuestro estudio se centra en la determinación de ^{90}Sr , ^{210}Pb y ^{210}Po en muestras de agua y de lodos procedentes de una planta de tratamiento de agua potable (ETAP) ubicada en la provincia de Tarragona. En esta planta de tratamiento, el agua tratada puede tener una posible afectación radiológica por la presencia de actividades industriales, concretamente

de una industria NORM (planta de fosfato dicálcico) y de una central nuclear. Ambas operan unos kilómetros arriba del emplazamiento de nuestro laboratorio, y también puede haber contribución debida a la composición geológica del terreno por donde transcurre el curso de agua.

II. Objetivos

Por todo lo mencionado anteriormente, el presente estudio se centra en el desarrollo de dos métodos novedosos basados en la separación secuencial de tres radionucleidos, concretamente ^{90}Sr , ^{210}Pb y ^{210}Po . La estrategia está enfocada en la separación radioquímica de éstos por cromatografía de extracción, haciendo uso en uno de los métodos de la resina comercial de TrisKem, Sr resin, y en el otro método de una resina plástica de centelleo (PSresin) en muestras de agua y lodo procedentes de una ETAP, respectivamente.

III. Parte experimental

III.1. Bloque 1

El método de separación secuencial de ^{90}Sr , ^{210}Pb y ^{210}Po aplicado en muestras de agua se basa en el uso de resinas extracción cromatográfica, en este caso Sr resin que son comercializadas por TrisKem. Las diferentes condiciones experimentales que afectan la eficiencia de retención de los radionucleidos en la resina han sido evaluadas.

III.1.1. Estudio de batch

En primer lugar, se determinó el factor de capacidad (k') de cada radionucleido bajo estudio en la Sr resin. El procedimiento consistió en poner en contacto en un vial 0.15g de Sr resin con 0,5 mL de dos soluciones de 1000 ppm de Sr (II) y de Pb (II), respectivamente y 1 mL de una solución de ^{209}Po de 5039 Bq/L a un volumen final de 10 mL con HNO_3 a una molaridad apropiada (3M). Las muestras fueron filtradas con una jeringa y un filtro de celulosa de 0,45 μm . El Sr (II) y el Pb (II) presentes en la fase ácida fueron determinados por ICP-MS mientras que el ^{209}Po fue determinado por centelleo líquido (LSC).

III.1.2. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental usado para separar y determinar los tres radionucleidos en muestras de agua consta de tres pasos: pretratamiento de la muestra de agua, separación de los radionucleidos usando Sr resin y finalmente medida de ^{90}Sr y ^{210}Pb por LSC y ^{210}Po por espectrometría alfa.

Un volumen de 500 mL de muestra fortificada con 0,5 mg de Sr (II), 0,5 mg de Pb (II) y 0,5 mL de una solución de ^{209}Po de una concentración de actividad de $23,46 \pm 0,49$ Bq/L y fue evaporado a sequedad, a temperatura controlada para evitar la volatilización del polonio. El residuo seco se redisolvió a un volumen final de 10 mL con HNO_3 3M y se cargó en una columna de 2 mL Sr resin.

La separación secuencial de los tres radionucleidos se llevó a cabo siguiendo las etapas del esquema mostrado en la Figura 1 y la Tabla 1.

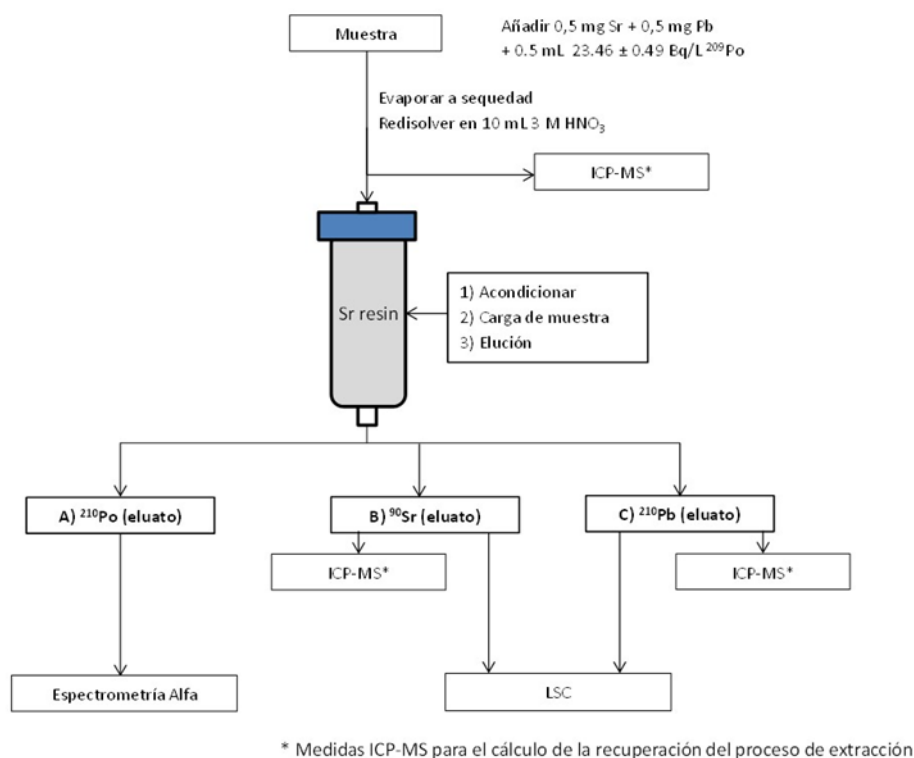


Figura 1. Esquema detallado de la separación secuencial de ⁹⁰Sr, ²¹⁰Pb y ²¹⁰Po en muestras de agua mediante Sr resin.

Tabla 1. Condiciones de la extracción secuencial usadas para la separación de ⁹⁰Sr, ²¹⁰Pb y ²¹⁰Po mediante Sr resin.

ETAPA	DESCRIPCIÓN	ELUYENTE	CONCENTRACIÓN [mol/L]	VOLUMEN [mL]
1)	Acondicionar	HNO ₃	3	10
2)	Carga muestra	HNO ₃	3	10
3 A)	Elución Po	HNO ₃	8	10
3 B)	Elución Sr	HNO ₃	0,05	10
3 C)	Elución Pb	Oxalato de amonio	0,06	10

Las actividades de ⁹⁰Sr y ²¹⁰Pb fueron determinadas con un espectrómetro de centelleo líquido de bajo fondo (Quantulus 1220™) mientras que el ²¹⁰Po fue

autodepositado en una plancheta de plata siguiendo un método utilizado en nuestro laboratorio (6) y se determinó la actividad con un espectrómetro alfa (EG&G ORTEC, 676 Model).

III.2. Bloque 2

El método de separación secuencial de ^{90}Sr , ^{210}Pb y ^{210}Po aplicado en muestras de lodo de una ETAP se basa en el uso de resinas centelleadoras plásticas (PSresin) para la determinación de estroncio, el extractante de las cuales (DtBuCH18C6) es el mismo que el que se usa en la Sr resin de TrisKem. En este caso, las diferentes condiciones experimentales que afectan la eficiencia de retención de los radionucleidos en la PSresin han sido evaluadas.

Este estudio se ha llevado a cabo en colaboración con la Universitat de Barcelona.

III.2.1. Estudio de batch

Se determinó la composición óptima y la molaridad de la solución ácida usada para el acondicionamiento y la carga de la muestra en la PSresin para los tres radionucleidos estudiados. El procedimiento consistió en poner en contacto en un eppendorf 1 mg de Sr resin con 1 mL de dos soluciones de 10000 ppm de Sr (II) y de Pb (II), respectivamente y 0,5 mL de una solución de ^{209}Po de 5000 Bq/L a un volumen final de 1 mL con una mezcla de HNO_3 y HCl a una molaridad apropiada (concentraciones finales de 3M y 1M, respectivamente). Las muestras fueron filtradas con una jeringa y un filtro de celulosa de 0,45 μm . El Sr (II) y el Pb (II) presentes en la fase ácida fueron determinados por ICP-MS mientras que el ^{209}Po fue determinado por centelleo líquido (LSC).

III.2.2. Procedimiento experimental

El método de pretratamiento del lodo escogido consiste en una digestión por microondas y está basado en estudios previos realizados en nuestro laboratorio (4,6). 0,9 g de muestra (previamente secados en la estufa a 85°C para evitar la volatilización del ^{210}Po) fueron transferidos en un vial de digestión con 15 mL de una mezcla $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (3:1), 1 mL las soluciones de Sr(II) y Pb(II) de 1000 ppm, respectivamente y 2 mL de una solución de ^{209}Po de 19 ± 2 Bq/L. Después de finalizar el programa de digestión, los viales fueron guardados en nevera toda la noche para prevenir pérdidas de polonio. Al día siguiente, se filtró la muestra y la parte líquida se evaporó a sequedad a temperatura controlada. Finalmente, el residuo seco se redisolvió a un volumen final de 20 mL con una mezcla ácida de HNO_3 y HCl a una concentración final 3M y 1 M, respectivamente y se cargó en la PSresin.

La separación secuencial de los tres radionucleidos se llevó a cabo siguiendo las etapas descritas en la Tabla 2.

El ^{210}Po presente en el eluato correspondiente fue autodepositado en una plancheta de plata siguiendo un método utilizado en nuestro laboratorio (6) y se determinó la actividad con un espectrómetro alfa (EG&G ORTEC, 676 Model). Después, la PSresin se midió mediante LSC para determinar la actividad de ^{90}Sr y el ^{210}Pb presentes en dicha resina.

Tabla 2. Condiciones de la extracción secuencial usadas para la separación de ^{90}Sr , ^{210}Pb y ^{210}Po mediante PSresin.

ETAPA	DESCRIPCIÓN	ELUYENTE	CONCENTRACIÓN [mol/L]	VOLUMEN [mL]
1)	Acondicionar	$\text{HNO}_3 : \text{HCl}$	3 M : 1 M	2
2)	Carga muestra	$\text{HNO}_3 : \text{HCl}$	3 M : 1 M	20
3)	Elución ^{210}Po	HNO_3	8 M	2 x 10
4)	Lavado	LiNO_3	6 M	4

Tal y como se observa en la Figura 2, los espectros de ^{90}Sr y ^{210}Pb se solapan y esto puede conducir a una sobreestimación de las actividades individuales. Por este motivo, se desarrolló un modelo de calibración por ventanas en el que la ventana entre los canales 125 y 325 y la ventana entre los canales 375 y 600 son las óptimas para la cuantificación del ^{210}Pb y ^{90}Sr , respectivamente ya que ofrecen las eficiencias de detección óptimas.

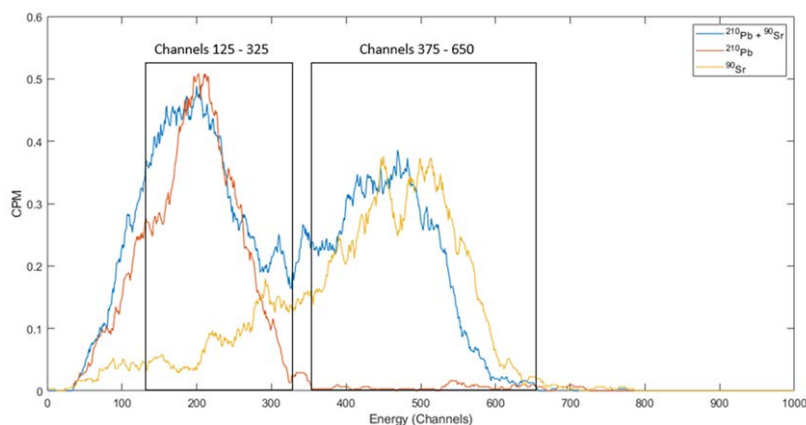


Figura 2. Espectro de ^{210}Pb , ^{90}Sr y espectro conjunto de ^{210}Pb y ^{90}Sr medidos en PSresin y LSC.

