



Universidad  
de Huelva



VNIVERSIDAD  
SALAMANCA

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE

eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

# “OPTIMIZACIÓN DE UN PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA DETERMINACIÓN DE ISÓTOPOS DE TORIO EN MUESTRAS AMBIENTALES E INDUSTRIALES”

Proyecto I+D financiado por el Consejo de Seguridad Nuclear  
(Ayudas a proyectos I+D relacionados con PR, convocatoria 2012)



Realización: 2013-2016

## Proyecto Coordinado

Universidad de Salamanca	Dr. J.C. Lozano (coordinador)
Universidad del País Vasco	Dra. M. Herranz
Universidad de Huelva	Dr. J.P. Bolívar
Universidad de Sevilla	Dr. R. García-Tenorio

# Motivación del Proyecto

Determinación de los isótopos de torio de larga vida ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  y  $^{228}\text{Th}$ ) en muestras de origen ambiental o industrial mediante espectrometría alfa

Reunión Anual de laboratorios de medidas de radiactividad  
CSN-año 2011

Discrepancias en los resultados remitidos para el contenido de los isótopos de torio en la muestra de intercomparación examinada



GENERALIZACIÓN

por varios motivos los resultados no siempre alcanzan los deseados grados de satisfacción

# Debemos seguir midiendo los isótopos de Torio

## Isótopos de Torio

Isótopo	Serie	Semivida	Modo de desintegración	Nucleido hijo	Abundancia relativa
$^{232}\text{Th}$	4n	$1.405 \times 10^{10}$ a	$\alpha$	$^{228}\text{Ra}$	$\approx 1.0$
$^{230}\text{Th}$	4n+2	$7.538 \times 10^4$ a	$\alpha$	$^{226}\text{Ra}$	Trazas
$^{228}\text{Th}$	4n	1.91 a	$\alpha$	$^{224}\text{Ra}$	Trazas
$^{234}\text{Th}$	4n+2	24.10 d	$\beta^-$	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	Trazas
$^{227}\text{Th}$	4n+3	18.68 d	$\alpha$	$^{223}\text{Ra}$	Trazas
$^{231}\text{Th}$	4n+3	25.52 h	$\beta^-$	$^{231}\text{Pa}$	Trazas
$^{229}\text{Th}$	4n+1	$7.34 \times 10^3$ a	$\alpha$	$^{225}\text{Ra}$	Artificial

# Debemos seguir midiendo los isótopos de Torio

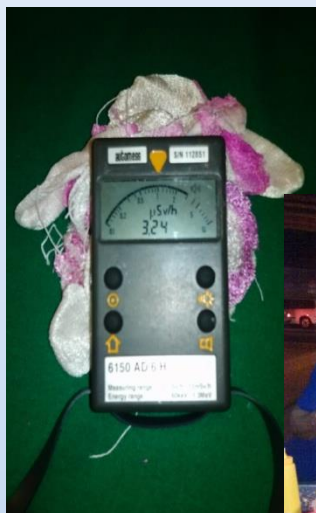
## Productos de consumo y aplicaciones

- Aplicaciones en material cerámico de alta temperatura
- Agente de aleación en estructuras metálicas
- Componente básico de la tecnología del magnesio
- Catalizador en química orgánica
- Lámparas electrónicas
- Lentes de calidad

Electrodo de W  
(2% Th)



Mechas de farol



# Debemos seguir midiendo los isótopos de Torio



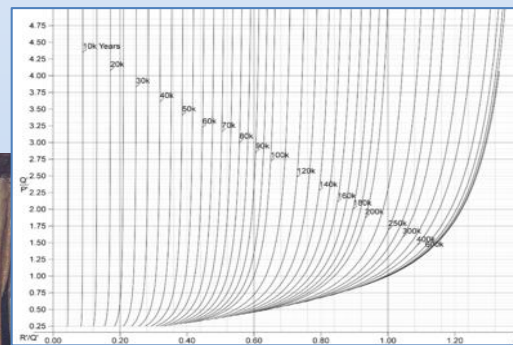
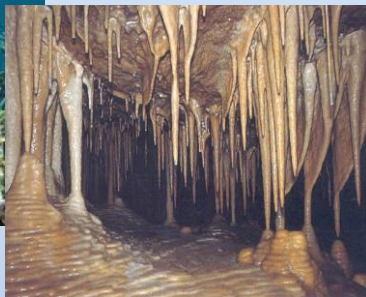
## Industrias NORM

- Industria pigmentos ( $\text{TiO}_2$ )
- Industria Tierras Raras
- Industria del Circonio
- Fertilizantes (fosfoyeso)
- Extracción de petróleo y gas

