



“Implementación de técnicas
separativas de Ra-226
y posterior detección por Centelleo
Líquido y Espectrometría de Masas de
Alta Resolución”

*Especialización en Radioquímica y
Aplicaciones Nucleares*

Alumna: Lic. Marta A. Bavio

Director: Dr. Eduardo A. Gautier
Co-Directora: Mg. M. Luciana Cerchietti

Diciembre 2016



Comisión Nacional
de Energía Atómica



UNSAM
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN

Agradezco a todas las personas que me acompañaron y apoyaron a lo largo del desarrollo de este trabajo. En particular quiero decirle gracias:

A las autoridades de la Comisión Nacional de Energía Atómica por permitirme formarme profesionalmente y conocer y apasionarme por la vida nuclear y la radioquímica.

A la Dra. Graciela Custo y su personal del Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Dpto. de Química Analítica, en la Gcia. Química, por abrirme las puertas de su laboratorio, capacitarme en esta técnica y acompañarme en el desarrollo inicial de este trabajo.

Al personal del Laboratorio de Dosimetría Personal y de Área del CAE, especialmente a la Jefa de División Bioq. Andrea Rojas y al Ing. Lautaro Massara, por brindarme su tiempo, ayuda y poner a disposición su laboratorio, materiales y todo lo que necesité para hacer parte mi trabajo.

Al Dr. Vittorio Lucca, jefe de grupo de investigación del Programa Nacional Gestión de Residuos Radiactivos, por su buena predisposición para permitirme también desarrollar parte de mi trabajo en sus instalaciones, con total libertad y criterio.

A la Decana del Instituto Dan Beninson, Dra. Carla Notari, al Director de la Especialización en Radioquímica y Aplicaciones Nucleares, Dr. Juan Carlos Furnari, a la coordinadora, Mg. Sandra Siri y a todo el personal del instituto por su cálido acompañamiento a lo largo de mis años de cursada.

A mi jefe Dr. Eduardo Gautier no solo como jefe sino también como director de este trabajo, por su constante apoyo, fe y confianza depositada en mí.

A mi co-directora Lucina Cerchietti por su gran apoyo en cada etapa de este trabajo, su guía indispensable para enseñarme a pensar y trabajar como radioquímica y armar un trabajo final muy completo y de relevancia para la casa.

Al jefe del Dpto. de Química Analítica Lic. Roberto Servant, que con sus inmensos conocimientos de la Química Analítica estuvo muy presente en mi formación dentro del grupo de analíticos de la CNEA.

A mis compañeros del Laboratorio de Espectrometría de Masas y de la Gcia. Química, por su paciencia y ayuda cuando la necesité, especialmente Jimena por permitirme sumarme a su proyecto y colaborar en el desarrollo, que motivó en parte este trabajo.

A Matías, mi amor, que me acompañó desde el inicio y fue mi mayor sostén en cada aspecto de mi vida personal, sobre todo para darme la confianza y seguridad y llevarla al plano profesional cada día.

A mi familia, papas, hermanos, abuelas, sobrinos que aun a la distancia siempre estuvieron presentes deseando mi felicidad y realización profesional y personal.

Índice

Capítulo I: Introducción	9
Radio	9
Propiedades Nucleares	11
Toxicología y disponibilidad en el medio ambiente	17
Propiedades Químicas	19
Regulación	21
Métodos de Separación y Técnicas Analíticas.....	23
Espectrometría α	25
Centelleo Líquido (LSC).....	26
Espectrometría γ	27
Espectrometría de Masas	28
Capítulo II: Antecedentes y Objetivos	29
Revisión de Antecedentes.....	29
Objetivos	33
Capítulo III: Materiales y Técnicas Instrumentales	34
Materiales	34
Técnicas Analíticas	35
Fluorescencia de Rayos X.....	35
Espectrometría de Masas.....	39
Centelleo Líquido.....	45
Capítulo IV: Separación de Radio	52
Método de Co-precipitación con Bario.....	52
Separación en columna.....	55
Resina de Intercambio catiónico.....	55

Resina de Extracción Cromatográfica.....	63
Capítulo V: Optimización y cuantificación	66
Optimización de parámetros del LSC	66
Optimización de parámetros del HR-ICPMS.....	73
Capítulo VI: Análisis de muestras reales fortificadas – Comparación de Métodos	80
Muestras reales.....	80
Comparación de métodos	84
Capítulo VII: Incertidumbre	86
Capítulo VIII: Conclusión.....	88
Bibliografía	91

Resumen

La presencia de elementos radiactivos en la naturaleza es una realidad que no debe asustar a nadie, al contrario, debe ser motivo de interés y estudio respetuoso y continuo para conocerlos, poder medirlos, manipularlos y utilizarlos incluso para nuestro beneficio en distintos aspectos de la vida cotidiana. Así lo ha sido desde los comienzos de la Comisión Nacional de Energía Atómica y como parte de esta institución y por su interés y necesidad, además de como corolario de la Especialización en Radioquímica y Aplicaciones Nucleares, se planteó el estudio de un particular radioisótopo, el Ra-226.

El Ra-226 es un isótopo radiactivo del Radio, presente en la naturaleza en forma natural debido al decaimiento de su madre, el U-238. Existen otros isótopos que se generan por otras cadenas de desintegración pero el trabajo está centrado en el isótopo 226 en particular ya que es el que tiene una persistencia mayor en la Tierra que los otros y por su impacto biológico es considerado muy dañino y al cual se lo debe monitorear, cuantificar y de ser necesario aislar de las fuentes naturales.

Por la naturaleza de la actividad nuclear de la institución, con principal énfasis en el uranio y su ciclo de combustible, la presencia de Radio en los sitios de trabajo se debe monitorear. Para ello la institución cuenta con los recursos humanos necesarios y respecto de las técnicas de detección, actualmente se utiliza una metodología estándar, de referencia para el OIEA (Organismo Internacional de Energía Atómica) pero que requiere mucho tiempo de preparación y manipulación de muestra.

En este trabajo se propone estudiar al Radio, entender su importancia en la vida humana, como un posible contaminante radiactivo. La revisión bibliográfica llevó a conocer los distintos tipos de métodos existentes para aislarlo, preconcentrarlo y poder medirlo.

Utilizando todos los medios disponibles en la casa, instrumentales y materiales, este trabajo se basó en plantear un método rápido y simple para la separación y detección del Ra-226, evaluando las ventajas y desventajas de las distintas alternativas.

La separación se llevó a cabo utilizando dos metodologías, la co-precipitación con sulfato de bario y la separación por columna de intercambio catiónico. La co-precipitación tuvo una recuperación de 80-85% y la columna una recuperación de 95-99% en muestras sintéticas. Ambos métodos consumen alrededor de 7-9 hs (1 día si se evapora la muestra).

La detección se realizó por centelleo líquido (LSC) para el caso de la co-precipitación, con tiempos de mediciones de 3 hs y por Espectrometría de Masas de Alta Resolución por Plasma Acoplado Inductivamente (HR-ICPMS), con tiempos de 3 minutos por muestra, para las muestras separadas por columna. Se obtuvieron Mínimas Actividades Detectables (MDA) de $0,018 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ para el método de co-precipitación y detección por LSC y $0,092 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ para la

separación por columna pero con detección por HR-ICPMS. Este último método es una alternativa novedosa para la Casa, simple y rápida para la determinación de Ra-226 en muestras ambientales contaminadas.

Las variables importantes a optimizar para mejorar las MDA son el tiempo de medición y volumen de muestra. Además la naturaleza de la muestra es crítica en la selección del pre tratamiento más adecuado según los posibles interferentes, que condicionan la técnica de detección a utilizar. En este trabajo se puso énfasis en el desarrollo de la técnica HR-ICPMS y demostrada la existencia de interferentes en la cuantificación, se plantea a futuro agregar y optimizar una segunda etapa de separación para aumentar la selectividad del método para el Radio, así como también agregar el isótopo Ra-228 a la detección por su importancia desde el punto de vista de la protección radiológica.

Capítulo I: Introducción

Radio

En la naturaleza se encuentran presentes muchos radionucleídos de forma natural. La principal fuente de radiactividad natural son los radionucleídos de muy largo período de semidesintegración ($t_{1/2}$) y se encuentran en el planeta desde su formación; se los conoce como cuasi estables.

El Radio es uno de estos radionucleídos de importancia radiológica y medio ambiental. La abundancia del Radio en el medio ambiente es muy baja y puede estar solubilizado o precipitado en forma de RaSO_4 . Posee más de 30 isótopos, todos radiactivos, dos de los cuales, Ra-226 y Ra-228, son muy importantes desde el punto de vista de la protección radiológica por sus relativamente altos $t_{1/2}$ (principalmente el Ra-226), altas Actividades específicas (A_e) y porque se encuentran presentes en la naturaleza con altos factores de conversión de dosis.

El Radio fue descubierto en 1898 por Marie y Pierre Curie. Originalmente no se creía que fuese un elemento peligroso para los trabajadores y público en general. El Radio era utilizado en la medicina para diagnóstico y terapia, en aplicaciones industriales y comerciales, como pinturas radioluminiscentes en los diales de instrumentales y de los relojes e incluso en los ojos de los muñecos.