IV. Resultados y discusión

IV.1. Bloque 1

Para realizar el estudio de batch se han probado diferentes concentraciones de HNO_3 en un rango de 1 a 4M para obtener una retención óptima de ^{90}Sr , ^{210}Pb i ^{210}Po in Sr resin. Los resultados se pueden observar en la Figura 3, donde se muestran los valores de k' para los tres elementos. La concentración de HNO_3 3M

fue la concentración escogida para la carga de la muestra y el acondicionamiento de la muestra en el procedimiento de separación secuencial expuesto, obteniéndose un compromiso entre todos los valores obtenidos para asegurar una retención óptima de cada radionucleido en la Sr resina.

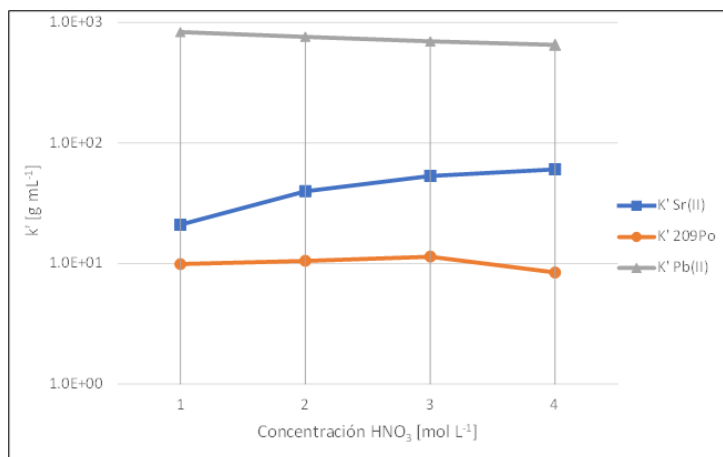


Figura 3. Factores de capacidad (k') de Sr(II), Pb(II) y ^{209}Po obtenidos en el estudio de batch en Sr resina

Esta nueva separación secuencial de ^{90}Sr , ^{210}Pb y ^{210}Po ha sido validada con el análisis por triplicado de muestras de agua de dos ejercicios intercomparación, tal y como se puede observar en la Tabla 3. En general, se han obtenido valores de Z-score inferiores a 2 y -2, por lo que los resultados obtenidos son satisfactorios. Cabe destacar una que la actividad medida para el ^{210}Po en la muestra IAEA-TEL-2020-03 está por debajo del valor de referencia debido a un problema de estabilidad de la muestra.

Tabla 3. Resultados obtenidos para las dos muestras de agua de ejercicios intercomparación.

MUESTRA	RADIONUCLEIDO	VALOR CERTIFICADO [Bq/L]	VALOR MEDIO OBTENIDO [Bq/L]	% RSD	Z-SCORE
CSN-CIEMAT-2019	^{90}Sr	$7,54 \pm 0,50$	$6,75 \pm 0,21$	16	-0,9
	^{210}Pb	$0,39 \pm 0,30$	$0,48 \pm 0,08$	12	0,3
	^{210}Po	$0,25 \pm 0,06$	$0,28 \pm 0,06$	5	0,5
IAEA-TEL-2020-03	^{210}Pb	905 ± 34	1098 ± 31	9	1,4
	^{210}Po	921 ± 40	547 ± 26	5	-1,4

El método expuesto también disminuye los valores de actividad mínima detectada (AMD). Los AMD para el ^{90}Sr , ^{210}Pb y ^{210}Po son un 97,5%, 50% y 60% más bajos, respectivamente, que los establecidos en el RD 314/2016. En comparación con los

métodos clásicos usados en nuestro laboratorio, el volumen de muestra requerido es tres veces menor y se ha reducido el tiempo total de análisis.

IV.2. Bloque 2

Inicialmente, dada la analogía entre la Sr resin y la PSresin, se probó retener los tres radionucleidos en HNO₃ 3M. A pesar de esto, estas condiciones de carga de muestra y acondicionamiento de la PSresin no fueron favorables ya que sólo se retenía el 22% ²¹⁰Po, mientras que el ⁹⁰Sr y el ²¹⁰Pb se retenían el 99%. Después de realizar una búsqueda bibliográfica algunos estudios, basados en Sr resin, muestran que el ²¹⁰Po y el ²¹⁰Pb se retienen de manera cuantitativa en concentraciones bajas de HCl, mientras que ésta no es una condición favorable para la retención del ⁹⁰Sr (3). McLain et al (7) reportaron que usando una mezcla ácida HNO₃:HCl en un ratio 50:50 el ⁹⁰Sr se retenía bien en la Sr resin, pero no hay evidencias reportadas en la literatura en cuanto a la retención del ²¹⁰Pb y ²¹⁰Po en estas condiciones. Por todo lo mencionado, se realizó un estudio de batch usando una mezcla ácida de HNO₃ a una concentración final de 3M y HCl a diferentes concentraciones finales (en el rango de 1 a 5 M). Teniendo en cuenta los resultados de retención de cada radionucleido se ha escogido una solución ácida de HNO₃:HCl con una concentración final de 3M y 1M, respectivamente, manteniendo un compromiso de retención para cada radionucleido en la PSresin entre el 85 y 100%.

Este estudio aún se encuentra en fase de desarrollo por lo aún no se han obtenido resultados de actividades individuales de los tres radionucleidos en muestras de lodo de una ETAP.

V. Conclusiones

En este estudio se han mostrado dos nuevos métodos rápidos en comparación con los métodos convencionales, basados en el uso de Sr resin y PSresin, para la determinación y separación secuencial de ⁹⁰Sr, ²¹⁰Pb y ²¹⁰Po en muestras de agua y lodo, respectivamente, aplicables a situaciones que requieran una respuesta rápida. Tal y como se ha demostrado, los métodos expuestos muestran una reducción del tiempo total de análisis y menor manipulación en el procedimiento experimental.

VI. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consorci d'Aigües de Tarragona su colaboración y apoyo. También agradecen a la Universitat de Barcelona la colaboración en el desarrollo del estudio.

VII. Referencias

1. Diario Oficial de la Unión Europea. Directiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2020 relativa a la

calidad de las aguas destinadas al consumo humano. 2020 p. L 435/1-L 435/62.

2. RD 314/2016. Real Decreto 314/2016, de 29 de julio, por el que se modifican el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, el Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre, por el que. Boletín Oficial del Estado, número 183. Madrid, 30 de julio de 2016; 2016 p. 53106–26.
3. Vajda N, LaRosa J, Zeisler R, Danesi P, Kis-Benedek G. A novel technique for the simultaneous determination of ^{210}Pb and ^{210}Po using a crown ether. *J Environ Radioact.* 1997;37:355–72.
4. Mola M, Avivar J, Nieto A, Peñalver A, Aguilar C, Ferrer L, et al. Determination of ^{90}Sr and ^{210}Pb in sludge samples using a LOV-MSFIA system and liquid scintillation counting. *Appl Radiat Isot.* 2014;86:28–35.
5. Ozden B, Vaasma T, Kiisk M, Tkaczyk AH. A modified method for the sequential determination of ^{210}Po and ^{210}Pb in Ca-rich material using liquid scintillation counting. *J Radioanal Nucl Chem.* 2017;311(1):365–73.
6. Fonollosa E, Peñalver A, Aguilar C, Borrull F. Polonium-210 levels in different environmental samples. *Environ Sci Pollut Res.* 2015;22(24):20032–40.
7. McLain DR, Liu C, Sudowe R. Using Sr Resin with mixed acid matrices. *J Radioanal Nucl Chem.* 2018;316(2):485–90.

13. DÍDAC SERRAÏMA



Influencia de la dinámica de interacción en la cuantificación del coeficiente de distribución sólido-líquido de uranio en suelos

Dídac Serraïma López

Departamento de Ingeniería Química y Química Analítica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, ES-08028 Barcelona

Palabras clave: uranio, suelo, desorción, coeficiente de distribución sólido-líquido (K_d)

I. Introducción

Los materiales radioactivos de origen natural (NORM) son materiales que habitualmente contienen elevadas concentraciones de uranio (U) y torio y algunos de sus productos de decaimiento como el polonio, el radio y el radón. Su gestión se ha convertido en un reto de grandes dimensiones debido a la gran cantidad de residuos de este tipo generados en actividades industriales [1]. Desde el punto de vista de su gestión y evaluación de los riesgos para la salud y el medioambiente, se deberían diferenciar escenarios de riesgo de contaminación a largo plazo, como podrían ser repositorios de radionucleidos de larga vida o emplazamientos que por sus características geológicas contienen elevadas concentraciones de estos elementos, y escenarios de contaminación reciente como podrían ser accidentes o vertidos, tanto legales como ilegales.

En un suelo contaminado por U, uno de los principales factores a tener en cuenta para la evaluación del riesgo asociado es la distribución que presente entre las fases sólida y líquida del suelo, lo que condicionará su movilidad a otros compartimentos ambientales. Esta distribución se puede evaluar con el parámetro K_d o coeficiente de distribución sólido-líquido, que se expresa como la concentración de U sorbida en el sólido respecto a la concentración en la fase líquida en equilibrio [2]. Según el procedimiento experimental utilizado para su cuantificación, hablamos de K_d de sorción ($K_{d,sor}$), cuando inicialmente el radionucleido (RN) se encuentra en la fase líquida, o de K_d de desorción ($K_{d,des}$), cuando inicialmente el RN se encuentra en la fase sólida. La posibilidad de predecir los valores de este parámetro a partir de propiedades de suelo mediante el uso de modelos es una herramienta clave para poder evaluar los riesgos que supone cada escenario de contaminación según el comportamiento esperado del RN estudiado.

Los principales factores que afectan a la variabilidad del parámetro K_d son: las condiciones experimentales utilizadas (ej. *batch*, *columna*...); la especiación del RN, según el pH y las condiciones del medio; las características de la fase sólida y líquida (ej. pH, textura del suelo, carbono orgánico...); [3] y el posible efecto de las dinámicas de interacción, puesto que la sorción del RN y su reversibilidad pueden depender del tiempo transcurrido desde la incorporación del RN o de si este ya forma parte de la geología del suelo. Este último factor, puede ser un factor diferencial al evaluar escenarios de contaminación reciente o de largo plazo.

El presente trabajo se enfoca en el estudio de dichas dinámicas de interacción del uranio



mediante la comparación de fracciones de uranio reversible e irreversiblemente sorbidas. Para ello, se ha empezado estudiando la reversibilidad mediante estudios de desorción con diferentes medios de extracción de las fracciones de uranio nativo de un set de suelos con propiedades contrastadas. Los resultados obtenidos en los experimentos de desorción se compararán con los comportamientos observados anteriormente en los tests de sorción de U para observar si los mecanismos de desorción se ven afectados principalmente por el pH del suelo y el contenido de CaCO_3 soluble, como en el caso de los mecanismos de sorción o si, por el contrario, los mecanismos de desorción se ven mayormente afectados por otras propiedades del suelo.

II. Materiales y método experimental

II.1. Materiales

Las muestras de suelo utilizadas para llevar a cabo la estrategia experimental incluyen una colección de suelos procedentes de toda Europa y, en especial de España, extensamente caracterizados y con propiedades edáficas contrastadas. Todas las muestras fueron tamizadas a un tamaño de partícula inferior a 2 mm. La caracterización de las propiedades de estos suelos se hizo teniendo en cuenta parámetros de la fase sólida y de la fase líquida obtenida mediante experimentos de desorción en *batch* con agua doblemente desionizada. En relación a la fase sólida se caracterizaron parámetros como la textura del suelo (porcentajes de arena y arcilla), el contenido de carbonato cálcico (CaCO_3) o el contenido de materia orgánica (C_{org}). En relación a la fase líquida se caracterizaron propiedades como el pH del suelo o el contenido de carbono orgánico disuelto (DOC), entre otros.