## Ciclo del combustible nuclear de Torio (¿futuro?)

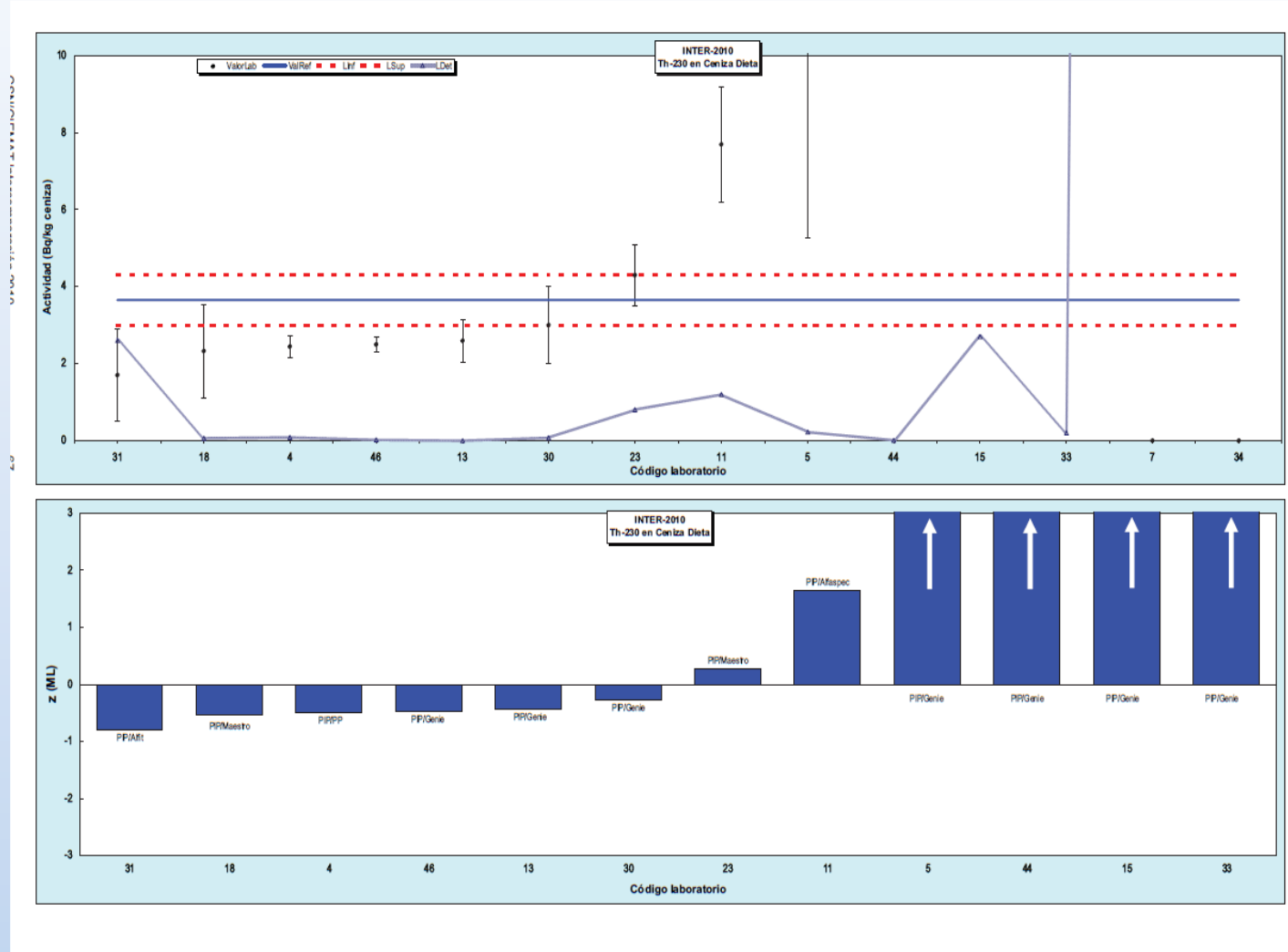
### Datación ( $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$ , $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ )

- Rocas calizas con carbonatos (cuevas)
- Masas coralinas y conchas con alto contenido en carbonatos



Curvas de concordia

# Necesidad de realizar el proyecto



# Necesidad de realizar el proyecto

Intercomparación	<sup>234</sup> U	<sup>238</sup> U	<sup>230</sup> Th	<sup>232</sup> Th	<sup>239+240</sup> Pu	<sup>238</sup> Pu	<sup>241</sup> Am
CSN2008 – Fosfoyeso	20	20	12	12	----	----	----
CSN2010 – Cenizas	23	23	12	12	11	11	6
CSN2011 – Aguas	19	19	13	13	---	10	7
CSN2012 – Suelo	20	20	11	11	9	9	7
CSN2013 – Filtros	9	9	8	8	----	----	----
CSN2014 – Cenizas	18	18	11	----	----	8	6

Table 1. Certified massic activities in IAEA-384 (Fangataufa Lagoon sediment)

Radionuclide	Mean ± std. dev., Bq·kg <sup>-1</sup> dw	Median, Bq·kg <sup>-1</sup> dw	95% confidence interval, Bq·kg <sup>-1</sup> dw	Number of laboratory means*	Relative uncertainty, %
<sup>40</sup> K	6.8 ± 0.4	6.8	6.5–7.1	25	8.8
<sup>60</sup> Co	2.53 ± 0.37	2.50	2.40–2.60	45	8.0
<sup>155</sup> Eu	7.0 ± 0.3	7.0	6.7–7.3	30	8.6
<sup>230</sup> Th	2.46 ± 0.21	2.50	2.38–2.61	10	9.2
<sup>238</sup> U	35.3 ± 1.7	35.5	33.4–36.8	18	9.6
<sup>238</sup> Pu	38.9 ± 0.6	39.0	38.6–39.6	35	2.6
<sup>239,240</sup> Pu	107 ± 2	107	103–110	44	6.5
<sup>241</sup> Am**	7.1 ± 0.8	7.1	6.7–7.4	57	9.9

¿Es el Th más difícil de determinar que, por ejemplo, Pu o Am?

**NO NECESARIAMENTE**

Th no tiene actividad redox → ¿ventaja o pérdida de versatilidad?

Razones para su baja “popularidad” Se me ocurren:

Sus isótopos son naturales

No está vinculado a eventos o accidentes nucleares

Su presencia en la fase soluble del agua es muy baja

**PERO SE EVIDENCIA QUE SU DETERMINACIÓN PRESENTA DIFICULTADES**

Elemento químicamente muy inmóvil

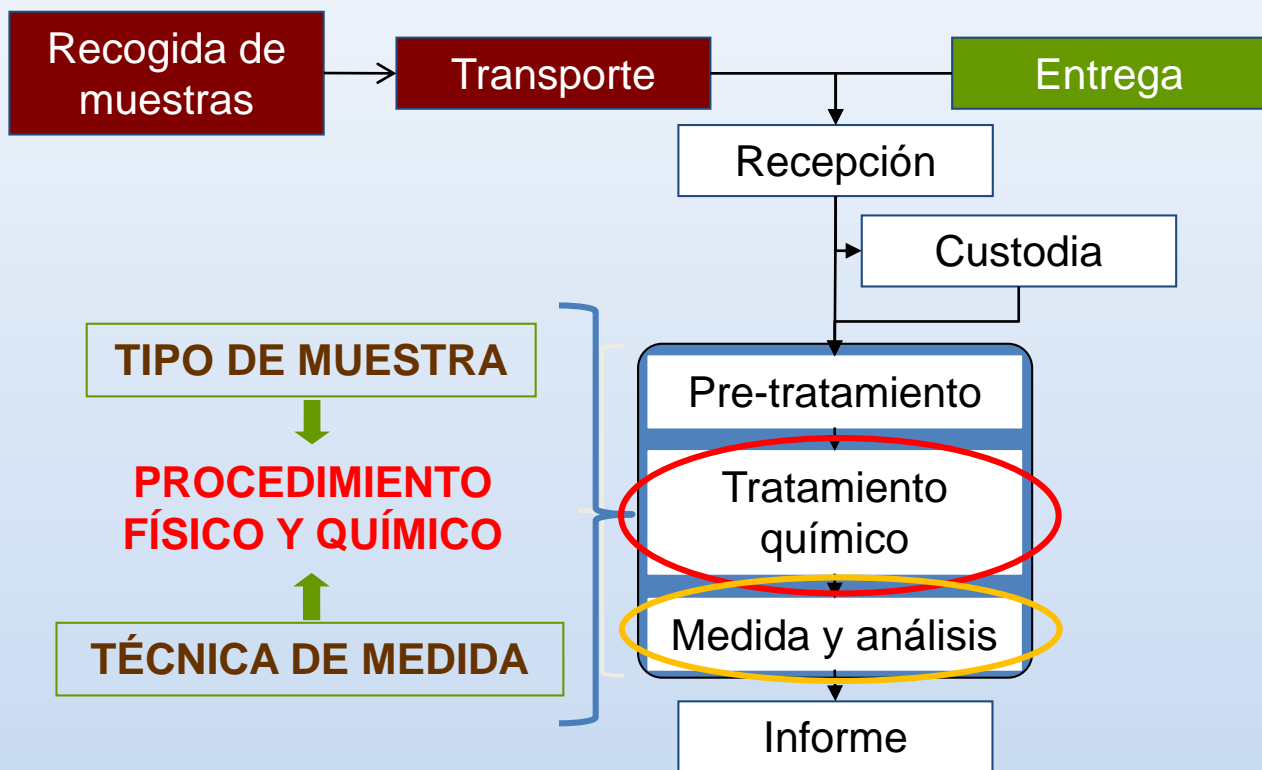
Por ser natural, está distribuido desigualmente en la muestra