Respecto de la radiomedicina, el Ra-226 fue utilizado en braquiterapia: existían aplicaciones superficiales para el tratamiento de cáncer de piel, aplicaciones intracavitarias en la que el Ra-226 se insertaba en pequeños tubos de oro para el tratamiento de cáncer de útero y aplicaciones intersticiales con el uso de agujas de Ra-226 por ejemplo en el tratamiento de cáncer de lengua. Con el tiempo los dispositivos colocados dentro del organismo comenzaban a tener pérdidas y envenenar las áreas afectadas por el cáncer, aún luego de ser removidos dichos dispositivos.

Las fuentes de Ra-226 fueron reemplazadas posteriormente por radionucleídos con $t_{1/2}$ más cortos y de emisión de partículas de menor energía, como el Ir-192 y Cs-137. La segunda aplicación en medicina nuclear fue la teleterapia con Ra-226 en la cual la fuente radiactiva se colocaba dentro de una máquina y se utilizaba para el tratamiento de cáncer colocando la fuente a una determinada distancia del paciente. En este caso el Ra-226 fue reemplazado por el Co-60.

En la década de 1950 el Radio comenzó a ser considerado contaminante medioambiental provocado por la actividad minera y de molienda de los Estados Unidos y

posteriormente también de Europa. Otras actividades no nucleares, como lo son la explotación de petróleo y gas, producción de fertilizantes fosfatados también han sido consideradas como fuentes significativas por la liberación del Radio al medio ambiente. Estas actividades generan desechos que se denominan TENORM (Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material). Estos desechos no solo generan un enriquecimiento en Radio sino además una translocación que conlleva aumento de exposición no solo para los trabajadores sino para el público en general.

Propiedades Nucleares

El Radio es un elemento con todos sus isótopos radiactivos. Las masas atómicas de los isótopos conocidos, van desde 201 a 234 y sus $t_{1/2}$ desde los 182 ns para el Ra-216 hasta 1600 años para el Ra-226. Los isótopos 223, 224, 226 y 228 son emisores de radiaciones altamente ionizantes y tiene altas A_e (Fig. 1) y se encuentran en forma natural en el ambiente por estar presentes en 3 cadenas de desintegración (Fig. 2). En el caso del Ra-226 se encuentra en la naturaleza debido a que es parte de la cadena de desintegración del U-238 (Fig 3), radionucleído cuasi estable de $t_{1/2}$ de $4,47 \cdot 10^9$ años.

Isotope	Half-life	Decay constant	Decay mode and energy, MeV	Specific activity Bq/g
^{223}Ra	11.43 (5) d	22.15 a^{-1}	α_3 5.745 (9.1%) α_4 5.714 (53.7%) α_5 5.605 (26.0%) α_6 5.538 (9.1%)	1.896×10^{15}
^{224}Ra	3.632 (2) d	69.7 a^{-1}	α_0 5.685 (94.9%) α_1 5.449 (5.1%)	5.92×10^{15}
^{226}Ra	1600 (7) a	$4.33 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$	α_0 4.784 (94.55%) α_1 4.601 (5.45%)	3.66
^{228}Ra	5.75 (3) a	0.12 a^{-1}	β 0.046	1.0×10^{13}

Fig.1: Tabla de propiedades nucleares de los isótopos 223, 224,226 y 228 del Radio.
Fuente Reporte técnico n° 476 del OIEA.

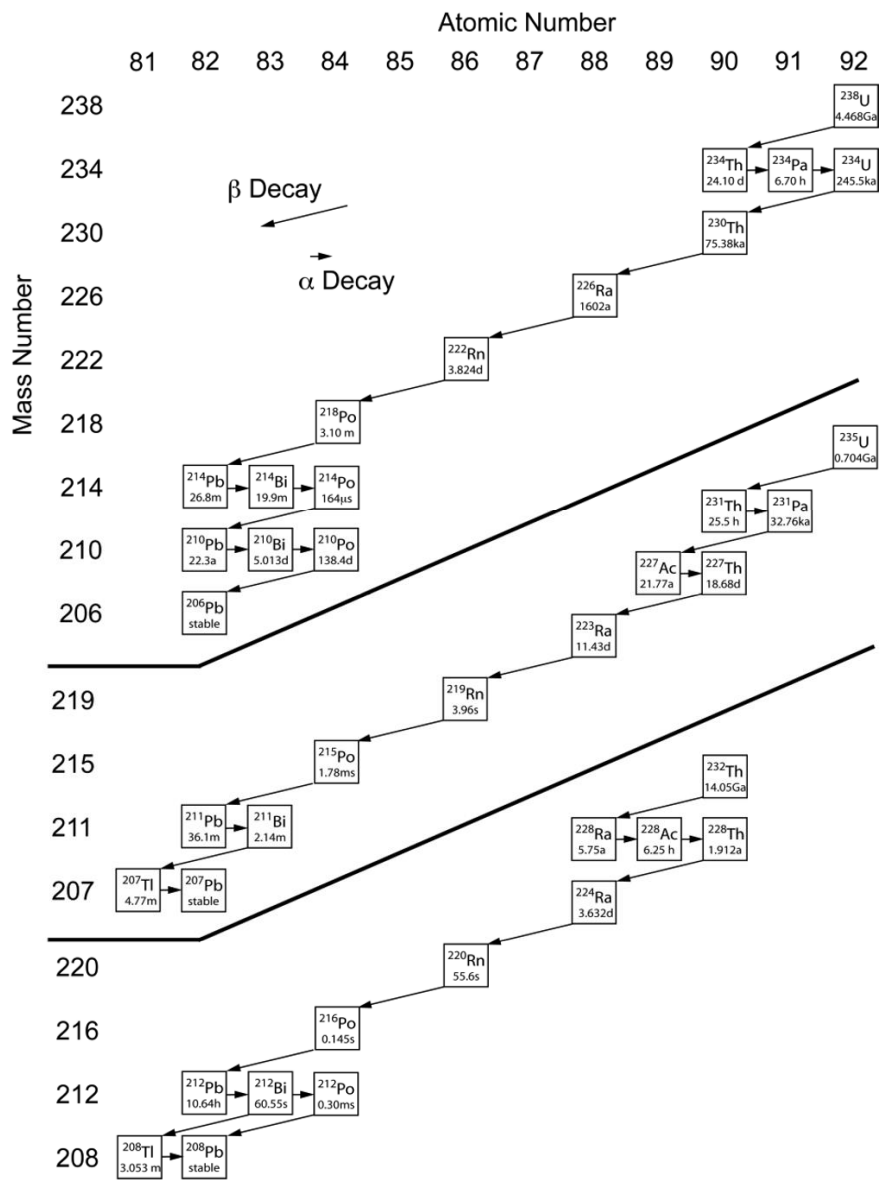


Fig. 2: Series de decaimiento naturales. Fuente Reporte técnico n° 476 del OIEA.

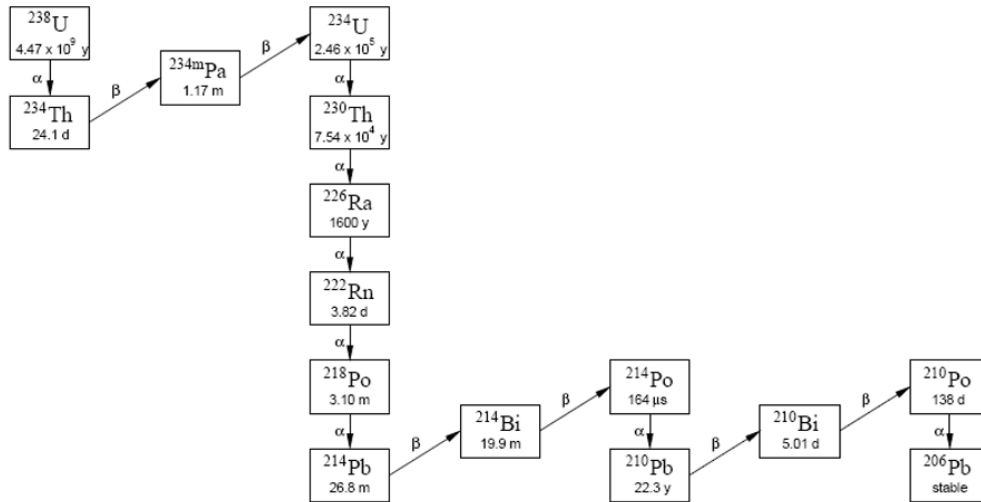


Fig. 3: Cadena de desintegración radiactiva natural del U-238 que contiene al Ra-226.
Fuente IAEA/AQ/19.

El Radio está compuesto predominantemente por Ra-226 aunque la concentración de actividad (C_A) debido al Ra-224 y Ra-228 es comparable. El Ra-223 es constituyente minoritario aunque muy importante trazador en el medioambiente marino.

Los isótopos Ra-223, Ra-224 y Ra-226 decaen emitiendo partículas α mientras que el Ra-228 es emisor β . (Fig.4a y b) Cada isótopo del Radio genera una cadena de desintegración cuyas hijas tienen $t_{1/2}$ muy cortos y contribuyen a la radiación total de las sustancias que contienen Radio. Para el Ra-223 y Ra-224, sus hijas tienen $t_{1/2}$ demasiado cortos por lo que rápidamente crecerán y llegarán a estar en equilibrio secular con la madre que las generó.