II.2. Estudios de desorción en *batch*

Los estudios de desorción del U nativo de cada suelo se hicieron, por duplicado, en tubos de polipropileno de 50 mL en los que se mezclaron el suelo y la solución extractante en una proporción 1 g : 25 mL. Las soluciones extractantes para cada experimento fueron: agua doblemente desionizada, EDTA 0,05 M y HNO_3 0,43 M. Las mezclas de suelo y solución de extracción se dejaron en contacto en un agitador end-over-end hasta alcanzar el equilibrio. Finalmente, se separó el sobrenadante, se filtró y se cuantificó el uranio desorbido en cada experimento mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) previa dilución de las muestras en caso de alta concentración de otros elementos mayoritarios.

II.3. Digestión total de los suelos

La digestión total de las muestras se llevó a cabo en un microondas. Se pesó la cantidad adecuada de cada suelo en los recipientes de digestión de teflón, por duplicado. A continuación, se añadió la mezcla de HNO_3 y HF concentrados y se dejó en contacto con cada suelo a temperatura ambiente durante 16 horas. Finalmente, se procedió a su digestión en el microondas alcanzando una temperatura máxima de 190 °C y, una vez finalizado el programa, se añadió un exceso de H_3BO_3 para eliminar los restos de HF y disolver los precipitados de fluoruro formados. Las soluciones resultantes fueron filtradas y diluidas para la posterior cuantificación del U mediante ICP-MS.

II.4. Cuantificación del parámetro $K_{d,\text{des}}(\text{U})$

Para la cuantificación del parámetro $K_{d,\text{des}}(\text{U})$ se definieron, por un lado, las fases de uranio

total y pseudototal correspondientes a la digestión total y a la extracción con HNO_3 0,43 M, respectivamente. Por otro lado, el uranio asociado a la fase líquida se definió como la fase de uranio extraída con agua doblemente desionizada y con EDTA 0,05 M. De este modo, se obtuvieron cuatro parámetros $K_{d,des}(U)$ diferentes según la fracción de uranio asociada a la fase sólida y la asociada a la fase líquida, considerada en cada caso, siguiendo la siguiente ecuación:

$$K_{d,des} [L \text{ kg}^{-1}] = \frac{C_{sorb}}{C_{eq}}$$

$$C_{sorb} = (C_{\text{HNO}_3 \text{ o } MW} - C_{eq, \text{ agua o EDTA}} * \frac{V}{m})$$

$$C_{eq} = C_{eq, \text{ agua o EDTA}}$$

dónde V es el volumen de solución extractante, m es la masa de suelo, C_{HNO_3} es la concentración de U extraída con HNO_3 0,43 M expresada en $\mu\text{g}/\text{kg}$, C_{MW} es la concentración de U extraída con la digestión total expresada en $\mu\text{g}/\text{kg}$, $C_{eq, \text{ agua}}$ es la concentración de U extraída con agua doblemente desionizada expresada en $\mu\text{g}/\text{L}$ y $C_{eq, \text{ EDTA}}$ es la concentración de U extraída con EDTA 0,05 M expresada en $\mu\text{g}/\text{L}$.

III. Resultados

III.1. Contenido de U asociado a la fase sólida

El contenido de U asociado a la fase sólida se determinó, por un lado, como el contenido total obtenido mediante la digestión total del suelo, y, por otro lado, como el contenido pseudototal obtenido mediante una extracción con HNO_3 0,43 M. La extracción con HNO_3 es utilizada habitualmente como un método de extracción de todos los elementos presentes en la fase lábil del suelo (ISO 17586:2016)[4].

En la Figura 1, se puede observar una comparación de los contenidos de U extraídos con cada método.

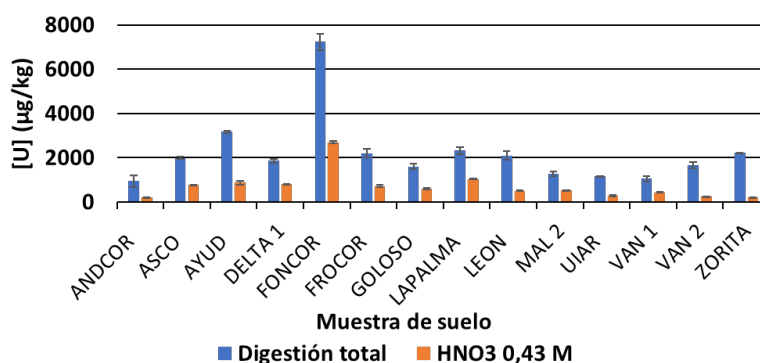


Figura 1. Comparativa del contenido de U extraído con la digestión total respecto al contenido de U extraído con la extracción con HNO_3 0,43 M.

Se puede comprobar como los contenidos extraídos de U mediante la digestión total son significativamente superiores que los valores obtenidos con la extracción pseudototal. Esta diferencia se debe básicamente a la incapacidad del HNO_3 0,43 M de extraer el U ligado a

silicatos de minerales primarios [5] a diferencia de la digestión total con HF que permite una disolución total de los componentes del suelo. Por otro lado, se puede observar como ambas extracciones siguen una misma tendencia, siendo el total contenido extraído unas 3-4 veces superior al pseudototal. Este hecho se corrobora con una correlación significativa entre ambas ($R^2 = 0,57$; $p = 0,02$) tal y como se puede observar en la Figura 2.

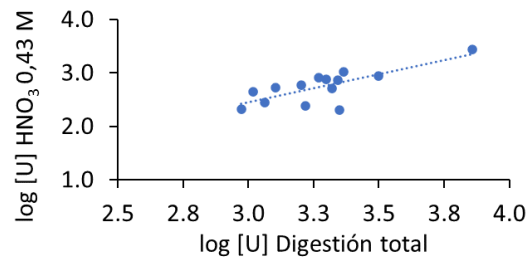


Figura 2. Correlación entre la extracción de U con la digestión total comparada con la extracción con HNO₃ 0,43 M.

Teniendo en cuenta que, en un escenario realista, es poco probable que el U ligado a silicatos pueda suponer ningún tipo de riesgo en cuanto a su capacidad de movilizarse, podría parecer una buena alternativa usar el contenido de U extraído con el ataque pseudototal para referirse al contenido total de U asociado a la fase sólida.

III.2. Contenido de U asociado a la fase líquida

El contenido de U asociado a la fase líquida fue definido por las extracciones con agua doblemente desionizada y EDTA 0,05 M. El contenido extraído con agua informa sobre la cantidad de U fácilmente disponible en el suelo mientras que el contenido extraído con EDTA permite estimar la cantidad de U biodisponible [6], es decir, susceptible de ser absorbido por organismos.

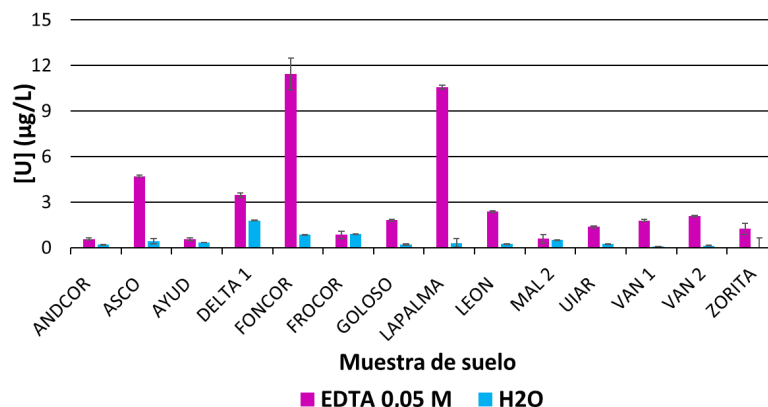


Figura 3. Contenido de U extraído con agua doblemente desionizada y con EDTA 0,05 M.

En la Figura 3, se muestran los contenidos de U que se obtuvieron para cada suelo con cada una de las extracciones. Se puede observar como las cantidades de U extraídas con EDTA son significativamente mayores y, además, en este caso no se observa una correlación entre ambas extracciones puesto que el EDTA y el agua presentan mecanismos de extracción distintos. Estas diferencias se intensifican más aún para los suelos con menor cantidad de carbono orgánico disuelto (DOC). Una hipótesis para explicarlo es que la propia materia orgánica en

solución tiene una capacidad de coordinación con el U similar a la del EDTA. De este modo, para los suelos con baja DOC, la extracción con EDTA resulta mucho más efectiva que la simple extracción con agua.

Este hecho puede llevar a subestimar, especialmente para suelos con bajos niveles de DOC, la cantidad de U móvil en suelos si solo se tiene en cuenta el U disponible con la extracción en agua.

III.3. Comparativa de valores de $K_{d,des}(U)$

A partir de la definición de las fases de U asociados a la fase sólida (digestión total (MW) o extracción con HNO_3 0,43 M) y de la definición del U asociado a la fase líquida (extracción con agua doblemente desionizada o con EDTA 0,05 M) se procedió al cálculo de 4 parámetros $K_{d,des}(U)$.

En primer lugar, en la Tabla 1 se puede observar como la cuantificación del parámetro $K_{d,des}(U)$ está estrechamente relacionada con la definición de las fases sólida y líquida, llegando a obtenerse diferencias de hasta dos órdenes de magnitud para una misma muestra de suelo.

	$K_{d,des}(U)$ (MW-EDTA) (L/kg)	$K_{d,des}(U)$ (MW-H ₂ O) (L/kg)	$K_{d,des}(U)$ (HNO ₃ -EDTA) (L/kg)	$K_{d,des}(U)$ (HNO ₃ -H ₂ O) (L/kg)
ANDCOR	1654	4939	373	1114
ASCO	424	4627	162	1769
AYUD	5702	9587	1565	2631
DELTA 1	541	1048	233	451
FONCOR	634	8415	236	3133
FROCOR	2644	2451	868	805
GOLOSO	889	8000	332	2989
LAPALMA	220	7995	97	3548
LEON	885	8363	213	2013
MAL 2	2214	2601	903	1061
UIAR	845	4614	203	1111
VAN 1	587	13079	246	5480
VAN 2	801	12763	116	1843
ZORITA	1811	55809	161	4956

Tabla 1. Valores de los parámetros $K_{d,des}(U)$ definiendo diferentes fases sólidas y líquidas de U.

Por otro lado, se puede afirmar que los valores de $K_{d,des}(U)$ referidos al contenido total de U en el sólido mediante la digestión total son significativamente mayores a los definidos mediante la extracción con HNO_3 . Comparativamente, también se puede observar como los valores de $K_{d,des}(U)$ definiendo la fase líquida con la extracción con EDTA son significativamente menores que los valores obtenidos usando la extracción con agua.

En consecuencia, si se pretende trabajar en un escenario más conservador en el que se prescindiera de la fase inmóvil de U estrechamente ligado a silicatos y, además, se tenga en cuenta el U biodisponible, lo adecuado sería utilizar los valores de $K_{d,des}(U)$ calculados con la extracción con HNO_3 definiendo la fase sólida y la extracción con EDTA definiendo la fase líquida. De otro modo, se podría estar subestimando el riesgo de U móvil en un determinado escenario.

III.4. Dependencia de $K_{d,des}(U)$ en agua con algunas propiedades

Se estudió la dependencia de los parámetros $K_{d,des}(U)$ en agua con algunas de las principales propiedades tanto de la fase líquida como de la fase sólida de cada suelo. En la Figura 4, se muestran dos correlaciones significativas encontradas, con el pH (MW: $R^2 = 0.30$; $p = 0,04$ y HNO_3 : $R^2 = 0.44$; $p = 0,01$) y con el DOC (MW: $R^2 = 0.33$; $p = 0,04$ y HNO_3 : $R^2 = 0.37$; $p = 0,03$).