Partes lábiles

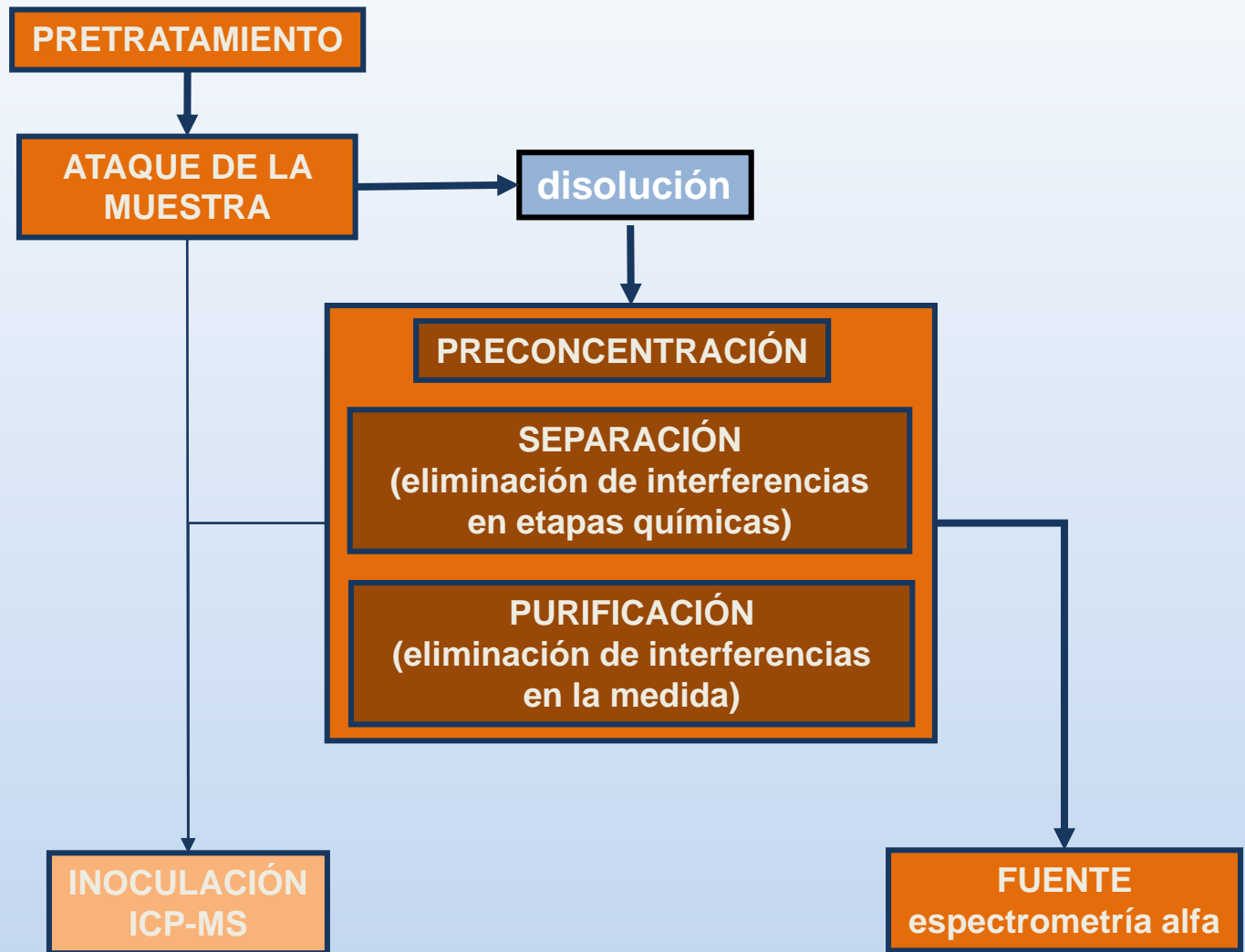
Partes recalcitrantes



# Implementar un procedimiento para la determinación de isótopos de torio



# Técnicas de determinación que requieren procesamiento químico



# Tipos de muestra

## Muestras líquidas acuosas

- Fase líquida

## Muestras sólidas inorgánicas

- Fase sólida de muestra líquida acuosa
- Aerosoles en filtro
- Roca-mineral
- Suelos
- Sedimentos (gran cantidad de materia orgánica)
- Fangos (gran cantidad de materia orgánica)

## Muestras orgánicas o biológicas

- Vegetales
  - Carne y pescado
  - Leche
  - Fluidos corporales y excretas
- } Dieta (general compuesta)

## Otras (desechos de tratamiento industrial)

- Suspensiones acuosas inorgánicas
- Suspensiones acuosas orgánicas
- Suspensiones orgánicas



Universidad  
de Huelva



UNIVERSIDAD  
DE SALAMANCA  
CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