Para el caso del Ra-226, el producto de desintegración inmediato es el Rn-222 (gas noble) que por su naturaleza puede perderse fácilmente antes de decaer si se trata de materiales permeables. En el caso de los minerales por ejemplo, el Rn-222 no puede escapar antes de decaer por lo que también genera una cadena de decaimiento con hijas con $t_{1/2}$ cortos. Si el Pb-210 es separado del Ra-226, entonces luego se acumulará en base a la escala de tiempo de su $t_{1/2}$ de 22,3 años. En forma similar, mientras que la actividad del Bi-210 seguirá la del Pb-210, el Po-210 irá creciendo lentamente hasta llegar al equilibrio secular con el Pb-210, determinado por su $t_{1/2}$ de 138 días.

Para el Ra-228, su hija inmediata Ac-228 se encuentra generalmente en equilibrio secular con su madre mientras que la actividad del Th-228 crecerá hasta equilibrio secular con el Ra-228 de acuerdo a su $t_{1/2}$ de 1,9 años. Los radionucleídos de $t_{1/2}$ cortos a lo largo de la cadena tendrán actividades iguales a la de Th-228. En resumen el impacto de las hijas del Ra-226 y de Ra-228 en la actividad de la muestra dependerá de la retención del Rn-222 y del tiempo de separación del Pb-210, Po-210 y Th-228.

Isotope	Half-life	Decay mode	Decay Energy keV
²²³ Ra	11.43 d	α	5979
²¹⁹ Rn	3.96 s	α	6946
²¹⁵ Po	1.78 ms	α	7526
²¹¹ Pb	36.1 min	β^-	1367
²¹¹ Bi	2.14 min	α	6750
²⁰⁷ Tl	4.77 min	β^-	1418
²⁰⁷ Pb	Stable	—	—
²²⁴ Ra	3.66 d	α	5789
²²⁰ Rn	56 s	α	6405
²¹⁶ Po	0.15 s	α	6906
²¹² Pb	10.6 h	β^-	569.9
²¹² Bi	60.6 min	β^- 64.1% α 35.9%	2252 6207
²¹² Po	0.4 μ s	α	8954
²⁰⁸ Pb	Stable	—	—
²²⁶ Ra	1600 a	α	4871
²²² Rn	3.8 d	α	5590
²¹⁸ Po	3.05 min	α	6115
²¹⁴ Pb	26.8 min	β^-	1019
²¹⁴ Bi	19.8 min	β^-	3270
²¹⁴ Po	162 μ s	α	7833

Fig. 4a: Hijas del Radio y Energías de decaimiento.

Fuente Reporte técnico n° 476 del OIEA.

Isotope	Half-life	Decay mode	Decay Energy keV
²¹⁰ Pb	22 a	β ⁻	63.49
²¹⁰ Bi	5.0 min	β ⁻	1161
²¹⁰ Po	138 d	α	5047
²⁰⁶ Pb	Stable	—	—
²²⁸ Ra	5.75 a	β ⁻	45.81
²²⁸ Ac	6.13 h	β ⁻	2124
²²⁸ Th	1.9 a	α	5520
²²⁴ Ra	3.66 d	α	5789
²²⁰ Rn	56 s	α	6405
²¹⁶ Po	0.15 s	α	6906
²¹² Pb	10.6 h	β ⁻	569.9
²¹² Bi	60.6 min	β ⁻ 64.1% α 35.9%	2252 6207
²¹² Po	0.4 μs	α	8954
²⁰⁸ Pb	Stable	—	—

— = no data available

Fig. 4b: Continuación - Hijas del Radio y Energías de decaimiento.
Fuente Reporte técnico n° 476 del OIEA.

Respecto del Ra-226, emite partículas α de 4,60 y 4,78 MeV (Fig 5), generando la hija Rn-222, acompañado de la emisión de radiación γ de 186,2 keV. La forma de desintegración radiactiva determina que el Ra-226 puede ser determinado mediante técnicas analíticas nucleares como espectrometría α y espectrometría γ.

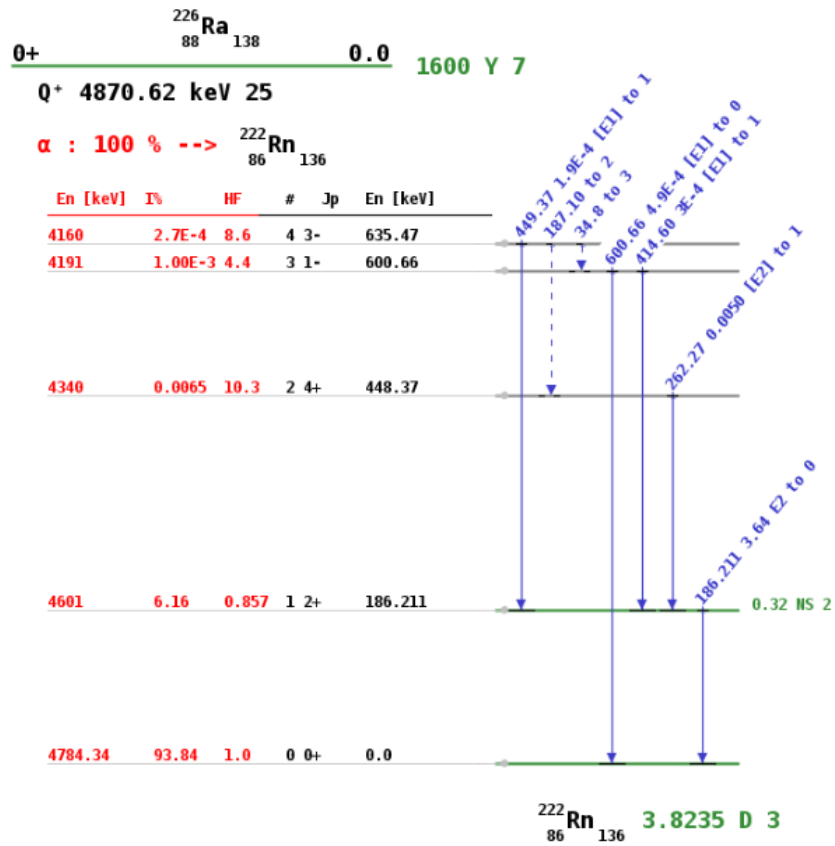


Fig. 5: Esquema de decaimiento del Ra-226 a Rn-222. Fuente Live Chart of Nuclides – IAEA Nuclear Data Section. <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>

Toxicología y disponibilidad en el medio ambiente

Debido a su alta Actividad específica ($A_e = 1\text{Ci.g}^{-1} = 3,7 \cdot 10^{10}\text{Bq.g}^{-1}$), el Ra-226 es uno de los radionucleídos mas tóxicos en la naturaleza. Es por ello que su concentración se encuentra reglamentada en alimentos y bebidas para el consumo del hombre. En el caso particular del agua, cuerpos de agua cercanos a minerales ricos en uranio, se puede predecir que tengan alta concentración de Radio y sean peligrosos para el consumo humano (1).

En regiones geográficas con elevados niveles de concentración de radionucleídos naturales en suelos y rocas, el riesgo de su ingestión es alto debido al consumo de plantas, animales y productos derivados que pueden incluir numerosos radionucleídos por bioacumulación.

La dependencia del Ra-226 en la geología local no es muy aguda debido a su alta movilidad y de la de su madre, el U-238. En áreas con geología aproximadamente homogénea, se puede encontrar a menudo una dependencia lineal entre la concentración de los isótopos del Radio en aguas y la cantidad de sólidos disueltos totales (2).

La adsorción y co-precipitación del Radio con Bario y Calcio en la naturaleza, ha marcado la formación de depósitos de Radio a lo largo de la historia. El OIEA publicó un reporte completo cuya última revisión fue en 2014, sobre el comportamiento del Radio en el medio ambiente y sus métodos de detección (3) que se irán desarrollando a lo largo de este trabajo.

La concentración del Radio en el agua y su movilidad por el medio ambiente están generalmente controladas por su interacción con las superficies por adsorción a través del intercambio iónico. Este tema se desarrollará más en detalle en la sección de Intercambio Iónico. El Radio es especialmente adsorbido a arcillas y óxidos minerales presentes en suelos, a pH cercanos y mayores a 7.

En las condiciones de pH de la mayoría de los cuerpos de agua, el Radio disuelto se encuentra como catión Ra^{+2} sin complejar. A pH muy ácidos, la adsorción es despreciable y aumenta a medida que aumenta el pH. Esto se debe a que a pH menores al punto de cero carga (PZC en inglés) de los minerales, su superficie tiene una carga neta positiva y por lo tanto aniones fuertemente adsorbidos. A pH superiores al PZC sucede lo contrario y en este punto el Ra^{+2} compite por sitios de adsorción.

La adsorción del Ra^{+2} es dependiente de la fuerza iónica y de la concentración de otros cationes con los que compite. La adsorción decrece con el aumento de la fuerza iónica. Para compuestos en general, la adsorción del Radio depende del pH, de la presencia de otros

cationes, de la temperatura, característica de la superficie y disponibilidad de sitios de adsorción; todos estos aspectos van a determinar el comportamiento del Radio en el medio ambiente. Un ejemplo de mineral que tiene un coeficiente de partición alto para el Radio es el MnO_2 . Estos óxidos se encuentran en forma natural como finos agregados con alta superficie específica por lo que pueden controlar el comportamiento del Radio aun en bajas concentraciones.