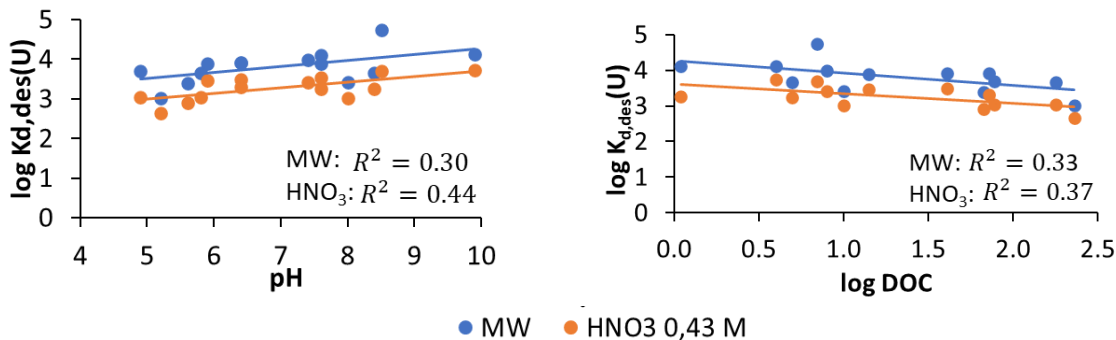


Figura 4. Dependencia de $K_{d,des}(U)$ en agua con el pH y el DOC.

Se puede observar como a mayor pH, se obtienen valores de $K_{d,des}(U)$ mayores, es decir que el U es menos desorbible. Por otro lado, a mayor DOC, se observan valores de $K_{d,des}(U)$ menores lo que significa que el U es más fácilmente desorbible.

Estos estudios preliminares sugieren, además, que la especiación del U no tiene un efecto tan significativo en los estudios de desorción como en los estudios de sorción. En los estudios de sorción la dependencia entre el $\log K_{d,des}(U)$ y el pH sigue una tendencia no lineal conocida como la forma de U invertida [7][8], que depende de las especies de U implicadas en el proceso de sorción. Sin embargo, los estudios de desorción muestran una tendencia lineal entre el $\log K_{d,des}(U)$ y el pH más dependiente de las formas de U solubles en los distintos medios. Este comportamiento debe confirmarse en un futuro con nuevos datos que corroboren las tendencias observadas.

IV. Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado bajo la supervisión del Dr. Miquel Vidal y la Dra. Anna Rigol y en el marco del proyecto nacional PID2020-114551RB-I00 financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España y del proyecto europeo RadoNorm financiado por el programa Euratom 2019-2020 bajo el código 900009.

V. Referencias

- [1] C. Turcanu, T. Perko, M. Muric, J. M. Popic, R. Geysmans, and N. Železnik, 'Societal aspects of NORM: An overlooked research field', *J. Environ. Radioact.*, vol. 244–245, 2022.
- [2] IAEA, 'The Environmental Behaviour of Uranium', no. 488, 2021.
- [3] O. Ramírez-Guinart, 'Josep Oriol Ramírez Guinart', Universitat de Barcelona, 2017.



- [4] J. E. Groenenberg, P. F. A. M. Römken, A. Van Zomeren, S. M. Rodrigues, and R. N. J. Comans, 'Evaluation of the Single Dilute (0.43 M) Nitric Acid Extraction to Determine Geochemically Reactive Elements in Soil', *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 4, pp. 2246–2253, 2017.
- [5] M. S. Massey, J. S. Lezama-Pacheco, J. M. Nelson, S. Fendorf, and K. Maher, 'Uranium incorporation into amorphous silica', *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 15, pp. 8636–8644, 2014.
- [6] A. M. Ure, 'Single extraction schemes for soil analysis and related applications', *Sci. Total Environ.*, vol. 178, no. 1–3, pp. 3–10, 1996.
- [7] O. Ramírez-Guinart, D. Kaplan, A. Rigol, and M. Vidal, 'Deriving probabilistic soil distribution coefficients (Kd). Part 1: General approach to decreasing and describing variability and example using uranium Kd values', *J. Environ. Radioact.*, vol. 222, no. April, p. 106362, 2020.
- [8] US EPA, 'Understanding variation in partition coefficient, Kd, values. Volume II: review of geochemistry and available Kd values for cadmium, cesium, chromium, lead, plutonium, radon, strontium, thorium, tritium (3 h), and uranium', *US EPA - United States Environ. Prot. Agency*, vol. II, no. August, pp. 1–341, 1999.

14. ALEJANDRO BARBA-LOBO

Una nueva metodología para determinar radionucleidos naturales mediante detectores de Ge hiper puros de tipo pozo

A. Barba-Lobo ^{(1), *}, J.P. Bolívar ⁽¹⁾

(1) Departamento de Ciencias Integradas, Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio (RENSMA), Universidad de Huelva, 21071, Huelva, España

Resumen

Los radionucleidos naturales como ^{210}Pb , $^{228, 226}\text{Ra}$, $^{234, 228}\text{Th}$ y ^{40}K están siendo de gran interés debido a su amplio uso en muchos campos ambientales, como el cálculo de los tiempos de residencia de los aerosoles atmosféricos, la datación reciente de sedimentos, la limpieza marina y las mezclas de agua, etc. Para ello, este trabajo tiene como objetivo determinar los radionucleidos naturales en muestras de tipo NORM (Natural Occurring Radioactive Material) mediante detectores de Ge hiper puros de tipo pozo, desarrollando una metodología novedosa basada en la obtención de una función general para la eficiencia de fotopico (*FEPE*) dependiente de la densidad aparente y composición de la muestra, manteniendo constante el espesor de la muestra y utilizando patrones de referencia certificados proporcionados por la IAEA (RGU-1 y RGTh- 1), y KCl de alta pureza.

Luego, dado que las muestras de calibración se prepararon con el mismo espesor, $h = 35$ mm, donde el volumen de la muestra se fijó en 5 cm^3 , los patrones RGU-1 y RGTh-1 se mezclaron con otros tipos de materiales (PbS y carbón activado), para obtener tanto el rango de densidad como el número atómico promedio, $\langle Z \rangle$, lo más amplio posible. Al mezclar con PbS, se obtuvieron 13 mezclas en ambos casos, donde la proporción de ambos estándares varió de 10% a 97%. En cuanto a las mezclas realizadas para bajar la densidad de los estándares mediante el uso de carbón activado mezclado con RGU-1/RGTh-1, se realizaron 3 mezclas para cada uno de los patrones. Aparte de las mezclas de los patrones (RGU-1 y RGTh-1) con PbS y carbón activado descritas anteriormente, se prepararon 9 muestras de calibración para ambos patrones variando el grado de compactación de cada una de ellas. Por otro lado, en el caso del estándar de calibración de KCl, este se disolvió en agua y, en consecuencia, se varió la concentración de K obteniendo 9 muestras de calibración. Una vez medidas experimentalmente las eficiencias, la *FEPE* obtenida para cada energía cuando la masa (densidad) de la muestra tiende a ser 0, ε_0 , se puede transformar a la eficiencia obtenida para cualquier muestra problema, ε , utilizando el factor de corrección de autoabsorción, f , proporcionado por el modelo de Appleby.

La metodología desarrollada se validó utilizando varias muestras problema cuyas concentraciones de radionúclidos y composiciones químicas se conocían. Además, se comprobó la validez de las correcciones proporcionadas por el modelo de Appleby, donde se encontró que el valor crítico de ηm es 15 cm^2 a 63 keV , donde η y m son el coeficiente de atenuación másico para la energía seleccionada y la masa de la muestra problema, respectivamente, y el valor crítico de ηm es el

valor de ηm a partir del cual las correcciones proporcionadas por el modelo mencionado comienzan a ser inapropiadas.

Palabras clave: espectrometría gamma, detectores Ge tipo pozo, calibración eficiencia, corrección autoabsorción, sistema anti-Compton, NORM.

*E-mail: alejandro.barba@dci.uhu.es (A. Barba-Lobo).

I. Introducción

En las últimas décadas, los radionucleidos naturales como ^{210}Pb , $^{228,226}\text{Ra}$, $^{234,228}\text{Th}$ y ^{40}K están siendo de gran interés debido a su amplio uso en muchos campos ambientales. El conocimiento y uso de estos radionucleidos puede ser de gran utilidad para cubrir diferentes problemas presentes en el medio ambiente, como el cálculo de los tiempos de residencia de los aerosoles atmosféricos [1]. Otro ejemplo es el barrido marino donde el ^{234}Th se usa ampliamente [2]. La determinación de ^{210}Pb también es interesante para fechar sedimentos o evaluar la erosión de un material [3, 4].

Cuando un material contiene concentraciones importantes de radionucleidos naturales, debe considerarse como una muestra de tipo NORM (Naturally Occurring Radioactive Material) (véase [5-10]). Hay muchas industrias que producen, por ejemplo, metales o fertilizantes que generan desechos industriales con altas concentraciones de radionucleidos naturales. En consecuencia, es necesario emplear técnicas espectrométricas para evaluar la radiotoxicidad a la que están expuestos los trabajadores. Además, los materiales relacionados con la construcción de edificios deben someterse a un control radiológico [11].

En cuanto a las correcciones relacionadas con los efectos de autoabsorción, en [12] se propuso un modelo de corrección, que se suele utilizar en el caso de detectores tipo pozo. En el presente estudio se ha empleado el modelo anterior y se ha comprobado su validez, comparándolo con otras posibles funciones.

La espectrometría gamma se ha propuesto en este estudio como una técnica radiométrica sensible alternativa y de bajo coste por muestra. En el caso de la espectrometría de partículas alfa, dado que esta técnica se caracteriza por tener bajos límites de detección para la mayoría de los radionucleidos naturales, en este trabajo se ha realizado un estudio en profundidad relacionado con las ventajas y desventajas de utilizar un sistema anti-Compton.

Teniendo en cuenta todos los temas expuestos anteriormente, este trabajo se centra en desarrollar una metodología novedosa, que se explica en la Sección de Materiales y métodos, para obtener una función *FEPE* general para la determinación de radionucleidos naturales de vida larga en el caso de utilizar detectores coaxiales de germanio tipo pozo. Además, se ha realizado un estudio original sobre las ventajas y desventajas del uso de un sistema anti-Compton considerando varios tipos de muestras NORM, así como una comparación entre las técnicas espectrométricas de partículas alfa y gamma.

II. Materiales and métodos

II.1 Materiales

Para este estudio, un detector de Ge hiper puro de tipo pozo (modelo GCW3023) fue utilizado. Este detector tiene una eficiencia relativa de 34,8% en 1332 keV (^{60}Co) en relación a un detector de NaI (Tl) con un área activa de 3" x 3", así como un valor de FWHM ("full width at half-maximum") de 1,33 keV en 122 keV (^{57}Co) y 2,04 keV en 1332 keV (^{60}Co), y una relación de fotopico/Compton de 56,2/1. Además, tiene una profundidad de pozo de 40 mm y un volumen activo de 180 cm³. El detector se conectó a una cadena electrónica convencional y se protegió con un blindaje de Pb de 10 cm de espesor sobre el cual, se colocó una capa de Cu de 2 mm de espesor para evitar interferencias de rayos X característicos del Pb. En lo referente a la adquisición y análisis de datos, se empleó el software Genie 2000.

En cuanto al sistema anti-Compton utilizado en este estudio, consta de siete detectores NaI (Tl) que se conectan entre sí y se colocan alrededor del detector HPGe tipo pozo para reducir adecuadamente el continuo Compton. Es necesario aclarar que este sistema se denomina sistema "anti-Compton", sin embargo, su función es eliminar todas las partículas detectadas en coincidencia. En el caso de los fotones, sufren o efecto fotoeléctrico o dispersión Compton, siendo el segundo fenómeno el que sufren la mayoría de los fotones. Por esta razón, este sistema se denomina sistema anti-Compton.

Para obtener los valores de eficiencia experimental del detector en la matriz de calibración se emplearon patrones certificados proporcionados por la IAEA (International Atomic Energy Agency), siendo sus códigos RGU-1 y RGTh-1. Estas dos muestras de calibración contienen radionucleidos naturales pertenecientes a las series ^{238}U y ^{232}Th , donde los valores de referencia para la concentración de actividad y densidades son $4940 \pm 15 \text{ Bq kg}^{-1}$ y $3250 \pm 45 \text{ Bq kg}^{-1}$ y $1,63 \pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente, con incertidumbres dadas a 1 sigma. Por otro lado, también se utilizó como patrón de calibración el KCl de alta pureza para el ^{40}K , donde su concentración de actividad de referencia se obtuvo a través de la relación establecida por el IAEA, es decir, 1% de K natural $\rightarrow 313 \text{ Bq kg}^{-1}$ de ^{40}K .