# Procesamiento químico

NATURAL

MINERALIZADA

**ATAQUE DE LA MUESTRA**  
(extracción del analito)

**disolución**

**DISOLUCIÓN COMPLETA**

- extracción total

**DISOLUCIÓN PARCIAL**

- extracción total
- extracción parcial

**PRECONCENTRACIÓN**

**SEPARACIÓN**  
(eliminación de interferencias  
en etapas químicas)

**PURIFICACIÓN**  
(eliminación de interferencias  
en la medida)

- ADSORCIÓN
- COPRECIPITACIÓN/PRECIPITACIÓN
- CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO
- CROMATOGRAFÍA DE EXTRACCIÓN
- EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

**PREPARACIÓN DE LA FUENTE PARA MEDIDA**

- ELECTRODEPOSICIÓN
- MICROPRECIPITACIÓN

# PROPUESTA MOTIVADA DE UN PROCEDIMIENTO GLOBAL (como solución integral para todas las etapas)

**Estudio exhaustivo de las etapas que conforman un proceso radioquímico completo**

**Proponer un procedimiento global como una solución de partida  
(especialmente dirigido a laboratorios de la red nacional)**

- Validez general en cuanto a tipos de muestra
- Sencillo de implementar
- Robusto
- Económicamente viable

## **Se buscan soluciones para**

- Etapa de ataque de la muestra (extracción completa de Torio)
- Etapa de aislamiento
- Etapa de preparación para medida
- Procedimiento total integrado

# PROPUESTA MOTIVADA DE UN PROCEDIMIENTO GLOBAL

## A.- Aislamiento de Th

- **4 opciones:**
  - 3 clásicas (bien establecidas), 1 novedosa
  - Valorar la más robusta

ENCUESTA

## B.- Extracción total del Th de la muestra

- **4 opciones de disolución total**
  - ensambladas a cada método asignado en A
  - ensambladas al método considerado más robusto
- **Lixiviación (2 opciones)**

## C.- Preparación de la fuente para espectrometría alfa

- **2 técnicas:**
  - Electrodeposición
  - Microprecipitación

## D.- Valoración del procedimiento completo (ensamblado)

**Versatilidad, robustez, valoración económica** (recursos, sencillez, materiales, tiempo, etc.)

## Muestras ensayadas

- *Ilmenita (ILM)*
- *Fosfato roca (FR)*
- *Sedimentos (SED)*
- *Fangos de potabilizadora (LDF)*
- *Agua subterránea (AS)*
- *Muestra acuosa de referencia de  $^{232}\text{Th}$*
- *Muestra acuosa de referencia de  $^{230}\text{Th}$*
- *Agua Blanco (BL)*

**Disoluciones obtenidas de muestras reales (matriz).**

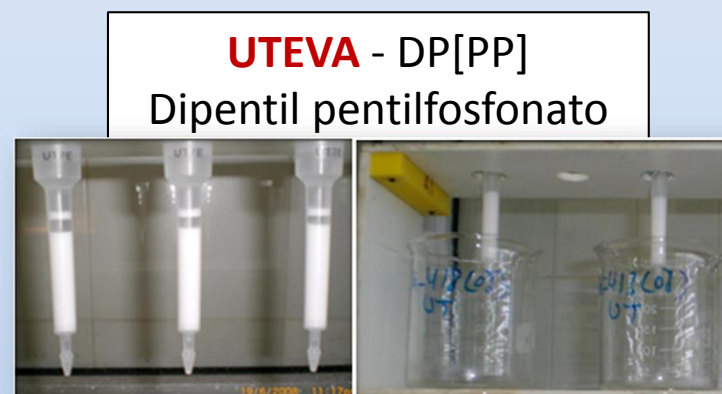
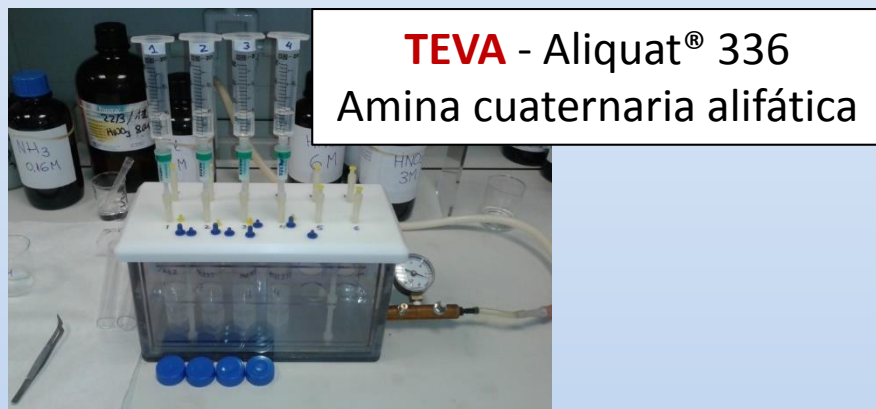
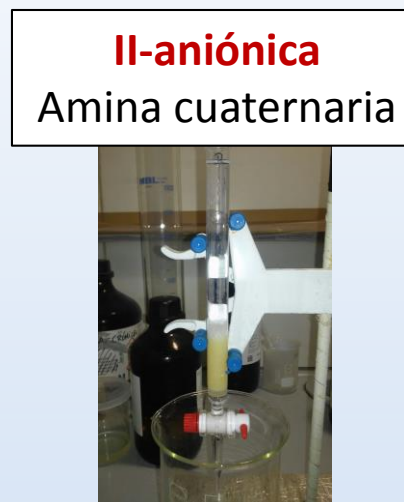
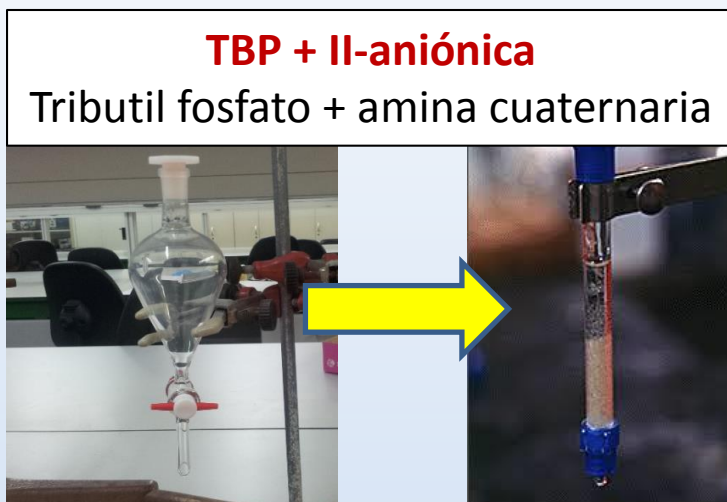