El problema de la contaminación con Radio ha sido ampliamente estudiado. La presencia de isótopos del Radio en cuerpos de agua es muy variable. La concentración del Ra-226 en ocasiones puede exceder 1 Bq.L^{-1} pero la mayoría de esos casos está asociada a aguas termales o aguas de pozo. Hay pocos ejemplos de fuentes de agua para consumo contaminados por Radio (4).

La actividad minera de uranio puede tener un impacto en los cuerpos de agua cercanos pero no se ha encontrado que afecte las fuentes de agua para consumo respecto de su contaminación con Radio. En este caso el estudio se orienta a conocer las fuentes de agua potencialmente contaminadas y aplicar un pre tratamiento si fuera el caso, no complejo y rápido, para determinar su contenido en la muestra de interés.

Debido al comportamiento químico similar del Radio respecto de los demás metales alcalino térreos, éste sigue el camino del calcio en los organismos biológicos por lo que es fuertemente absorbido y se acumula en los huesos y tejidos. La actividad emitida producto de su desintegración puede aumentar la probabilidad de desarrollar cáncer (5).

Propiedades Químicas

El Radio es un metal con número atómico 88, perteneciente al grupo 2 de la tabla periódica (Fig. 6). En la naturaleza se encuentra únicamente con estado de oxidación +2 y forma sales solubles con Cl^- y NO_3^- e insolubles con CO_3^{2-} y PO_4^{2-} . Las sales de los metales alcalino-térreos con SO_4^{2-} cambian de solubles a insolubles al descender del grupo, en cambio los hidróxidos, de insolubles a solubles.

El comportamiento del Radio en general se asemeja al del Bario por tener radios iónicos similares.

El método de co-precipitación de Bario y Radio en medio H_2SO_4 , que se desarrollará más adelante, se basa en la insolubilidad del sulfato de bario y la capacidad de retener Radio (co-precipitación) y/o equilibrarse con el sulfato de bario precipitado formando $\text{Ra}_x\text{Ba}_{1-x}\text{SO}_4$, y así poder separar el Radio de la matriz.

En medios con baja salinidad, el Radio se encuentra no complejado. En aguas con alta concentración de sulfato, una fracción significativa de Ra^{+2} se encuentra en la forma de RaSO_4 . (para concentraciones de 70 mg.L^{-1} de SO_4^{2-} , la mitad se encuentra como RaSO_4). En contraste, en aguas con concentraciones altas de Cl^- con salinidad hasta el 4%, solo el 10 % se encuentra en la forma de RaCl^+ . Solo a pH mayores a 10,25 y concentraciones de CO_3^{2-} altas (más de 60 mg.L^{-1}), una cantidad significativa de Ra se encontrará en la forma de RaCO_3 (Fig. 7).

Element	Atomic number	Crystal ionic radius (Å)	Hydrated ionic radius (Å)	Electronegativity
Sr	38	1.13	4.12	0.99
Ra	88	1.52	3.98	0.90
Mg	12	0.65	4.28	1.23
Ca	20	0.99	4.12	1.04
Ba	56	1.35	4.04	0.97

Fig. 6: Propiedades de los elementos del grupo 2 de la tabla periódica.

Fuente Reporte técnico n° 476 del OIEA.

Complex	Log <i>K</i>	
$\text{Ra}^{2+} + \text{OH}^- = \text{RaOH}^+$	0.5	—
$\text{Ra}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{RaCl}^+$	-0.10	—
$\text{Ra}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{RaCO}_3 \text{ (aq)}$	2.5	2.48
$\text{Ra}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{RaSO}_4 \text{ (aq)}$	2.75	2.43
$\text{Ra}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{RaHCO}_3^+$	—	2.89
Ref.	[2.7]	[2.8]

— = no data available.

Fig. 7: Complejos de Radio en agua.
Fuente Reporte técnico n° 476 del OIEA.

Regulación

El artículo 982 del Código Alimentario Argentino define que el Agua potable no debe contener sustancias o cuerpos extraños de origen biológico, orgánico, inorgánico o **radiactivo** en tenores tales que la hagan peligrosa para la salud, pero no indica límites de C_A de contaminantes radiactivos.

En lo que respecta a la Autoridad Regulatoria Nuclear, respecto de aguas de consumo, se basa en los niveles de dosis de referencia para las personas, recomendados por la Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés).

La ARN sí establece valores límites de dosis para personal y público, aplicable a todas las instalaciones, prácticas e intervenciones que regula y fiscaliza, según la norma Básica de Seguridad Radiológica y que son coincidentes con las recomendaciones efectuadas por la Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP sus siglas en inglés) y el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) (6). Además ARN en su guía de Niveles Genéricos de Dispensa de material sólido (7) establece un límite de C_A de $1 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ para radionucleídos de origen natural, utilizados en prácticas reguladas; abarca los radionucleídos comprendidos en las 3 cadenas de desintegración encabezadas por U-238, U-235 y Th-232, por lo tanto este valor puede utilizarse individualmente para el Ra-226 y Ra-228.

El concepto de *Dispensa* se refiere a liberación de material con contenido radiactivo utilizado en prácticas licenciadas, autorizadas o registradas por la Autoridad Regulatoria, de la aplicación de todo control ulterior por parte de dicha autoridad. Este valor límite de dispensa, no es aplicable a alimentos para animales o de consumo humano.

Respecto del agua de bebida, existe amplia regulación internacional. La OMS estableció una guía de criterios y concentraciones límite en agua de consumo respecto del contenido de radionucleídos (8). Estos valores se establecieron en base al riesgo de exposición a las fuentes radiactivas y sus consecuencias en la salud humana así como recomendaciones del Comité Internacional de Protección Radiológica (ICRP por sus siglas en inglés) sobre exposiciones prolongadas y coeficientes de dosis.

La implementación de esta guía se basa en realizar un primer screening o monitoreo cualitativo de la muestra para determinar la Actividad α total y β total que en agua de consumo debe ser menor de a $0,5 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ y $1 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente.

Estos valores se establecieron considerando un nivel de dosis efectiva de referencia recomendado (RDL por sus siglas en inglés) de $0,1 \text{ mSv}$ debido al consumo de agua conteniendo posible contaminación radiactiva en cantidad de 2 litros por día durante 1 año.

Si no se supera la dosis permitida no son necesarios otros análisis radioquímicos. En el caso de que por el método de screening los niveles sean mayores a los establecidos, se debe

realizar una investigación profunda de los radionucleídos presentes en la muestra y una comparación respecto de los niveles específicos regulados para cada uno.

Para el caso de un análisis cuantitativo, respecto del Ra-226 y Ra-228, esta guía establece un límite de C_A de 1 y 0,1 Bq.L⁻¹ respectivamente.

Los métodos recomendados para el screening se encuentran normalizados siendo algunas de las normas las ISO 9696 para la determinación de Actividad α total y la ISO 9697 para Actividad β total, ambas basadas en evaporación de agua con bajo SDT; la norma de la Asociación Americana de Salud Pública (APHA por sus siglas en inglés) para aguas con alto contenido de SDT basada en el método de co-precipitación.

Nucetelli et al. hicieron un estudio de las regulaciones internacionales sobre el nivel de radiactividad en agua de consumo, así como resultados de monitoreos y temas concernientes a la protección radiológica (9). En este estudio informan sobre el límite máximo de contaminante (MCL en inglés) que la Agencia de Protección del Medioambiente de EE.UU. (EPA por sus siglas en inglés) estableció para agua de consumo: para el Ra-226 combinado con el Ra-228, es de 0,185 Bq.L⁻¹ (5pCi), para el Ra-226 solo, 0,5 Bq.L⁻¹ y el límite de detección se establece para el Ra-226 en aproximadamente 0,04 Bq.L⁻¹ (1 pCi.L⁻¹).

Los métodos analíticos de referencia son Espectrometría Alfa, Centelleo Líquido (LSC en inglés) y Técnica de Emanación de Radón (10).

Métodos de Separación y Técnicas Analíticas

Hou y Roos realizaron una comparación de las técnicas radiométricas y espectrométricas para la determinación de radionucleídos en muestras ambientales, biológicas y residuos nucleares (11). En particular, debido a las propiedades nucleares del Radio y los esquemas de decaimiento del Ra-226 y de sus hijas, las primeras técnicas de detección y cuantificación de Ra-226 fueron radiométricas y se basan en la detección de las partículas α del Ra-226 o de su hija Rn-222 y sus hijas Po-218 y Po-214 o ambas, utilizando LSC con discriminador α/β para separar la emisión β de las hijas Bi-214 y Pb-214. El problema son los largos tiempos de espera para que crezcan todas las hijas del Ra-226, que es de 3 semanas a 1 mes. En este caso el Rn-222 debe pasar a la fase orgánica del cóctel de centelleo y la separación del Radio de la matriz no es estrictamente necesaria ya que no todos los radionucleídos pueden pasar a la fase orgánica.