Por otro lado, se han elegido varias muestras problema para aplicar la metodología propuesta en este estudio. Por lo tanto, se eligieron muestras NORM debido a su amplia variedad de composiciones químicas y densidades. En consecuencia, se puede llevar a cabo un adecuado procedimiento de validación de la metodología seguida. Así pues, las muestras problema seleccionadas han sido las siguientes, que se han elegido por tener densidades y composiciones muy diferentes. Se han dividido en dos grupos (muestras no certificadas y certificadas): 1. Muestras no certificadas: Ilmenita, Residuos industriales (Scale-1); 2. Muestras certificadas: Suelo (IAEA-326), K_2SO_4 (RGK-1), Roca fosfatada (PR).

II.2 Methods

En cuanto al procedimiento de calibración en eficiencia, se utilizaron como recipientes viales cilíndricos de plástico cuya altura (h), radio (a) y volumen (V) fueron de $3,50 \pm 0,02 \text{ cm}$, $0,670 \pm 0,010 \text{ cm}$ y $4,94 \pm 0,15 \text{ cm}^3$, respectivamente. Luego, dado que las muestras de calibración se prepararon a la misma altura, h , los

patrones RGU-1 y RGTh-1 se mezclaron con otro tipo de muestras para lograr cubrir un rango de densidad lo más amplio posible. Estas otras muestras eran PbS y carbón activado.

Sobre las mezclas realizadas para obtener patrones cuyas densidades fueran altas, es decir, entre PbS y RGU-1/RGTh-1, se prepararon un total de 13 mezclas en ambos casos, donde la proporción de ambos estándares varió del 10% al 97%. En este caso, se empleó un código para identificar cada mezcla. Por otro lado, en cuanto a las mezclas realizadas para bajar la densidad de los patrones, es decir, entre carbón activado y RGU-1/RGTh-1, se realizaron un total de 3 mezclas para cada uno de los patrones. Aparte de las mezclas de los patrones (RGU-1 y RGTh-1) con PbS y carbón activado descritas anteriormente, se prepararon 9 muestras de calibración para ambos patrones variando el grado de compactación de cada una de ellas. Por tanto, se prepararon un total de 25 muestras de calibración para RGU-1 y RGTh-1 con el fin de realizar la calibración en eficiencia. Por otro lado, en el caso del patrón de calibración de KCl, este se disolvió en agua y, en consecuencia, se varió la concentración de K obteniendo 9 muestras de calibración.

Una vez preparadas todas las muestras de calibración, se obtuvieron las eficiencias máximas de energía experimentales calculadas en la matriz de calibración (ε_{exp}) fijando la energía de emisión gamma (E_γ) y variando la densidad de la muestra de calibración (ρ) o variando la masa de la muestra de calibración (m) ya que el volumen del contenedor de muestra es fijo. Luego de obtener las eficiencias experimentales, fue necesario calcular otro tipo de eficiencia de fotopico, ε_0^{exp} , que representa la eficiencia del detector experimental calculada en la matriz de una muestra cuya masa tiende a cero. Estos cálculos fueron posibles debido a la relación entre ambos tipos de eficiencias:

$$\varepsilon_{exp} = f \varepsilon_0^{exp} \quad (1)$$

donde f es el factor de corrección de autoabsorción, habiéndose utilizado en este caso el propuesto en [12]. Es necesario emplear el factor f para considerar los efectos de atenuación cuando la masa (o densidad) de la muestra es distinta de cero.

III. Resultados y discusión

III.1 Obtención de las eficiencias de fotopico (FEPEs) en las matrices de calibración

Las FEPEs experimentales (ε_{exp}) en las muestras de calibración para una energía dada E_γ , se obtienen a través de la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_{exp}(E_\gamma, m) = \frac{G - B - F - I}{maP_\gamma t} = \frac{N}{maP_\gamma t} \quad (2)$$

donde G , B , F , I y N son las cuentas totales (gross), el continuo Compton, el fondo debido a las condiciones ambientales del laboratorio, los términos de interferencia y las cuentas netas, respectivamente. P_γ es la probabilidad de emisión gamma, las cuales se cogieron de [13], a y m son la concentración de actividad y la masa de las muestras (en este caso, patrones de calibración), respectivamente, t el tiempo de

recuento. Solo se han seleccionado emisiones gamma sin interferencias, es decir, $I \sim 0$.

Una vez que los valores de ε_{exp} han sido calculados por la Ecuación (2), es posible obtener ε_0^{exp} a través de Ecuación (1). Además, es necesario conocer la función empleada para cuantificar las correcciones de autoabsorción. En este caso, se ha utilizado la función de corrección propuesta en [12], la cual está dada por la siguiente expresión:

$$f(x^2) = 2 \exp(-kx^2) [(kx^2)^{-1} \sinh(kx^2) - (kx^2)^{-2} (\cosh(kx^2) - 1)] \quad (3)$$

donde $x^2 = \eta m$, siendo m y η la masa de la muestra y el coeficiente de atenuación másico, respectivamente, estando relacionados η con el coeficiente de atenuación lineal de la muestra (μ) y la densidad aparente (ρ) por $\eta = \mu/\rho$. k es el parámetro geométrico que caracteriza las dimensiones de la muestra, el cual viene dado por $k = (\pi a h)^{-1}$, donde a y h son el radio y la altura del recipiente de muestra utilizado en el procedimiento de calibración de eficiencia, respectivamente, y cuyos valores fueron mencionados previamente en la Sección de Materiales y métodos.

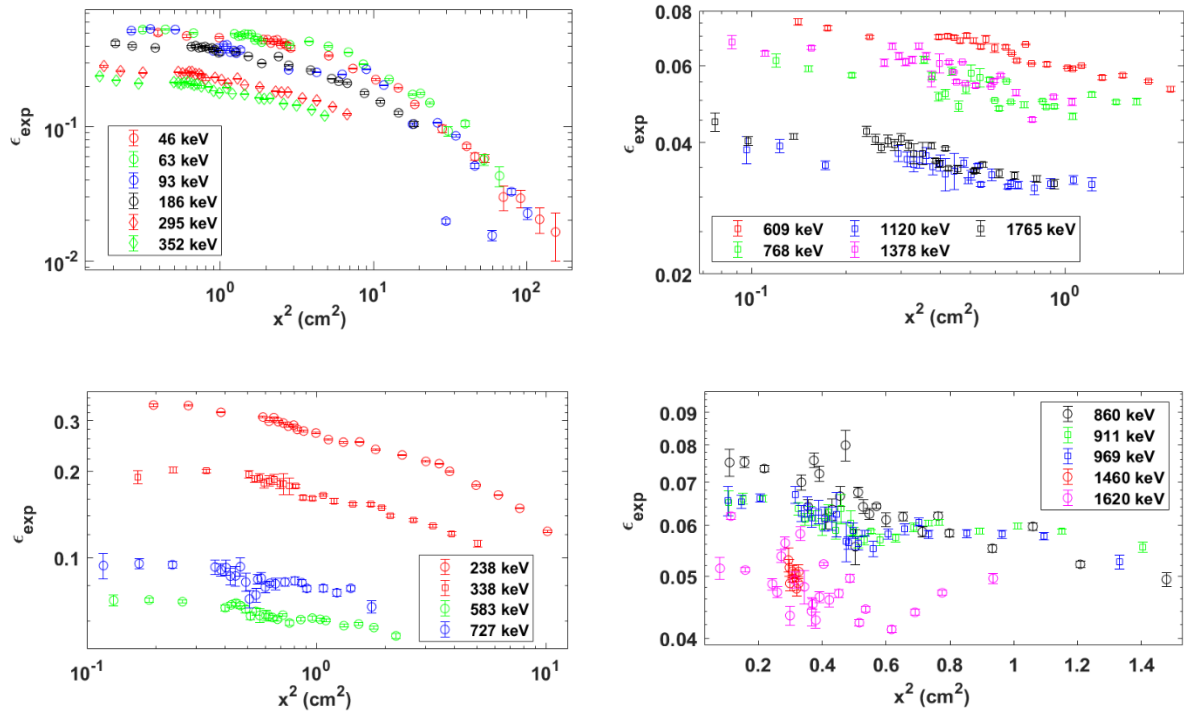


Figura 1: Valores de eficiencias experimentales (ε_{exp}) representados frente a x^2 , donde $x^2 = \eta m$, para cada energía de emisión gamma de los radionúclidos pertenecientes a las series ^{238}U y ^{232}Th y ^{40}K , variando la densidad aparente de los patrones RGU-1 (mezclándolo con PbS/carbón activo, así como variando el grado de compactación), RGTh-1 (mezclándolo con PbS/carbón activo, así como variando el grado de compactación) y KCl (disuelto en agua).

Por lo tanto, de todos los valores de ε_0^{exp} , que se muestran en la Figura 1, que se obtuvieron para una misma energía, se ha determinado un valor promedio de ε_0^{exp}

(ϵ_0) para cada energía gamma. Por otra parte, con el fin de buscar una relación entre ϵ_0 y E_γ , en la Figura 2 se han graficado $\ln(\epsilon_0)$ versus $\ln(E_\gamma/E_0)$, donde $E_0 = 1$ keV, para energías altas, es decir, $E_\gamma > 150$ keV. De la Figura 2 se puede observar una clara tendencia lineal a excepción de 583 keV, 609 keV, 768 keV y 1120 keV, para las cuales existen efectos suma. Descartando estas energías, se ha realizado un ajuste lineal de $\ln(\epsilon_0)$ frente a $\ln(E_\gamma/E_0)$ obteniendo un residuo relativo promedio del 7,5%.

Para el cálculo del residuo relativo promedio ($\langle Res \rangle$ (%)), se usó la siguiente ecuación:

$$\langle Res \rangle = \sqrt{\frac{1}{s-1} \sum_{i=1}^s \left[100 \left(\frac{y_{fit}^{(i)}}{y_{exp}^{(i)}} - 1 \right) \right]^2} \quad (4)$$

donde $y_{exp}^{(i)}$ y $y_{fit}^{(i)}$ son los valores obtenidos experimentalmente y los obtenidos mediante una función de ajuste para una magnitud y , respectivamente, siendo s el número de datos experimentales.

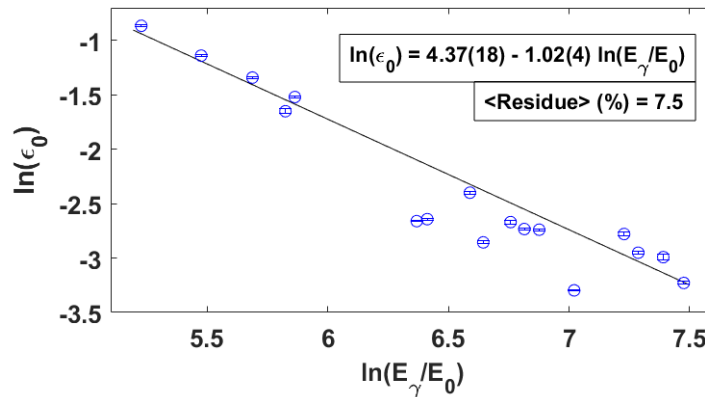


Figura 2: Ajuste de los valores $\ln(\epsilon_0)$ versus $\ln(E_\gamma/E_0)$ a altas energías, considerando las emisiones gamma de los radionúclidos pertenecientes a las series del ^{238}U y ^{232}Th , así como ^{40}K , y el cálculo de los valores de $\langle Res \rangle$ resultantes de este ajuste.