**Todos los métodos testados se someten a valoración bajo las mismas condiciones**



# MÉTODOS DE AISLAMIENTO

## Métodos analizados

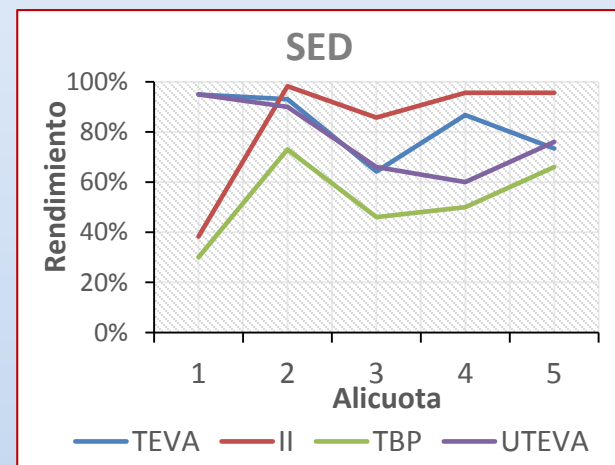




- **Análisis de los métodos de separación de torio de la fracción líquida que lo contiene (procedente del proceso extracción)**
- **Se busca un método con elevado rango de aplicación:**
  - sencillo y fácil de implementar
  - que proporcione altos rendimientos y sea reproducible
  - que preserve las relaciones isotópicas originales.

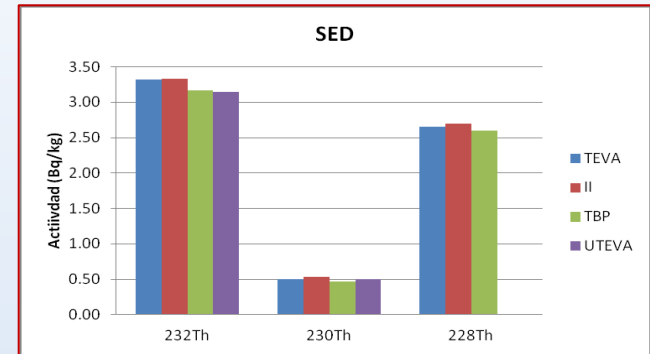
## Para ello :

- ✓ Se compararan rendimientos
- ✓ Se analiza la coherencia de resultados de concentración de actividad obtenidos
- ✓ Se analizan las relaciones isotópicas
- ✓ Se evalúa la capacidad de eliminar interferentes químicos y radiológicos



## CONCLUSIONES

- ❑ Los cuatro métodos coinciden en las concentraciones de actividad de los isótopos  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  y  $^{228}\text{Th}$
- ❑ Total congruencia en las relaciones isotópicas desde los cuatro métodos
- ❑ Ningún método es infalible, pero todos son idóneos\*  
El ensamblaje con las otras etapas es determinante.  
\* Con el método TEVA los rendimientos para aguas fueron bajos  
**Introducir pequeñas cantidades de Zr(IV) solucionaron el problema**
- ❑ Todos los métodos de aislamiento probados eliminan eficazmente los posibles interferentes químicos  
No depende del tipo de muestra
- ❑ El método de II-aniónica presentó resultados más robustos para todo tipo de muestras  
Escogido como método común para el aislamiento de Torio



# MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DEL TORIO DE LA MUESTRA

## Análisis de los métodos para extraer el Torio de la muestra

4 métodos de disolución total de la muestra

2 métodos de disolución parcial de la muestra

- La disolución debe representar isotópicamente a la muestra

*La representatividad isotópica de la muestra se conserva si en algún instante toda la muestra se ha disuelto completamente*

- La disolución debe ser compatible con:

El método de aislamiento II-aniónica

El método de aislamiento originalmente asignado a cada laboratorio

### Para ello:

- ✓ Se comparan las concentraciones de actividad obtenidas
- ✓ Se comparan las relaciones isotópicas
- ✓ Se comparan los rendimientos totales obtenidos
- ✓ Se obtienen valores de referencia para las muestras
- ✓ Se comparan los métodos de disolución total y lixiviación

# MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DEL TORIO DE LA MUESTRA

## Disolución total de la muestra

- Ácidos – Vaso cerrado – Horno (AVC)
- Ácidos – Vaso abierto (AVA)
- Fusión – Crisol (FA)
- Ácidos – Vaso cerrado – Microondas (AMW)



## Disolución parcial de la muestra

- Procedimiento EPA3050A
- Procedimiento EPA3050B

## Muestras analizadas

- *Mineral de uranio (MU)*
- *Ilmenita (ILM)*
- *Suelo (SUE)*
- *Fango de potabilizadora (LDF)*
- *Biológicas (cenizas vegetales) (CEN)*
- *Tionite (TIO)*

# MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DEL TORIO DE LA MUESTRA

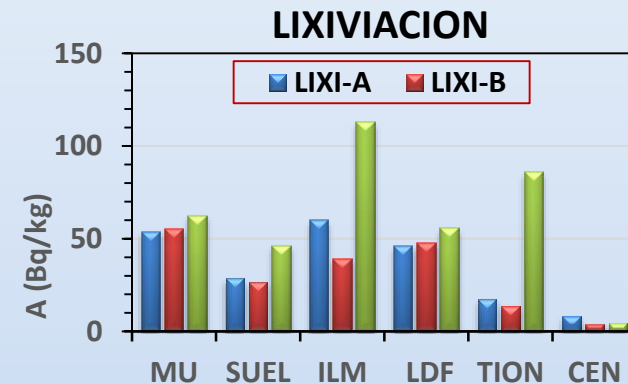
## CONCLUSIONES

### ❑ Métodos de disolución total de la muestra:

- Todos proporcionaron resultados coherentes
- Proporcionaron disoluciones isotópicamente representativas de la muestra original
- Su conveniencia se liga más a sus características operativas

### ❑ Métodos EPA3050A y EPA3050B:

- Comparativamente, resultaron equiparables entre sí
- Su eficacia depende del tipo de muestra
- No garantizan la representatividad isotópica de la muestra