En espectrometría γ , se puede determinar el Ra-226 por su γ asociado de 186,2 keV (3,59%) pero está interferido por el γ del U-235 de 185,7 keV por lo que se requiere una separación previa. Debido a esta interferencia, a la baja intensidad del haz y al alto fondo por efecto Compton por la presencia de otros radionucleídos en la muestra, hacen que esta técnica no sea la más sensible con LD de 0,1-1 Bq. Se obtienen mayores LD mediante la detección de los γ de las hijas de Ra-226, el Bi-214 (609,3 keV (46,1%), 1120,3 keV (15,1 %)) y del Pb-214 (295,2 keV (19,3%), 351,9 keV (37,6 %)). El aspecto a considerar como crítico es la posible pérdida de la madre de estos radionucleídos, el Rn-222 que es un gas.

El método más sensible es la espectrometría α debido a su muy bajo fondo aunque en este caso el Radio sí debe ser separado de la matriz y electrodepositado o precipitado y filtrado para formar una fina capa como fuente. La mayor desventaja es la interferencia de Bario en la electrodeposición ya que es un elemento mucho más abundante en las muestras ambientales lo que reduce el rendimiento de la deposición del Radio y empeora la resolución por aumento del espesor de la fuente. Métodos alternativos a la co-precipitación con Bario deben ser aplicados para su completa separación del Radio.

Por último la Espectrometría de Masas ha sido muy utilizada para la determinación de Ra-226 y Ra-228 por ser muy sensible, rápida y con LD muy bajos que compiten con las técnicas radiométricas aunque también presenta desventajas como las interferencias posibles por la presencia de matriz, especialmente de Bario, haciendo indispensable la preconcentración y separación del Radio de la matriz.

En la Fig. 8 se encuentra un resumen de las técnicas analíticas disponibles hoy en día según el tiempo de análisis por muestra, sus límites de detección asociados y consumo de

tiempo en pretratamientos, para la determinación de Ra-226 y Ra-228. A continuación se describen brevemente cada una de estas técnicas.

Sample	Detection method	Nuclide	Detection limit	Sept. time	Count time
Environmental samples	γ -spectrometry	^{226}Ra	0.1-1 Bq	no	5 h
Water	γ -spectrometry	^{226}Ra (via ^{214}Pb)	80 mBq	no	40 h
Environmental samples	LSC	^{226}Ra (via its daughters)	0.3-1.4 mBq	2h / 30days *	6 h
Environmental samples	α -spectrometry	^{226}Ra	0.2 -0.5 mBq	2-4 days	2 days
Environmental sample	TIMS	^{226}Ra	37 μBq	4-5 h	20-30 min
water	ICP-MS	^{226}Ra	0.1-0.5 mBq	2-4 h	10 min.
Water	ICP-MS/flow-injection separation	^{226}Ra	0.34 mBq	20-30 min	20 min
Water	AMS	^{226}Ra	0.1 mBq	3-5 h	30 min
Environmental samples	α -spectrometry	^{228}Ra (via $^{228}\text{Th}/^{224}\text{Ra}$)	0.2 mBq	2-4 days /6-12 months*	2-3 days
Water	LSC	^{228}Ra	25 mBq	1-2 days	60 min.
Water	GM counter	^{228}Ra (via ^{228}Ac)	15 mBq	4-8 h	100 min.
Water	γ -spectrometry	^{228}Ra (via ^{228}Ac)	100 mBq	no	40 h
Environmental sample	TIMS	^{228}Ra	12 mBq	4-5 h	20-30 min.
Water	AMS	^{228}Ra	40 mBq	3-5 h	30 min.

* Time of separation and ingrowth of ^{222}Rn from ^{226}Ra .

Fig. 8: Comparación de técnicas radiométricas y espectrométricas para la determinación de Ra-226 y Ra-228. Fuente n°8 de la Bibliografía.

Espectrometría α

En esta técnica las partículas α son absorbidas por el detector que transforma la energía en forma de pulsos eléctricos con una distribución de alturas. Los pulsos son creados en un detector con un volumen sensible que puede ser gaseoso, líquido o sólido y registrados luego de una amplificación electrónica.

Si bien las partículas α tienen energía discreta, debido a que la interacción de las partículas con el detector sufre variaciones estadísticas, lo que se observa en el espectro no es una línea discreta sino un pico con determinada dispersión.

Los detectores más utilizados son cámaras de ionización, contadores proporcionales, semiconductores y contadores de centelleo.

Se requieren detectores de alta resolución en energía para analizar mezclas de emisores α ya que el rango de energías con las que se emiten las α de los radionucleídos conocidos, es angosto, entre 4 y 9 MeV. Los centelladores líquidos tiene una sensibilidad de casi el 100% y un ángulo sólido de 4π , pero su resolución en energías es del 20%. Los semiconductores son los más usados debido a su amplio rango de linealidad en la calibración de energías y su muy buena resolución en energías del 0,5-1 %. Las mediciones se realizan en vacío debido a las grandes pérdidas en la interacción de las partículas α con las moléculas de los componentes del aire.

La autoabsorción en la fuente no solo reduce la eficiencia en el conteo sino también empeora la resolución. Por esta razón se deben preparar fuentes como finas capas. OIEA generó un instructivo para preparación de fuentes para espectrometría α basado en la co-precipitación de Radio con Sulfato de Bario (12).

Como la concentración de los emisores α es normalmente baja en muestras ambientales, los tiempos de medición son altos, de 1 a 10 días para actividades de 10 mBq.L^{-1} o menos, para obtener incertidumbres bajas. Para radionucleídos con $t_{1/2}$ menores a 1 millón de años los LD son menores a 10^{-12} g (pg).

La principal desventaja de esta técnica son los largos tiempos de análisis debido a los largos procedimientos de separación química del radionucleído de la matriz y los largos tiempos de conteo (1-30 días). Sin embargo es una técnica con bajo costo y muy bajo LD.

Centelleo Líquido (LSC)

Es una técnica utilizada para la determinación de emisores α y β con alta eficiencia y exactitud aun para emisores de baja actividad como el tritio (H-3) y C-14. La geometría de detección es en 4π y la eficiencia para conteo α alcanza el 100% y hasta 90 % aproximadamente para β .

Debido a la pobre resolución en energías, es necesaria una separación química previa de los radionucleídos de interés.

Esta técnica se basa en el análisis de la forma de los pulsos (PSA) y permite detectar simultáneamente partículas α y β en una misma muestra y con bajo conteo de fondo. Las partículas con carga interactúan con el medio centellador, cóctel orgánico, que se excita y al desexcitarse emite fotones que son recolectados por un tubo fotomultiplicador y se traducen en pulsos eléctricos. Las partículas α y los neutrones son altamente ionizantes y generan picos de fluorescencia tardíos, por lo que sus pulsos se ven más largos que los de β y pueden ser discriminados.

Las desventajas de esta técnica son la posibilidad de “quencheo”, es decir disminución en la generación de fotones por interacción de las partículas con el cóctel, debido a algún interferente de color o químico en la muestra..

LSC es muy utilizado en el análisis de Radio en muestras ambientales. Existen diferentes métodos que usan distintos tipos de pretratamientos y cócteles de centelleo. Por ejemplo existe un método sin pretratamientos de la muestra y sin agregado de cóctel que mide la radiación Cherenkov (radiación electromagnética de frenado por interacción de las partículas β de alta energía con el cóctel); otro método usa un cóctel inmiscible en agua y se mide solamente Ra-226 a través de su hija Rn-222 que pasa a la fase orgánica y decae generando sus propias hijas; también se usa un cóctel miscible en agua con el que se forma una sola fase y pueden ser medidos el Ra-226 y el Ra-228. Estos métodos se pueden usar para muestras con relativa alta actividad o con tiempos de conteo muy largos.

Es muy común usar como pretratamiento la preconcentración del Radio y utilizando espectrómetros de bajo fondo se pueden determinar bajas concentraciones de Ra-224, Ra-226 y Ra-228. Los LD son dependientes del volumen de muestra y el fondo instrumental.

Para lograr esto último es muy importante que el instrumento provea una buena separación α/β e incorpore blindaje pasivo o activo para asegurar una óptima reducción del fondo de radiación cósmica.

Espectrometría y

Esta técnica es no destructiva y permite la detección simultánea de varios radionucleídos en el seno de una muestra sin la necesidad de utilizar tiempo en pretratamientos de la muestra, como separaciones radioquímicas. Esta técnica sí está limitada por la baja probabilidad de emisión de radiaciones características, por la baja eficiencia relativa de los detectores de Germanio Hiper Puro (HPGe), la calibración en energía y la necesidad de evaluar la autoabsorción de la muestra.

Esta técnica se basa en la generación de un pulso electrónico proporcional al número de rayos γ emitidos por el radionucleído presente en la muestra.

Cada radionucleído emisor γ tiene una radiación característica o “huella dactilar” que puede ser monitoreada en análisis cualitativos para detectar su presencia o incluso en análisis cuantitativos, junto con el análisis de patrones calibrados, para determinar la concentración de actividad en la muestra.

Los instrumentos típicos pueden contar con detectores conformados con alguno de los siguientes materiales: materiales inorgánicos u orgánicos de centelleo, donde los rayos γ excitan al centellador que genera un pulso luminoso que es recolectado por un tubo fotomultiplicador o fotodiodo, o materiales como cristales hiper puros de germanio o silicio que generan pulsos eléctricos proporcionales a la energía de los rayos γ incidentes.