III.2 Estudio sobre las ventajas y desventajas del uso de un sistema anti-Compton

Uno de los principales objetivos de utilizar un sistema anti-Compton es reducir el continuo Compton y, en consecuencia, obtener mayores eficiencias. Así, dado que el funcionamiento de este sistema consiste en eliminar conteos generados por fotones que han sido detectados en coincidencia por detectores de NaI (TI), pueden existir algunas energías para las que el sistema anti-Compton no funcione correctamente. Esto significa que el sistema podría eliminar conteos que no deben ser descuidados. En esta Sección se ha realizado una comparación entre las tasas de conteo obtenidas con el sistema anti-Compton encendido (n^a) y apagado (n). Esta

comparación se ha realizado con muestras que cubren un amplio rango de densidades y composiciones.

En la Figura 3, se pueden encontrar los ratios de n^a y n graficadas para las siguientes nueve muestras: Scale-1, IAEA-326, Ilmenite, RGU-1, RGTh-1, RGK-1, RGU-1 + 70% PbS, RGTh-1 + 70% PbS y RGK-1 + 70% PbS. Esos ratios se han representado para 46 keV, 63 keV, 186 keV, 238 keV, 295 keV, 338 keV, 352 keV, 583 keV, 609 keV, 911 keV, 1120 keV y 1460 keV.

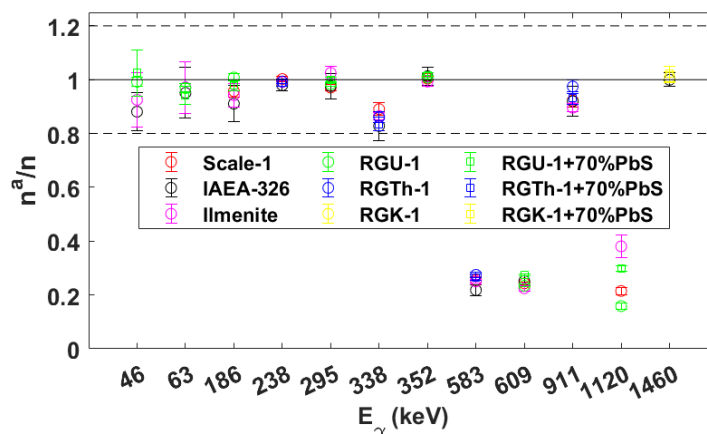


Figura 3: Comparación entre las tasas de recuento obtenidas para varios tipos de muestras, con el sistema anti-Compton encendido y apagado.

De la Figura 3, se puede observar que el sistema anti-Compton está funcionando correctamente para muchas energías ya que la mayoría de los ratios son cercanos a 1, obteniéndose una desviación máxima de aproximadamente el 15%. Sin embargo, hay tres energías que se diferencian claramente de las demás: 583 keV, 609 keV y 1120 keV. Como se comentó anteriormente, para estas energías hay una clara presencia de efectos suma. Si se emiten dos fotones en cascada, es posible que uno de ellos experimente efecto Compton mientras que el otro interacciona mediante efecto fotoeléctrico. En esta situación, el sistema anti-Compton está eliminando cuentas que no deberían eliminarse, ya que está eliminando cuentas generadas por fotones que sufren efecto fotoeléctrico, las cuales contribuyen a la eficiencia de fotopico. Consecuentemente, para 583 keV, 609 keV y 1120 keV, las tasas de recuento obtenidas con el sistema anti-Compton encendido son inferiores a las obtenidas con este sistema apagado. Además, hay muchos estudios que indican que los efectos por suma en coincidencia (efectos TCS) son más significativos en los detectores tipo pozo [14-16], por lo que, para estos detectores, es más fácil comprobar los errores cometidos por el sistema anti-Compton para fotones emitidos en cascada.

Por otro lado, en la Figura 3 también es posible notar que las relaciones n^a/n no dependen de las composiciones químicas de las muestras elegidas para este estudio. Por ello, se han seleccionado muestras cuyas densidades y composiciones son tan

diferentes entre sí. El hecho de que los valores n^a/n no dependan del tipo de muestra es muy coherente y se explica a continuación. Si tomamos las Ecuaciones (1) y (2) y consideramos que todas las variables presentes en estas ecuaciones son iguales excepto ε_{exp} al usar o no el sistema anti-Compton, el factor de corrección de autoabsorción se cancelará al dividir n^a entre n . Esto es consistente porque en ambos casos (con y sin sistema anti-Compton), la muestra medida es la misma y, por tanto, la corrección dada por el factor de autoabsorción también es la misma. Esto es muy útil porque en los casos de 583 keV y 609 keV, n^a se puede corregir perfectamente por la relación n/n^a , consiguiendo solucionar el problema que ocasiona el sistema anti-Compton para esas dos energías.

Sin embargo, en la Figura 3 es fácil ver que sólo hay una energía que no sigue la misma tendencia que las demás, siendo esta energía 1120 keV. En este caso, los efectos de autoabsorción que afectan a la tasa de recuento con el sistema anti-Compton activado (n^a) son diferentes de los que afectan a la tasa de recuento con el sistema anti-Compton desactivado (n). Este hecho se explica porque 1120 keV se caracteriza por tener efectos suma, es decir, $E_{\gamma}^{(3)} = E_{\gamma}^{(1)} + E_{\gamma}^{(2)}$, donde $E_{\gamma}^{(3)}$ es 1120 keV y $E_{\gamma}^{(1)}$ y $E_{\gamma}^{(2)}$ son las energías correspondientes a otros dos fotones. Por lo tanto, si $E_{\gamma}^{(1)}$ o $E_{\gamma}^{(2)}$ fueran energías correspondientes a la región de baja energía, y considerando que el sistema anti-Compton no es capaz de funcionar correctamente cuando las energías presentan efectos de suma, el factor de corrección de autoabsorción obtenido para n^a sería diferente al obtenido para n . Esta explicación es consistente y está de acuerdo con algunos estudios que han probado la posibilidad de que $E_{\gamma}^{(1)}$ o $E_{\gamma}^{(2)}$ puedan ser de baja energía (≤ 150 keV) en el caso de 1120 keV [17]. Además de eso, análogamente a la explicación que se acaba de dar sobre los efectos suma para 1120 keV, podría ocurrir una situación similar para 583 keV. En este último caso (583 keV), uno de los posibles valores de $E_{\gamma}^{(1)}$ y $E_{\gamma}^{(2)}$ sería $E_{\gamma}^{(1)} = 57,766(5)$ keV (^{228}Ac) y $E_{\gamma}^{(2)} = 510,77(10)$. Sin embargo, para 583 keV, la energía baja (57,766(5) keV) es una energía cuya probabilidad de emisión es muy baja ($< 0,50\%$). Consecuentemente, los fotones con esa energía se detectan de forma inusual y, por tanto, para 583 keV es posible corregir n^a . Las energías y probabilidades de emisión gamma se cogieron de [13].

A pesar de que no es posible corregir n^a en el caso de 1120 keV, no es un problema importante porque esta energía suele utilizarse para determinar ^{226}Ra , pero este radionúclido también puede determinarse por muchas otras energías.

III.3 Aplicaciones del sistema anti-Compton: Cálculos de límites de detección

El sistema anti-Compton se utiliza para reducir el continuo de Compton, por lo que este sistema resulta útil para mejorar la "sensibilidad del detector", al hacer que el límite de detección sea más bajo. Esto es posible porque tanto el continuo de Compton (B) como el límite inferior de detección (L_D) están relacionados por ecuaciones que se han tomado de [18-20]. Por lo tanto, al hacer que L_D sea más bajo, podría ser útil poder medir adecuadamente muestras cuyas actividades son muy bajas, por ejemplo, muestras de agua y vegetales.

Además de eso, L_D está relacionado con MDA (Actividad Mínima Detectable, en inglés “Minimum Detectable Activity”) por otra ecuación dada a continuación:

$$MDA = \frac{L_D}{\varepsilon t P_\gamma} \quad (5)$$

donde ε , P_γ y t son la eficiencia del detector, la probabilidad de emisión gamma y el tiempo de medida, respectivamente. En nuestro caso, los valores de L_D se han calculado con un nivel de significancia del 5% para todas las muestras seleccionadas.

Para estudiar la influencia del sistema anti-Compton en el límite de detección, se han elegido seis muestras que abarcan un amplio rango de densidades y composiciones químicas: Ilmenita, Scale-1, IAEA-326, (RGU-1, RGTh-1, RGK-1) + 70 % PbS. Además, se han seleccionado varios valores E_γ de interés en toda la región energética.

En la Figura 4, las proporciones de MDA^a/MDA se han representado en comparación con las seis muestras mencionadas anteriormente, donde MDA^a y MDA son las actividades mínimas detectables cuando el sistema anti-Compton está encendido y apagado, respectivamente. Para calcular las actividades mínimas detectables para ambos casos (MDA^a y MDA), se eligió el mismo tiempo de medición para todas las muestras seleccionadas, siendo este de 172800 s (2 días). En esa figura, es posible notar que la mayoría de las relaciones MDA^a/MDA oscilaron entre 0,5 y 0,7 para todas las muestras y energías. Es necesario aclarar que a 186 keV, se consideraron dos casos: con y sin equilibrio secular entre ^{238}U y ^{226}Ra . Cuando no se considera el equilibrio secular, se debe conocer la interferencia del ^{235}U (I_{235U}) en la determinación del ^{226}Ra . Por lo tanto, la interferencia se puede estimar a partir de la siguiente ecuación:

$$I_{235U} = A_{235U} P_\gamma(235U) \varepsilon_{186keV} t = 0.02631 A_{238U} \varepsilon_{186keV} t \quad (6)$$

donde A_{235U} , A_{238U} son las actividades del ^{235}U y ^{238}U , respectivamente, $P_\gamma(^{235}\text{U}) = 0,572(5)$ a 186 keV, ε_{186keV} el valor de eficiencia a 186 keV y t es el tiempo de medida. Además, se ha considerado que $A_{235U}/A_{238U} = 0,046$ [21], así como ^{238}U y ^{234}Th están en equilibrio secular, por lo tanto, I_{235U} puede calcularse.

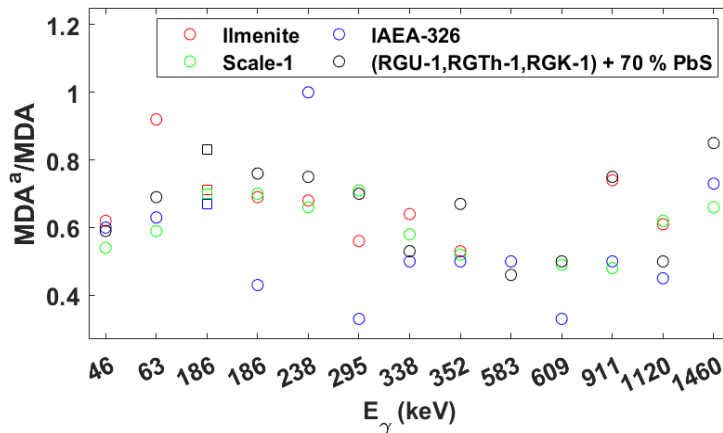


Figura 4: Comparación entre los valores de MDA obtenidos con y sin sistema anti-Compton (MDA^a y MDA , respectivamente) para varias energías y tipos de muestras. En el caso de $E_\gamma = 186$ keV, los valores de MDA^a/MDA correspondientes al caso de no equilibrio

secular entre ^{238}U y ^{226}Ra se han representado mediante cuadrados para cada muestra seleccionada.

En el caso de 186 keV sin considerar equilibrio secular entre ^{238}U y ^{226}Ra , se ve claramente en la Figura 4 que los valores de MDA^a/MDA son más altos en comparación con los valores calculados cuando se considera el equilibrio secular entre estos dos radionucleidos. Esto es muy consistente ya que la actividad mínima detectable es mayor cuando se introduce el término de interferencia (I).

III.4 Validación de la metodología para calibrar en eficiencia

En esta Sección se ha realizado una validación de la metodología de calibración en eficiencia. Las muestras seleccionadas para la validación fueron IAEA-326, PR y RGK-1.