❑ **Por defecto, optar por métodos de disolución total de la muestra**

❑ **Los métodos de disolución parcial solo son idóneos con muestras de comportamiento ya preestablecido**

# PREPARACIÓN DE FUENTES (espectrometría alfa)

- **Análisis de las dos técnicas más extendidas:**

**Electrodeposición**

Método de Hallstadius

**Microprecipitación**

Fluoruros de Ce y Nd

} No son específicos de Torio

- **Estudiar los diferentes factores que afectan al proceso de preparación de las fuentes**

**Para ello:**

- ✓ Se comparan los rendimientos de electrodeposición con los de separación.
- ✓ Se analiza la dependencia del rendimiento y la repetitividad
- ✓ Se comparan las dos técnicas

# PREPARACIÓN DE FUENTES (espectrometría alfa)

## ELECTRODEPOSICIÓN



- ❑ **Basadas en el mismo sistema químico:**  
Método de Hallstadius ( $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- ❑ **Configuraciones propias de cada laboratorio**
- ❑ **Idéntica geometría del soporte:**  
Disco de acero inoxidable, diámetro=1''

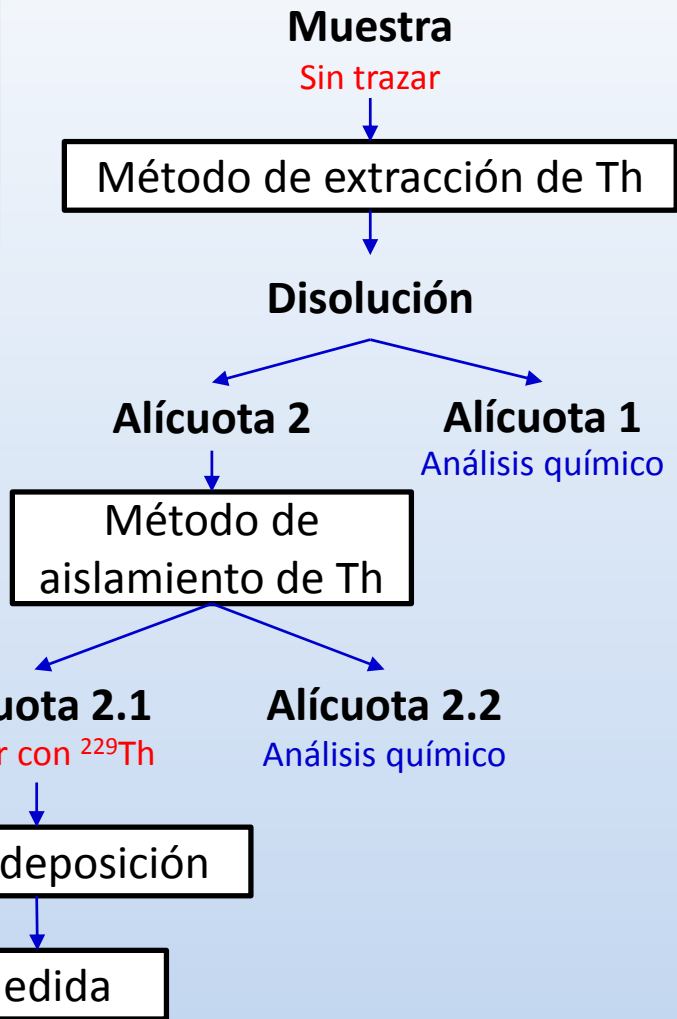
### Muestras analizadas

- *Mineral de uranio (MU)*
- *Ilmenita (ILM)*
- *Suelo (SUE)*
- *Fango de potabilizadora (LDF)*
- *Cenizas vegetales (CEN)*
- *Tionite (TIO)*

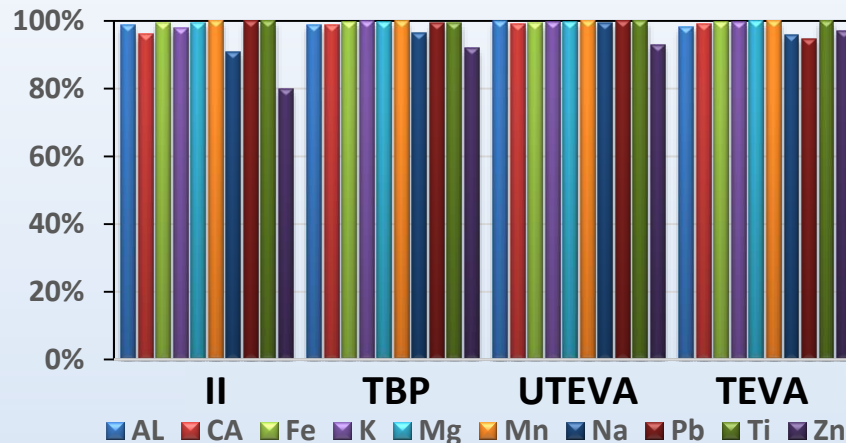


# PREPARACIÓN DE FUENTES (espectrometría alfa)

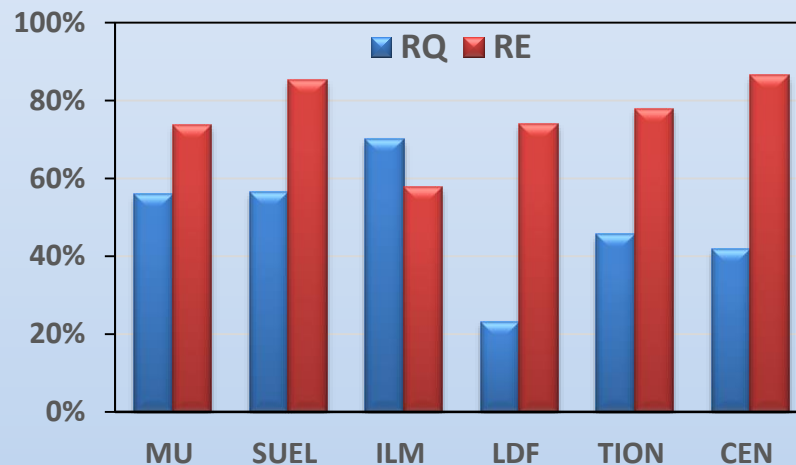
## Factores que afectan a la electrodeposición