Los modernos HPGe tienen muy buena resolución, un rango en energías desde 5 keV hasta varios MeV y una eficiencia relativa de detección mayor al 100% comparado con los detectores de NaI.

Espectrometría de Masas

La Espectrometría de Masas Inorgánica es usada para la determinación de concentraciones de elementos en cantidades traza y ultra traza, descomponiendo e ionizando la muestra y midiendo la intensidad de señal de diferentes isótopos de elementos, que son separados por su relación masa/carga mediante la acción de un campo eléctrico y/o magnético. Por esta razón es posible la medición de radionucleídos presentes en muy baja proporción en la muestra.

Las técnicas de Espectrometría de Masas en estado sólido como ablación láser (LA-ICPMS) o ionización secundaria (SIMS) permiten la determinación de radionucleídos en la muestra en forma directa, sin pretratamientos químicos y brinda información de la distribución espacial de los isótopos analizados.

Para el caso de muestras ambientales, los LD no son suficientes para medir en forma directa la muestra. La separación previa del radionucleído de la matriz es importante para preconcentrar el analito y además separarlo de posibles interferentes. Ejemplos de estas técnicas son las Espectrometrías de Masas por Termoionización (TIMS), con plasma acoplado (ICPMS), de isótopos estables (IRMS) y aceleradores lineales (AMS) y han sido ampliamente usadas para la cuantificación de cantidades ultra traza de algunos radionucleídos y de relaciones isotópicas que los involucren.

Estas técnicas en general tienen una sensibilidad comparable a LSC y espectrometría α y el tiempo que consumen es mucho más corto. Estos aspectos hacen adecuada a la Espectrometría de Masas para la determinación de Ra-226 pero aún siguen siendo más recomendables las radiométricas para la determinación de Ra-228.

Las principales ventajas de la Espectrometría de Masas son la alta sensibilidad, bajos LD y los cortos tiempos de análisis. La separación radioquímica, preconcentración del analito y separación de la matriz sigue siendo necesaria.

La principal desventaja es la generación de interferencias poli atómicas isobáricas con los isótopos de interés como por ejemplo la asociación $^{88}\text{Sr}^{138}\text{Ba}$ o $^{18}\text{O}^{208}\text{Pb}$ isobáricos con el Ra-226, la formación de iones di cargados, el aporte de la cola de los picos de isótopos más abundantes a las masas vecinas, efectos de matriz y fraccionamiento durante la detección.

Capítulo II: Antecedentes y Objetivos

Revisión de Antecedentes

El OIEA realizó una revisión de los distintos métodos de separación y pre-concentración de Radio publicados (13). Estos son: evaporación para muestras de bajo sólidos disueltos totales (SDT), co-precipitación con BaSO_4 y PbSO_4 , con recuperaciones entre 75-97%, co-precipitación miscelánea con MnO_2 con recuperaciones del 72-90% o con AlPO_4 y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ con una eficiencia de 90%; adsorción en fibras de MnO_2 con bajas recuperaciones entre 35-60% y largos volúmenes de muestra hasta 2000 L; discos de poliamida impregnados con MnO_2 con recuperaciones de 75-90%; cromatografía de intercambio iónico: resinas catiónicas retienen bien el Radio junto con metales alcalinos y alcalino térreos. Las resinas aniónicas no retienen Radio pero sí pueden retener interferentes como Th, U y actínidos; la extracción cromatográfica: se basa en la retención selectiva del analito neutro o cargado por moléculas orgánicas soportadas en carriers sólidos inertes, como por ejemplo resinas de MnO_2 precipitado en un carrier inerte macroporoso con recuperaciones mayores al 90% a pH básicos y se ve afectada por altos contenidos de matriz donde las concentraciones de metales alcalino térreos es alta y compiten con el Radio; resinas de Sr cuyo extractante es un éter corona que retiene selectivamente complejos de nitrato de Ba, Sr o Pb no siendo retenido el Radio; discos de Rad 3M Empore, nuevamente una membrana de PTFE con un éter corona soportado, selectivo para el Ra reportándose una recuperación del 99%.

Además se presentan las posibles técnicas de detección por espectrometría α , γ , LSC y espectrometría de masas. Por último se establece un protocolo de medición de Ra-226 mediante la preparación de fuentes para espectrometría α por co-precipitación con BaSO_4 .

En la última década, ha incrementado el interés de las Técnicas analíticas espectroscópicas como la Espectrometría de Masas por Plasma Acoplado Inductivamente (ICPMS), ya que se presenta como una alternativa de detección y cuantificación con tiempos de análisis cortos, límites de detección muy bajos y muy buena precisión además de bajo consumo de muestra y posibilidad de análisis multielemental.

ICPMS se basa en la ionización de los átomos del analito de interés presente en una muestra líquida, posterior separación del haz de iones en los distintos isótopos de dicho analito por la aplicación de un campo magnético (B) y en última instancia la detección de esos iones

en un detector adecuado que traduce la señal a intensidad de corriente proporcional a la concentración del ion (14). Como toda técnica instrumental presenta interferencias características, en este caso de carácter isobáricas respecto de la masa del analito, con asociaciones poli atómicas que afectan la precisión de la medición del isótopo de interés (15). Algunas de ellas pueden ser corregidas aumentando la resolución de la separación. En algunos casos es indispensable eliminar la matriz y pre-concentrar el analito para lograr su correcta detección.

Para el caso del Ra-226 la principal interferencia es la del ion $^{88}\text{Sr}^{138}\text{Ba}^+$ que es posible resolver aumentando la resolución del instrumento a un valor medio. Debido a la baja concentración del Radio y la pérdida significativa de transmisión al aumentar la resolución, no siempre es posible realizar esto y en ese caso se lo debe obtener libre de matriz.

Dentro del mundo de ICPMS se encuentran dos grandes ramas, de baja resolución (Q-ICPMS) y de alta resolución (HR-ICPMS). En los últimos años se han realizado numerosas investigaciones intentando plantear alternativas de detección y cuantificación de Ra-226 con estas técnicas.

Larivière et. al (16) utilizaron un HR-ICPMS con previa separación de la matriz. Además comparó dos sistemas de ingreso de muestra: nebulizador concéntrico y Apex-Q de alta sensibilidad, logrando un límite de detección (LD) de $1,5 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$ o $55 \text{ mB}\cdot\text{L}^{-1}$, con este último. Logró además disminuir el LD a $0,189 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$ o $7 \text{ mBq}\cdot\text{L}^{-1}$ aplicando una separación sucesiva de la matriz combinando resinas de intercambio catiónico 50W-X8 y de extracción cromatográfica Sr*Spec.

Antes, Park (17) ya había utilizado HR-ICPMS para determinar Ra-226 en agua mineral aplicando intercambio catiónico para separar la matriz y reportó una recuperación del 97% y un LD de $0,01 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$. Utilizó un nebulizador concéntrico con desolvatador de membrana para aumentar la sensibilidad del método.

La posibilidad que presentan los Q-ICPMS es una celda de reacción/colisión que se sitúa antes del cuadrupolo y con la que se pueden llegar a eliminar algunas interferencias poli atómicas. Tanner (18) y Bandura (19) utilizaron gases en la celda para que reaccionen con las interferencias y con el analito. De esta manera la señal en la masa de interés solo se debió al analito. La elección se hizo en base a las cinéticas de reacción y lograron eliminar algunas interferencias poli atómicas con una mínima pérdida de sensibilidad.

Amr y Abdel-Lateef (20) compararon las capacidades de ambos instrumentos, Q-ICPMS y HR-ICPMS para la cuantificación de Sr-90, Cs-137 y Ra-226 en niveles ultra traza; realizando una extracción cromatográfica utilizando una resina impregnada en MnO_2 , seguida por detección con HR-ICPMS; en condiciones de plasma frío lograron eliminar las interferencias poli atómicas para el Ra-226 en análisis de muestras de NORM. En un posterior trabajo, Amr (21) usó el Q-ICPMS para determinar el Ra-226 en agua mineral de la ciudad de Qatar. El factor de pre concentración de la resina de MnO_2 fue de 100 con una recuperación fue del 72%

y el límite de detección de $0,31 \text{ fg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($1,15 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$). Luego combinó la resina de MnO_2 con posterior pasaje por una resina de Sr*Spec: en este trabajo consiguió un LD de $0,9 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$ o $33 \text{ mBq}\cdot\text{L}^{-1}$.

Joanon y Oin (22) utilizaron un Q-ICPMS con nebulizador ultrasónico y una interfase de bombeo de alta sensibilidad y diferentes esquemas de extracción selectiva para analizar aguas termales con altos SDT ($6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Obtuvieron un LD de $2 \text{ fg}\cdot\text{g}^{-1}$. En los esquemas de separación utilizaron una columna AG50-X8 en uno o dos pasos (la segunda termostatazada y cargando la muestra en HClO_4), luego combinaron la primer columna con una Sr*Spec y por último usaron la opción de los discos de Radio comerciales. Los primeros 3 métodos resultaron en supresiones de señal del estándar interno de 60% a 13% entre los 3. Los discos, que son partículas de sílice cromatográficas cargadas con un extractante orgánico selectivo para Radio, son utilizados comúnmente en métodos de conteo para preconcentrar el Radio y tienen un 95% de recuperación. El fabricante de los discos recomienda la elución del Radio en EDTA pero no es un medio apto para el ICPMS por lo que los autores disolvieron el disco en HF. En este caso la supresión de señal fue del 20%.