En la Tabla 2, es posible ver los valores de z_{score} resultantes de la comparación realizada entre los valores de concentración de actividad calculados a través de la calibración del detector de tipo pozo y los valores de concentración de actividad de referencia dados para muestras problema certificadas. En cuanto a la fórmula z_{score} , que se cogió para realizar esta validación, ésta viene dada por la siguiente expresión matemática:

$$z_{score} = \frac{a - a_r}{\sqrt{\sigma_a^2 + \sigma_{a_r}^2}} \quad (7)$$

donde a_r ($\sigma(a_r)$) y a (σ_a) son los valores de concentración de actividad de referencia y calculados (y las incertidumbres a 1 sigma), respectivamente. Además, $-2 \leq z_{score} \leq 2$ es el rango considerado como satisfactorio.

Además, en la Tabla 2 también es posible encontrar dos valores de concentraciones de actividad para el ^{226}Ra calculados a 186 keV: con y sin considerar el equilibrio secular entre ^{238}U y ^{226}Ra . En el primer caso, se ha obtenido una probabilidad equivalente, P_γ^* , donde $P_\gamma^* = P_\gamma(^{226}\text{Ra}) + ^{235}\text{U}/^{238}\text{U} P_\gamma(^{235}\text{U}) = 6,14(6)\%$, siendo $P_\gamma(^{226}\text{Ra}) = 3,51(6)\%$ y $P_\gamma(^{235}\text{U}) = 57,2(5)\%$ para 186 keV, y $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,046$. Por otro lado, en el último caso (no equilibrio secular entre ^{238}U y ^{226}Ra), sería necesario coger la Ecuación (2), considerando el término de interferencia (I_{235U}), que se definió en la Ecuación (6).

En la Tabla 1 se muestran los valores de z_{score} para IAEA-326, PR y RGK-1. Con respecto a la muestra IAEA-326, todos los $|z_{score}|$ fueron inferiores a 2, siendo la mayoría de ellos inferiores a 1. En el caso de la muestra de PR, se obtuvo una muy buena concordancia entre las concentraciones de actividad de referencia y las calculadas, donde todos los $|z_{score}|$ fueron inferiores a 1,5. Finalmente, para la muestra RGK-1, se obtuvo un valor de z_{score} de 0,6. Por lo tanto, de acuerdo con la validación externa para todas las muestras y energías seleccionadas, es posible concluir que hay una buena concordancia entre las concentraciones de actividad obtenidas mediante el método propuesto en este trabajo y los valores certificados.

RN	E_γ (keV)	a (Bq kg ⁻¹)	Referencia	z_{score}	a (Bq kg ⁻¹)	Referencia	z_{score}	a (Bq kg ⁻¹)	Referencia	z_{score}
²¹⁰ Pb	46,5	46(4)	53(5)	-1,1				1583(72)		0,6
²³⁴ Th	63,29	30(3)	29,4(1,7)	0,3				1525(68)		-0,2
²²⁶ Ra	186,2 (no eq. sec.)	41(3)		1,8				1562(83)		0,3
	186,2 (eq. sec.)	36(3)	33(3)	0,9				1547(66)	1541(5)	0,1
²¹⁴ Pb	295,21	26,4(1,5)		-1,8				1450(60)		-1,5
	351,92	26,9(1,3)		-1,7				1466(60)		-1,3
²¹⁴ Bi	609,31	27,9(1,7)		-1,3				1483(62)		-0,9
	1120,2	26(3)		-1,5				1446(74)		-1,3
²²⁸ Ac	338,42	44(3)		1,2						
	911,07	39(2)	40(2)	-0,4						
²¹² Pb	238,64	39,6(1,7)	39,1(1,7)	0,2						
²⁰⁸ Tl	583,19	41(3)		0,5						
⁴⁰ K	1460,83	568(25)	580(28)	-0,3	14359(606)	14000(200)	0,6			

Tabla 1: Procedimiento de validación realizado mediante el cálculo de valores z_{score} para varias muestras certificadas (IAEA-326, PR y RGK-1). Además, a 186 keV se han considerado dos casos: sin y con equilibrio secular entre ²³⁸U y ²²⁶Ra (no eq. sec. y eq. sec., respectivamente). Incertidumbres dadas a 1 sigma.

Por otro lado, dado que el factor de corrección de autoabsorción dado por la Ecuación (3) no funciona correctamente en el caso de muestras de alta densidad con valores altos de $\langle Z \rangle$ (comparado con el valor $\langle Z \rangle$ de un suelo, que es aproximadamente 10,6), a continuación, se muestra un estudio sobre los valores de z_{score} obtenidos para muestras cuya densidad y $\langle Z \rangle$ han sido variadas. Para ello, se ha elegido una muestra de PR y se ha mezclado con diferentes proporciones de PbS (las proporciones de PbS oscilaron entre 0% y 67,5%), consiguiendo un aumento de la densidad y del $\langle Z \rangle$ del PR. Consecuentemente, este estudio nos permite encontrar el intervalo de densidad aparente y $\langle Z \rangle$ dentro del cual la Ecuación (3) funciona correctamente. Dado que los efectos de autoabsorción son más relevantes a bajas energías, para realizar este estudio se ha elegido la energía de emisión gamma de 63 keV (²³⁴Th), habiéndose calculado el valor de z_{score} para cada proporción de PbS para esta energía.

En la Figura 5 es posible encontrar los valores de z_{score} resultantes de las concentraciones de actividad calculadas a 63 keV para cada mezcla de PR con PbS. En esa figura, hay una clara dependencia del z_{score} con la proporción de PbS, donde los valores del z_{score} oscilaron entre -0,24 y -4,9 para 0% y 67,5% de PbS, respectivamente. Además, es interesante notar que 37,5% fue la proporción de PbS para la cual $|z_{score}|$ comenzó a ser mayor a 2, siendo aproximadamente 15 cm² el valor de ηm obtenido en este caso, donde $\eta = 1,52$ cm² g⁻¹. Por lo tanto, a partir de ese valor de ηm , el factor de corrección de autoabsorción dado por la Ecuación (3) comienza a proporcionar correcciones inadecuadas para los efectos de autoabsorción.

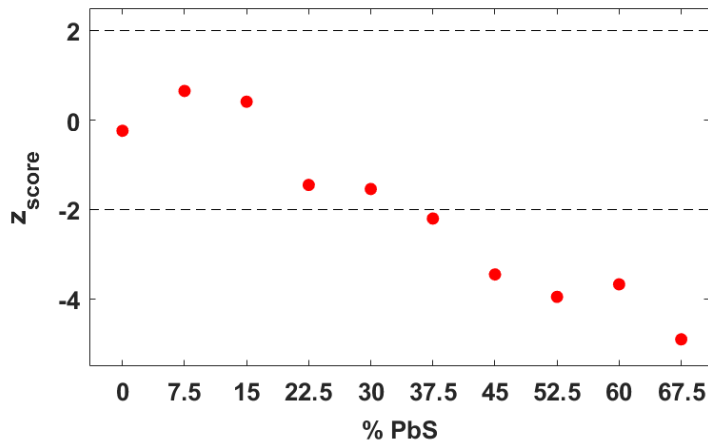


Figura 5: Valores de z_{score} resultantes de las concentraciones de actividad calculadas a 63 keV para cada mezcla de PR con PbS.

IV. Conclusiones

En el presente trabajo se ha desarrollado una metodología novedosa para llevar a cabo la calibración en eficiencia de un detector de Ge tipo pozo. Esta metodología para calibrar en eficiencia consistió en variar la densidad (masa) de las muestras de calibración elegidas fijando sus espesores y para cada energía de emisión gamma de interés (E_γ). Mediante esta metodología se ha podido encontrar una función general para la eficiencia, la cual depende de ϵ_0 y f , donde son el valor de la eficiencia cuando la masa de la muestra tiende a cero y el factor de corrección por autoabsorción, respectivamente. Así pues, se ha comprobado que ϵ_0 se puede escribir como una función de E_γ .

Además de eso, se ha realizado un estudio en profundidad sobre las ventajas y desventajas del uso de un sistema anti-Compton. Así pues, se ha observado una variación de la tasa de recuento cuando se usa un sistema anti-Compton (n^a) en comparación con el valor cuando no se usa (n). Esta variación se observó para algunas energías específicas: 583 keV, 609 keV y 1120 keV, las cuales se caracterizan por presentar efectos suma. Además, se logró corregir los valores de n^a para 583 keV y 609 keV, ya que se ha comprobado que la relación n^a/n no depende del tipo de muestra. Solo para 1120 keV, no fue posible realizar esa corrección de n^a debido a los efectos de autoabsorción presentes en una de las energías relacionadas con los efectos suma de 1120 keV. Entonces, se ha demostrado que un sistema anti-Compton puede ser de gran ayuda para reducir el límite inferior de detección (L_D), así como para lograr que la espectrometría gamma sea una clara alternativa a la espectrometría de partículas alfa para algunos radionúclidos, ^{228}Ra , ^{226}Ra , los cuales son muy complicados de determinar mediante esta última técnica espectrométrica.

En cuanto a la validación, se seleccionaron varias muestras problema certificadas, donde todos los valores obtenidos para $|z_{score}|$ fueron inferiores a 2, consiguiendo una gran validación. Además, la muestra de PR se mezcló con diferentes

proporciones de PbS para demostrar el rango de validez de las correcciones de autoabsorción proporcionadas por la función de f escogida en este estudio, observándose que las correcciones proporcionadas por ésta son adecuadas hasta aproximadamente un 37,5% de PbS (donde $\eta m \sim 15 \text{ cm}^2$ para ese porcentaje de PbS, siendo $\eta = 1,52 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$).

V. Referencias

- [1] M. Baskaran. Po-210 and Pb-210 as atmospheric tracers and global atmospheric Pb-210 fallout: a Review. *J. Environ. Radioact.* 2011; 102: 500-513.
- [2] T.M. Church, M.M. Sarin. U- and Th-Series Nuclides in the Atmosphere: Supply, Exchange, Scavenging and Applications to Aquatic Processes. *Radioact. Environ.* 2008; 13: 11-47.
- [3] E.G. San Miguel, J.P. Pérez-Moreno, J.P. Bolívar, R. García-Tenorio, J.E. Martín. ^{210}Pb determination by gamma spectrometry in voluminal samples (cylindrical geometry). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 2002; 493: 111-120.
- [4] E.G. San Miguel, J.P. Pérez-Moreno, J.P. Bolívar, R. García-Tenorio. A semi-empirical approach for determination of low-energy gamma-emitters in sediment samples with coaxial Ge-detectors. *Appl. Radiat. Isot.* 2004; 61: 361-366.
- [5] L. Barbero, M.J. Gázquez, J.P. Bolívar, M. Casas-Ruíz, A. Hierro, M. Baskaran, M.E. Ketterer. Mobility of Po and U-isotopes under acid mine drainage conditions: an experimental approach with samples from Río Tinto area (SW Spain). *J. Environ. Radioact.* 2014; 138: 384-389.
- [6] M. Blasco, M.J. Gázquez, S.M. Pérez-Moreno, J.A. Grande, T. Valente, M. Santisteban, M.L. de la Torre, J.P. Bolívar. Polonium behaviour in reservoirs potentially affected by acid mine drainage (AMD) in the Iberian Pyrite Belt (SW of Spain). *J. Environ. Radioact.* 2016; 152: 60-69.
- [7] M.J. Gázquez, J. Mantero, F. Mosqueda, J.P. Bolívar, R. García-Tenorio. Radioactive characterization of leachates and efflorescences in the neighbouring areas of a phosphogypsum disposal site as a preliminary step before its restoration. *J. Environ. Radioact.* 2014; 137: 79-87.
- [8] A. Hierro, M. Olías, C.R. Cánovas, J.E. Martín, J.P. Bolívar. Trace metal partitioning over a tidal cycle in an estuary affected by acid mine drainage (Tinto estuary, SW Spain). *Sci. Total Environ.* 2014; 497/498: 18-28.
- [9] C.J. Luque, F. Vaca, A. García-Trapote, A. Hierro, J.P. Bolívar, E.M. Castellanos. Radionuclides transfer into halophytes growing in tidal salt marshes from the Southwest of Spain. *J. Environ. Radioact.* 2015; 150: 179-188.
- [10] V. Spasic-Jokic, L. Zupunski, I. Zupunski. Measurement uncertainty estimation of health risk from exposure to natural radionuclides in soil. *Measurement* 2013; 46: 2376-2383.