Capacidad de limpieza por método



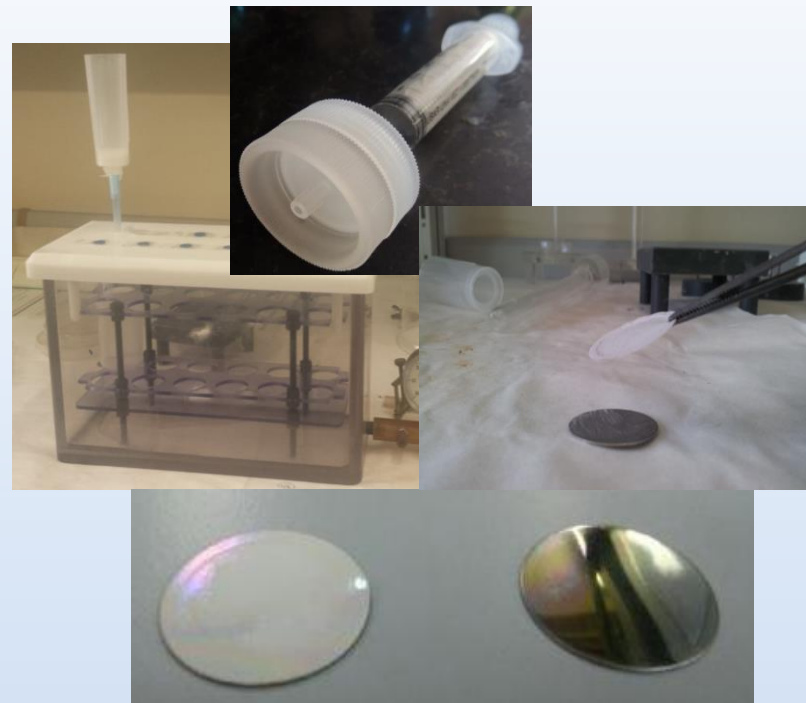
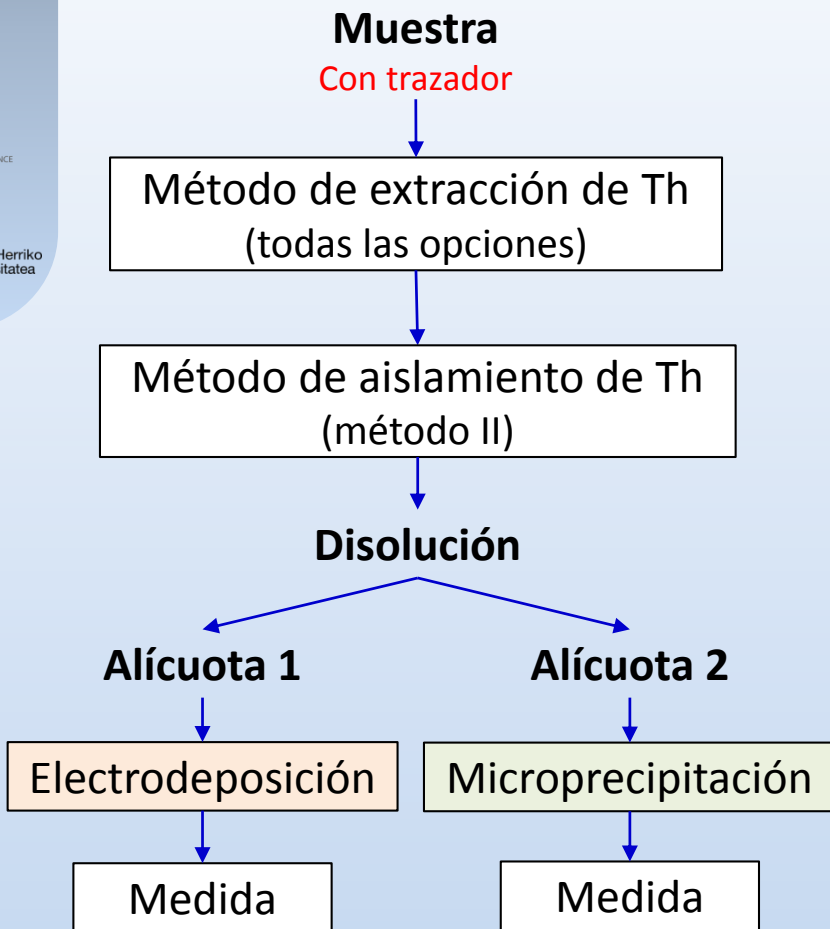
Rendimientos: químico y electrodeposición





# PREPARACIÓN DE FUENTES (espectrometría alfa)

## ELECTRODEPOSICIÓN vs MICROPRECIPITACIÓN



Alícuota 1 y 2: **idénticas**

$$R_{Q,1} = R_{Q,2} = R_Q$$

$$R_E = \frac{R_{T,1}}{R_Q} \quad R_M = \frac{R_{T,2}}{R_Q}$$

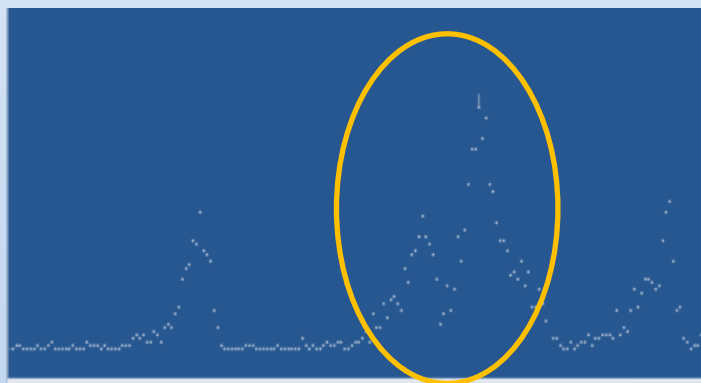
# PREPARACIÓN DE FUENTES (espectrometría alfa)

## MICROPRECIPITACIÓN vs. ELECTRODEPOSICIÓN

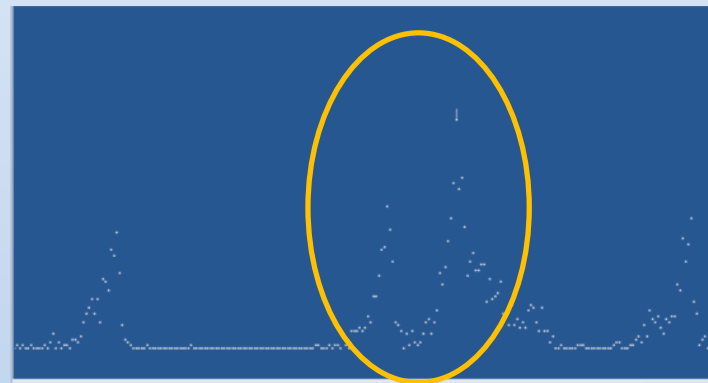
### CONCLUSIONES:

- Rendimientos de proceso equiparables (por tipo de muestra)
- El método de microprecipitación es más rápido y más sencillo de realizar que el de electrodeposición
- La resolución del espectro por microprecipitación es peor que la obtenida por electrodeposición (puede afectar al análisis de  $^{230}\text{Th}$ )

microprecipitación



electrodeposición



# VALORACIÓN ECONÓMICA DEL PROCEDIMIENTO

## PREMISAS

**Amortización:** Solo el horno microondas. El resto de equipamiento se considera común en todos los grupos

**Personal:** Se considera que un técnico realiza un solo análisis

**Reactivos:** Los materiales específicos (p.ej., resinas) no se reutilizan

**El coste aparece normalizado con fines solo comparativos**

## COSTE RELATIVO POR ETAPA

Disolución de la muestra	AVA	AVC	AMW	FA
TOTAL (normalizado)	1.00	1.34	1.86	2.44
Aislamiento de Th	II	TBP	TEVA	UTEVA
TOTAL (normalizado)	3.36	1.00	1.77	1.74
Preparación de fuentes	Electrodeposición		Microprecipitación	
TOTAL (normalizado)	1.56		1.00	

# CONCLUSIONES GENERALES

- ❑ Se propone un método completo para la determinación isotópica de Th mediante espectrometría alfa en muestras diversas de origen ambiental e industrial
- ❑ Todos los métodos seleccionados en cada etapa se mostraron robustos y fiables
- ❑ Cualquier combinación entre las alternativas ensayadas para las diferentes etapas proporciona resultados precisos y correctos de las concentraciones de actividad de  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  y  $^{228}\text{Th}$  en prácticamente cualquier tipo de muestra.

- Para extraer el Th de la muestra, **la lixiviación no produce resultados reproducibles**, siendo muy dependiente del tipo de muestra
- **La disolución completa de la muestra**, al menos en un instante del proceso, es la única **garantía de representatividad isotópica** de torio de la muestra
- El ensamblaje de dos de las etapas requiere cuidado especial y aconseja ser testado antes de su incorporación para rutina
- Por etapa, ningún método es trivial en su aplicación: **requieren entrenamiento**
- La **electrodeposición** consigue **alta calidad espectrométrica**, pero exige optimizar los parámetros físicos que la definen. La **microcoprecipitación** es **más sencilla** de realizar pero obtiene peor calidad espectrométrica.
- Económicamente, el coste relativo en tiempo, fungibles y recursos depende de la combinación de los métodos correspondientes a cada etapa



Universidad  
de Huelva



UNIVERSIDAD  
DE SALAMANCA  
CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



Universidad  
del País Vasco Euskal Herriko  
Unibertsitatea

## Difusión de resultados

### ☐ PONENCIAS

- M. Herranz, J.C. Lozano, J.P. Bolívar and R. García-Tenorio. Ponencia oral en IV Congreso Conjunto de la SEFM y SEPR, Valencia (España), 23–26/06/2015
- M. Herranz, J.C. Lozano, J.P. Bolívar and R. García-Tenorio. Póster en 2015 - International Conference on Environmental Radioactivity (ENVIRA), Thessaloniki (Greece), 21-25/09/2015
- M. Herranz, J.C. Lozano, J.P. Bolívar and R. García-Tenorio. Ponencia oral en 22ª Jornada Anual sobre Vigilancia Radiológica Ambiental, Madrid (España), 18/11/2015
- J.C. Lozano, M. Herranz, J.P. Bolívar and R. García-Tenorio. Póster en II International Conference on Radioecological Concentration Processes (50 years later). Seville (Spain), 06-09/11/2016.
- M. Herranz, J.C. Lozano, J.P. Bolívar and R. García-Tenorio. Ponencia oral en V Congreso Conjunto de la SEFM y SEPR, Girona (España), 13–16/06/2017

### ☐ PUBLICACIONES

- M. Herranz, J.C. Lozano, F. Mosqueda, J. Galván, A. Párraga, J.P. Bolívar, R. Garcia-Tenorio (2017). Low-level Determination of Th-isotopes by alpha spectrometry. Part 1: Evaluation of radiochemical separation methods. J. Radioanal. Nucl. Chem., 314, 2507-2517.
- J.C. Lozano, M. Herranz, F. Mosqueda, G. Manjón, R. Idoeta, B. Quintana, R. Garcia-Tenorio , J.P. Bolívar, (2017). Low-level Determination of Th-isotopes by alpha spectrometry. Part 2: Evaluation of methods for dissolution of samples and for test sample preparation. J. Radioanal. Nucl. Chem, 314, 2519–2529

### □ CURSO

## ”CURSO PRÁCTICO SOBRE DETERMINACIÓN DE ISÓTOPOS DE TORIO EN MUESTRAS AMBIENTALES E INDUSTRIALES POR ESPECTROMETRÍA ALFA”

Facultad de Físicas, Universidad de Sevilla. Sevilla, 21-22/abril/2016

**Dirigido a:** Científicos y técnicos de laboratorios nacionales interesados en la determinación de isótopos de Th emisores alfa.

**Objetivos:** Saber aplicar un método optimizado y validado para medida de isótopos de Th por espectrometría alfa en cualquier tipo de matriz.

- Conclusiones generales de aplicar diversos procedimientos a partir de la experiencia
- Proponer un método global como una solución de partida a laboratorios de la red nacional
- Foro de discusión sobre aspectos técnicos relativos a la determinación de isótopos de torio mediante espectrometría alfa



Universidad  
de Huelva



UNIVERSIDAD  
DE SALAMANCA  
CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



Universidad del País Vasco  
Euskal Herriko  
Unibertsitatea

## Miembros de los equipos de investigación

Universidad de Sevilla:

R. García-Tenorio, G. Manjón, J. Galván, J. Mantero

Universidad de Huelva:

J.P. Bolívar, F. Vaca, J.L. Aguado y A. Hierro

Universidad de Salamanca:

J.C. Lozano, B. Quintana, C. Garcia y T. Marcos

Universidad del País Vasco:

M. Herranz, F. Legarda, R. Idoeta y A. Párraga

Gracias por la  
atención