Recientemente Copia et al (23) analizaron aguas superficiales optimizando la separación por columna AG50-X8 y Sr*Spec conectadas en serie y utilizando un HR-ICPMS equipado con sistema de introducción de muestra de alta sensibilidad; con un factor de preconcentración de 50 y alcanzando una recuperación de casi el 100% y un LD de $0,05 \text{ fg}/25 \text{ mL}$.

Evans et al (24) aplicaron la separación en continuo por columna cromatográfica en línea, con AG50-X8 y Sr*Spec, automatizada para analizar efluentes líquidos consiguiendo un MDL de $16,2 \text{ fg}\cdot\text{L}^{-1}$ o $6 \text{ mBq}\cdot\text{L}^{-1}$ y una recuperación del 97%, usando un HR-ICPMS.

Anteriormente, Benkhedda et al (25) ya habían aplicado la preconcentración de Ra en línea con HR-ICPMS pero en este caso usando una primer resina de Ln para retener el Ra en medio de EDTA, pH 10,6 y la segunda resina de Sr*Spec para separarlo del Ba y Sr, alcanzado un LD de $457 \text{ fg}\cdot\text{L}^{-1}$ o $16,92 \text{ mBq}\cdot\text{L}^{-1}$, con un factor de preconcentración de 7 y una recuperación entre 96 y 105%.

Finalmente dentro de la espectrometría de masas también se utilizó la espectrometría de masas por termoionización (TIMS) para la determinación de edades con la relación Pb-210/Ra-226, en otolitos de peces. Para ello Andrews et al (26) desarrollaron un procedimiento de intercambio iónico seguido de dilución isotópica en TIMS. Ba y Ca también pueden interferir con la técnica por generar aumento de los niveles del fondo y supresión de señal. Las resinas utilizadas fueron AG50-X8 y Sr*Spec logrando un 90% de remoción de cada interferente. Reportaron concentraciones de Ra correspondientes a valores de actividad en el rango $0,0255\text{-}0,0331 \text{ dpm}\cdot\text{g}^{-1}$ con una incertidumbre máxima de 4,88%

Estudiando los antecedentes existentes en la medición de Ra-226 por técnicas nucleares y no nucleares y poniendo énfasis en la Espectrometría de Masas por Plasma

Acoplado Inductivamente, se concluye que la determinación de Radio es afectada por interferencias espectrales y no espectrales por lo que es muy importante separar esos interferentes, monitorear esa separación en el eluido final y evaluar sus efectos en la medición instrumental. Los LD dependerán de la sensibilidad instrumental así como del tipo de matriz a analizar y volumen disponible de muestra.

Objetivos

Se ha planteado el impacto a nivel radiológico que tiene el Radio en el medio ambiente y para el hombre. En particular el Ra-226 es el isótopo de más interés debido a su mayor período de semidesintegración y por su química similar a la de los metales alcalino térreos, puede ser absorbido por el organismo y bioacumularse en diferentes tejidos, con mayor probabilidad en los huesos.

Es importante contar con métodos selectivos, sensibles y rápidos para poder brindar respuesta a las eventuales necesidades de la Casa respecto de la cuantificación de Radio en muestras ambientales.

El Radio es una preocupación a nivel mundial por lo que ha sido ampliamente investigado en cuanto a sus propiedades químicas y nucleares y las distintas opciones para su separación y detección. Cada una de ellas tiene sus ventajas y desventajas. Estas características y la situación particular de cada laboratorio, condiciona la técnica y método más adecuados a emplearse.

Por todo lo antes expuesto, para este trabajo se plantearon los siguientes objetivos principales:

- ◆ Estudiar los distintos métodos separativos disponibles para Radio.
- ◆ Implementar y caracterizar el método de separación por co-precipitación de Bario y detección por LSC, recomendado por el OIEA para el análisis cuantitativo de Ra-226 en muestras ambientales.
- ◆ Implementar un método de separación y preconcentración de Radio adecuado para su detección por HR-ICPMS.

A partir del desarrollo del último objetivo, se plantearon a su vez los siguientes objetivos secundarios:

- ❖ Comparar los resultados obtenidos mediante el análisis de muestras reales fortificadas o con alto contenido de Radio, a las que se les aplica el pretratamiento desarrollado y son analizadas por HR-ICPMS.
- ❖ Evaluar ventajas y desventajas de cada técnica teniendo en cuenta que LSC es una técnica de referencia en la determinación de Ra-226.

Capítulo III: Materiales y Técnicas Instrumentales

Materiales

Debido a que la mayoría de las técnicas utilizadas en este trabajo son sensibles a la presencia de impurezas aun en cantidades trazas, se utilizaron reactivos de pureza adecuada:

Reactivos líquidos: HNO_3 65% (14,3 M) Suprapure Merck, HCl 30% (10 M) Suprapure Merck, H_2SO_4 95-98% p/p Anedra, Ácido acético glacial 100% p.a. Merck, NH_3 25% p.a. Merck, agua ultra pura de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, estándares monoelementales de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ba, Sr, Pb, W, La, Ce, Mo, Nd, Mg y Ca de la marca ChemLab, solución de Ra-226 de $35 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ provista por el laboratorio de DPA (Metrología CAE), Cóctel de Centello UltimaGold AB. Solución de $1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ multielemental en HNO_3 3% para tuning del HR-ICPMS.

Reactivos sólidos: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (p.a. Merck), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (p.a. Merck), BaCl_2 (p.a. Merck), EDTA (p.a. Merck).

Otros materiales: Resina Dowex AG50-X8 100-200 Mesh, columna comercial Sr*Spec (Eichrom) de 2 mL de volumen, filtros descartables de jeringa de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ marca Millipore.

Técnicas Analíticas

Fluorescencia de Rayos X

Instrumento: Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) marca Bruker, modelo S2 PicoFox (Fig. 9), versión automática para 25 muestras, tubo de Rayos X de Molibdeno, potencia máxima de 50W, con un detector SDD de 10mm² de área activa y 160eV de resolución (27).



Fig. 9: Foto del TXRF modelo PicoFox, marca Bruker. Fuente Bruker.

Principio de la técnica:

La Fluorescencia de Rayos X (FRX) utiliza rayos X para excitar la muestra. Los átomos excitados emiten radiación característica del elemento (rayos X o fluorescencia). Hay proporcionalidad entre la intensidad de esa radiación y la concentración del elemento.

Es una técnica muy versátil, se pueden analizar diversas matrices como aguas, suelos, aleaciones, etc. Es una técnica no destructiva y multielemental. Permite cuantificar elementos mayoritarios y trazas. No tiene buena sensibilidad para elementos livianos ya que sus rayos X son de muy baja energía y son absorbidos en los materiales constituyentes del instrumento, antes de llegar al detector..

Cuando se excita un átomo, se pueden promover electrones de distintas capas. La mayoría son promovidos desde la capa K aunque para los elementos pesados se hace más probable la promoción de electrones de la segunda capa L. Una vez generada la vacante en la capa, es ocupada por un electrón de una capa superior. Si el electrón proviene de la capa inmediatamente superior, la radiación emitida se denomina α (es de menor energía pero más intensa por ser la más probable) y equivale a la diferencia en energías entre el nivel o capa destino menos la energía del nivel o capa de donde partió: en cambio si el electrón proviene de la capa superior siguiente, la radiación es β (de mayor energía pero menos intensa por ser menos probable). Esto se encuentra esquematizado en la Fig. 10.

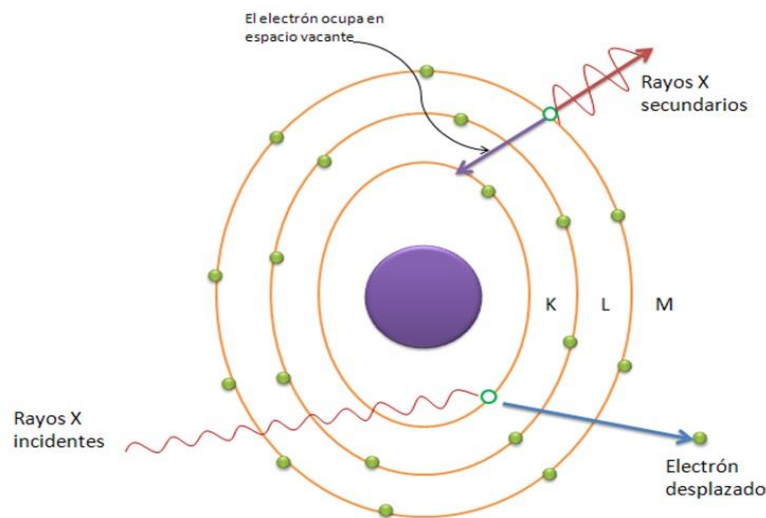


Fig. 10: Esquema de emisión de rayos X de fluorescencia de un átomo.

En general se utilizan las líneas K_{α} de los elementos para cuantificar. En caso de que estén interferidas se recurre a las líneas K_{β} o L_{α} .

La FRX compite con el efecto Auger cuando en lugar de emitirse los rayos X de elemento, esa radiación se usa para arrancar un electrón de la última capa del átomo. Para elementos livianos este efecto es más probable porque la FRX es de muy baja energía por lo tanto es muy baja la probabilidad de que llegue al detector.