- [11] European Commission, Council Directive 2013/59/Euratom of 5 December 2013. Laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionising radiation. 1983.
- [12] P.G. Appleby, N. Richardson, P.J. Nolan. Self-absorption corrections for well-type germanium detectors. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 1992; 71: 228-233.
- [13] The Lund/LBNL nuclear data search. 1999.
- [14] A. Tedjani, C. Mavon, A. Belafrites, D. Degrelle, D. Boumala, D. Rius, J.E. Groetz. Well GeHP detector calibration for environmental measurements using reference materials. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 2016; 838: 12-17.
- [15] J.-M. Laborie, G.L. Petit, D. Abt, M. Girard. Monte Carlo calculation of the efficiency calibration curve and coincidence-summing corrections in low-level gamma-ray spectrometry using well-type HPGe detectors. *Appl. Radiat. Isot.* 2000; 53: 57-62.
- [16] S.-L. Wang, T. Bai, J.-L. Fan, Y. Fan, Q.-L. Shi, Y.-Z. Chang. Efficiency calibration and coincidence summing effect correction of well-type HPGe detector. *Nuclear Electronics and Detection Technology* 2008; 28: 4810485.
- [17] IND04-MetroMetal. Ionising radiation metrology for the metallurgical industry: Procedural guide for calculation of true coincidence summing correction factors for samples in metallurgical industry. 2013.
- [18] J.P. Bolívar. Aplicaciones de la espectrometría gamma y alfa al estudio del impacto radiactivo producido por industrias no nucleares. Ph.D. Thesis 1995, Universidad de Sevilla.
- [19] L.I.A. Currie. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Anal. Chem.* 1968; 40: 586-593.
- [20] K. Debertin, R.G. Helmer, *Gamma- and X-ray spectrometry with semiconductor detectors*. Elsevier, Amsterdam 1988.
- [21] A.R. Agha, S.A. El-Mongy, A.E. Kandel. Assay of uranium isotopic ratios $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ in bottom sediment samples using destructive and non destructive techniques (Nasser Lake). *Proceedings of the eighth Nuclear and Particle Physics Conference (NUPPAC-2011)* 2011; 43: 221-229.

4. LISTADO DE ASISTENTES

Nombre	Apellidos	Institución
DAVID	DAVÓ MARTÍN	EMPRESA NACIONAL DE RESIDUOS RADIATIVOS
ELENA	ALCAIDE TRENAS	EMPRESA NACIONAL DE RESIDUOS RADIATIVOS
FAUSTINO	GARCÍA PADILLA	EMPRESA NACIONAL DE RESIDUOS RADIATIVOS
JAVIER	MARTÍNEZ PORRAS	EMPRESA NACIONAL DE RESIDUOS RADIATIVOS
JOSÉ LUIS	PINILLA MATOS	EMPRESA NACIONAL DE RESIDUOS RADIATIVOS
PABLO	BELINCHÓN TORAL	EMPRESA NACIONAL DE RESIDUOS RADIATIVOS
VÍCTOR MANUEL	FERNÁNDEZ SÁNCHEZ	EMPRESA NACIONAL DE RESIDUOS RADIATIVOS
BELÉN	VILLAMIEL	ENAC
LUIS M	RÍOS MARTÍNEZ	CENTRALES NUCLEARES ALMARAZ TR
ANA	GONZÁLEZ CALVO	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR
PABLO	MARTÍNEZ VIVAS	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR
JOSÉ ANTONIO	TRINIDAD RUIZ	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR
SOFÍA	LUQUE HEREDIA	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR
CARMEN	REY DEL CASTILLO	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR
INMACULADA	SIMÓN CIRUJANO	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR
FRANCISCO JAVIER	GUILLÉN GERADA	UNEX
KATY	ARANDA RAMOS	SUMINISTROS GARRIDO
MARTA	GARRIDO ARANDA	SUMINISTROS GARRIDO
PASCUAL	GARRIDO NAHARRO	SUMINISTROS GARRIDO
CRISTINA	NAVAS MENCHÉN	DRACE GEOCISA
CARMEN	PÉREZ MARÍN	UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
SONSOLES	ÁLVAREZ VÁZQUEZ	UNIVERSIDAD DE OVIEDO
JOSÉ	GÓMEZ AROZAMENA	UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
ALEJANDRO	MARTÍN SÁNCHEZ	UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA
LUISA B	CARRASCO RODRIGUEZ	UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA
MARÍA DEL PILAR	RUBIO MONTERO	UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA
VICTORIANA	DEL CANTO MATA	UNIVERSIDAD DE LEÓN
DAVID	BLÁZQUEZ PÉREZ	ENUSA
MARÍA	HERNÁNDEZ GARCÍA	PERKINELMER
ALEJANDRO	SALAS GARCÍA	UNEX
JOANA	TENT PETRUS	UNIVERSITAT DE BARCELONA
ANTONIO	OLIVER RAMON	UNIVERSIDAD DE LES ILLES BALEARS
ANNA	RIGOL PARERA	UNIVERSITAT DE BARCELONA
PILAR	SANTOS CÁRDENAS	UNIVERSIDAD DE GRANADA
MARÍA ÁNGELES	FERRO GARCÍA	UNIVERSIDAD DE GRANADA
MARIA ELENA	VEIGA OCHOA	INSTITUTO DE SALUD CARLOS III
LAURA	FERRER	UNIVERSIDAD ISLAS BALEARES
FERNANDO	LEGARDA IBÁÑEZ	UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO
NATALIA	ALEGRÍA GUTIÉRREZ	UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO
MARGARITA	HERRANZ SOLER	UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO
SAROA	ROZAS GUINEA	UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO
RAQUEL	IDOETA HERNANDORENA	UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO
CONCEPCIÓN	OLONDO CASTRO	UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO

Nombre	Apellidos	Institución
ANGEL	SANZ CASA	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR
MAGDALENA	MATEOS MENA	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR
EDWIN	PALACIO	UNIVERSIDAD DE LES ILLES BALEARS
TOMAS	RECIO MIRANDA	TECNATOM
ANGEL	ABELAIRAS ARCE	UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO
CLODOALDO	ROLDÁN GARCÍA	UNIVERSIDAD DE VALENCIA
JORGE	AGULLÓ CARPENA	LABAQUA
FERNANDO	MOSQUEDA PEÑA	NORM TECHNOLOGY CONSULTING/UNIVERSIDAD DE HUELVA
MARÍA	LÓPEZ PÉREZ	UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
XIOMARA	DUARTE RODRÍGUEZ	UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
FRANCISCO JAVIER	CHAMIZO REBOLLEDO	ENUSA
JUAN PEDRO	BOLÍVAR RAYA	UNIVERSIDAD DE HUELVA
JOAQUÍN ANSELMO	PEÓN GONZÁLEZ	UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA (USC)
JOSE ANTONIO	MARQUEZ MARTIN	ENUSA
BEATRIZ	ROMERO DEL HOMBREBUENO POZUELO	CIEMAT
MARÍA BELÉN	SANZ SEDANO	CIEMAT
ESTIBALIZ	LECERTUA CORRES	EUROFINS IPROMA
MARTA LLEDÓ	VALLS ROVIRA	EUROFINS IPROMA
BORJA	BRAVO PEREZ-TINAO	TECNATOM
JORGE	AGÜERO AGÜERO	TECNATOM
AIXA JULIA	SEVILLA TERRASA	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
JOSÉ LUIS	FIGUEREDO FERNÁNDEZ	UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA
JOSEFINA	ORTIZ MORAGÓN	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
MARÍA JOSÉ	DE LUCAS DE ROSE	MEDIDAS AMBIENTALES, S.L
LIDIA	ALONSO HERAS	MEDIDAS AMBIENTALES, S.L
MANUEL JESÚS	GÁZQUEZ GONZÁLEZ	UNIVERSIDAD DE CÁDIZ
ANDREA	GARCÍA PAREDES	ENUSA, INDUSTRIAS AVANZADAS S.A S.M.E
MARINA	SÁEZ MUÑOZ	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
DAVID	BORREGO ALONSO	UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
SILVIA	PÉREZ MORENO	UNIVERSIDAD DE HUELVA
JOANA	MARTÍNEZ RATIA	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI – URAIS
GUILLERMO	MAJÓN COLLADO	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
JOSÉ LUIS	GARCÍA LEÓN	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
RAFAEL	GARCÍA TENORIO	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
ANTONIO JESÚS	LÓPEZ FUENTES	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
JUAN	MANTERO CABRERA	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
ALEJANDRO	BARBA LOBO	UNIVERSIDAD DE HUELVA
ELENA	PRIETO BUTILLÉ	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MARÇAL	SALVADÓ ARTELLS	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
AGUSTÍN	CEREZO FERNÁNDEZ	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ISAAC	GIMÉNEZ GUERRA	UNIVERSITAT DE BARCELONA
ARNAU	COMA GARCÍA	UNIVERSITAT DE BARCELONA
ALEX	TARANCÓN SANZ	UNIVERSITAT DE BARCELONA

Nombre	Apellidos	Institución
JOAN	SERRA VENTURA	UNIVERSITAT DE BARCELONA
DIDAC	SERRAÏMA LÓPEZ	UNIVERSITAT DE BARCELONA
MARÍA DEL CARMEN	FERNÁNDEZ JIMÉNEZ	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
DARÍO	SÁNCHEZ JIMÉNEZ	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
LUISA	BALLESTEROS PASCUAL	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
MANUEL	PÉREZ MARTÍNEZ	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
CONCEPCIÓN	DUEÑAS BUEY	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
JORGE LUIS	SUÁREZ RODRÍGUEZ	HIDROTEC (AQUALIALAB-OVIEDO)
ENRIQUE	GÁMEZ HERRERA	HIDROTEC (AQUALIALAB-OVIEDO)
INÉS	LLOPART BABOT	SCK CEN
ALBERTO	ABARRATEGUI RODRÍGUEZ	TECNASA
JUAN RAMÓN	PARDO VELA	UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
BEGOÑA	QUINTANA ARNÉS	UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
SANTIAGO	PALANCO LÓPEZ	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
CELIA	GALLEGO GÓMEZ	ENRESA
AUDE	BOMBARD	TRISKEM
SEBASTIÁN	MARTORELL	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
EVA MARÍA	DOMENECH ANTICH	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
JOSÉ MANUEL	PASTOR VEGA	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
ISABEL	MARZO GARCÍA	CNAT
ELISA	GORDO PUERTAS	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
SERGIO	CAÑETE HIDALGO	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
PEDRO	CAÑADA RUDNER	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
GABRIEL	CASTELLO ORTEGA	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
MARTA	CAÑADA RELOVA	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
CRISTINA	LUCENA SERRANO	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
ANA	LUCENA SERRANO	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
ALIANNY	BRITO PÉREZ	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
INES	RUIZ SALCEDO	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
ESTEFANÍA	QUINTERO MARTOS	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
Mª TERESA	MACÍAS	SEPR
JAVIER	ZARZUELA JIMÉNEZ	CSN
ELVIRA	ROMERA GUTIÉRREZ	CSN
EMILIO	MÍNGUEZ	SNE
Mª ÁNGELES	REAL	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
GEMMA	DEL CORRAL	AYTO MÁLAGA
RICARDO	ÁLVAREZ ALONSO	THERMO
CASIMIRO	CÁRDENAS GARCÍA	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
MARIA LUISA	POLA GALLEGO DE GUZMÁN	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