En la Fig. 11 se muestra un esquema de las distintas partes que conforman un instrumento de FRX y en la Fig. 12 se encuentran las distintas configuraciones posibles para los instrumentos que dan lugar a los distintos tipos de instrumentos disponibles. Las dos grandes configuraciones son los Instrumentos Dispersivos en Longitud de Onda y los Dispersivos en Energía. Los primeros utilizan la propiedad de la difracción de los rayos X de la

muestra (fluorescencia), En base al ángulo θ de incidencia de los rayos (emisión de fluorescencia), por difracción en un cristal, se difractan los rayos con longitudes de onda con ángulo igual al de incidencia. Esto significa que solo un rayo X de determinada energía (o sea de determinado elemento) va a llegar al detector para el ángulo θ .

Estos instrumentos tienen buena resolución. Se puede aumentar la resolución cambiando el cristal con una distancia menor entre planos. Es posible analizar líquidos (el goniómetro se satura con Helio) y sólidos (en este caso se aplica vacío en el recinto de detección).

En los instrumentos dispersivos en energía, el principio es el mismo aunque la muestra se irradia a 45° y toda la radiación emitida por la muestra llega junta al detector y se discrimina en el multicanal.

Es muy buena técnica para hacer análisis semicuantitativo; para análisis cuantitativo puede presentar importantes efecto matriz.

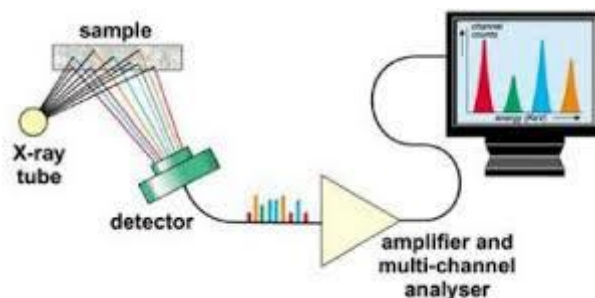


Fig. 11: Esquema de instrumento de FRX

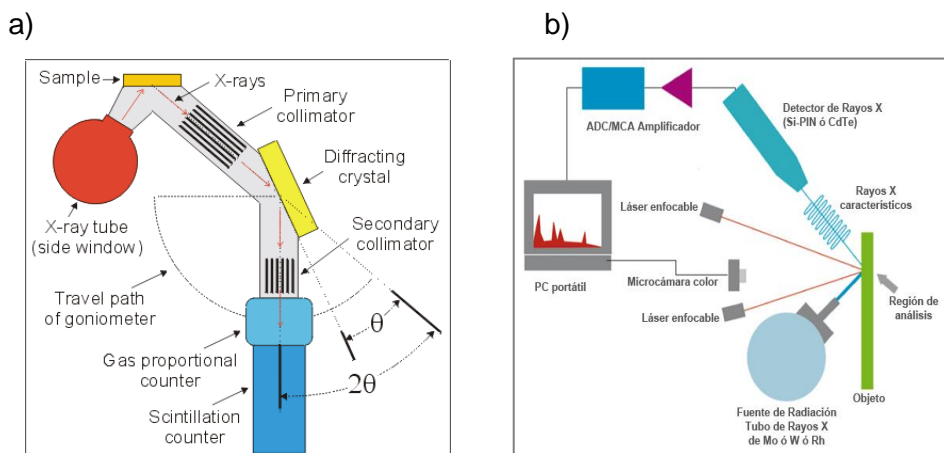


Fig. 12: a) instrumento dispersivo en longitud de onda. b) instrumento dispersivo en energía.

Una configuración especial de los instrumentos dispersivos en energía, son los TXRF (Total Reflexion X Ray Fluorescence) (Fig. 13). En este caso el ángulo θ de incidencia a la muestra es menor al θ crítico. De esta forma la superficie donde se encuentra depositada la muestra actúa como un espejo y el haz es reflejado en el mismo de manera completa. Como el haz primario no se refracta sino es reflejado completamente se emite el fondo continuo con igual ángulo que el incidente. Para evitar su interferencia con la fluorescencia de la muestra, que se emite en todas las direcciones, el detector se coloca perpendicular a la muestra y solo le llegan los rayos X emitidos por la muestra.

Con esta configuración se elimina el fondo espectral y logran bajar los LD al orden de los pocos $\mu\text{g.L}^{-1}$. El rango dinámico es desde los $\mu\text{g.L}^{-1}$ hasta los 1000 mg.L^{-1} aproximadamente.

La muestra es un film delgado que se siembra en el centro del portamuestra o reflector. Para líquidos, no es necesario hacer un ataque previo de la muestra y se elimina el efecto matriz.

Se debe agregar un estándar interno a la muestra, de masa y concentración intermedia entre los elementos que se van a determinar. La sensibilidad para ese estándar interno debe ser 1 y se calibra el equipo para cada elemento de interés midiendo su línea K.

La sensibilidad para todos los elementos varía exponencialmente y no es necesario calcularla siempre. Es posible su extrapolación siempre que se mida la muestra en las mismas condiciones en que se realizó la calibración.

Con el equipo S2 Picofox (TXRF) se pueden analizar muestras evaporadas desde el Na hasta el U, en forma simultánea a bajos tiempos de medición. Realiza estudios cualitativos y cuantitativos, para este último es necesario adicionar a la muestra un estándar interno.

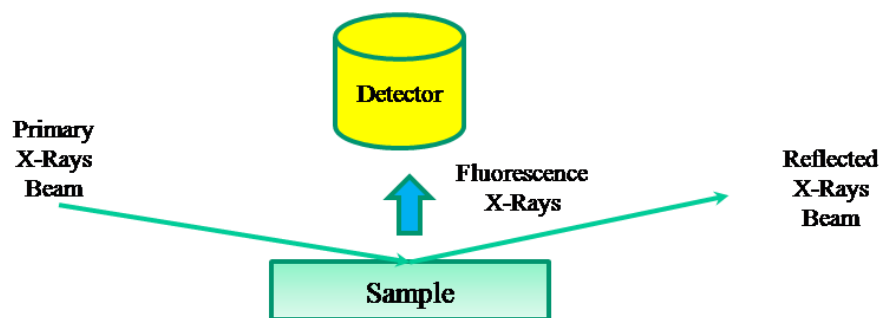


Fig. 13. Esquema de detección en TXRF.

Espectrometría de Masas

Instrumento: Espectrómetro de Masas de Alta Resolución con Plasma Acoplado Inductivamente (HR-ICPMS) marca Thermo Fisher, modelo Element XR con sector magnético y electrostático. Ver Fig. 14 (28).



Fig. 14: Foto del HR-ICPMS Element XR, marca Thermo. Fuente Thermo Fisher Scientific.

Principio de la técnica:

La Espectrometría de Masas se basa en la ionización del analito presente en la muestra, la separación de todos los iones generados en función de la relación masa/carga (m/q) por acción de un campo electromagnético y posterior detección de dichos iones.

Es una técnica destructiva, rápida y permite hacer análisis multielemental. Su rango lineal abarca varios órdenes de magnitud entre los pocos $\mu\text{g.L}^{-1}$ hasta los mg.L^{-1} . Presenta límites de detección del orden de los pg.L^{-1} a ng.L^{-1} .

En la Fig. 15 se encuentra un esquema general de las partes que constituyen un espectrómetro de masas. Estos están formados por 3 grandes partes:

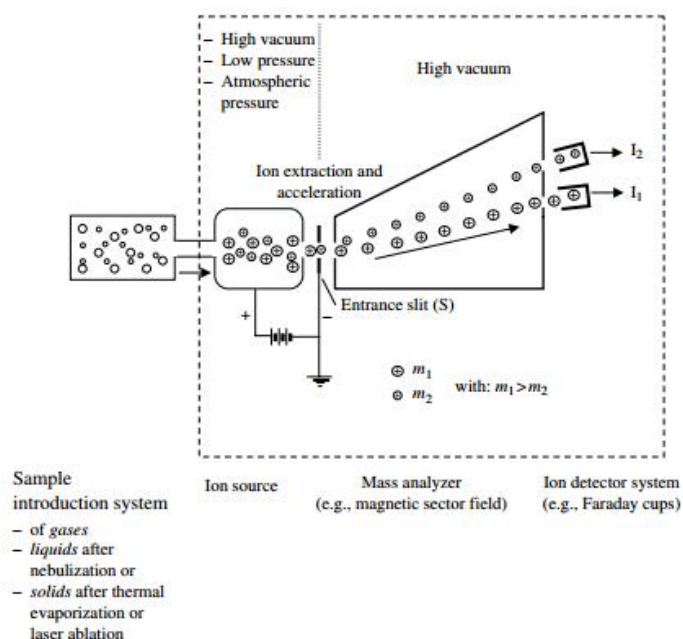


Fig. 15: Esquema general de un espectrómetro de masas.

Ingreso e Ionización de la muestra: la cual se puede encontrar en los distintos grados de agregación, sólido, líquido o gas, se debe introducir a la fuente de iones, descomponer la matriz para obtener los átomos sueltos, los cuales son ionizados generándose iones positivos o negativos (Fig. 16)

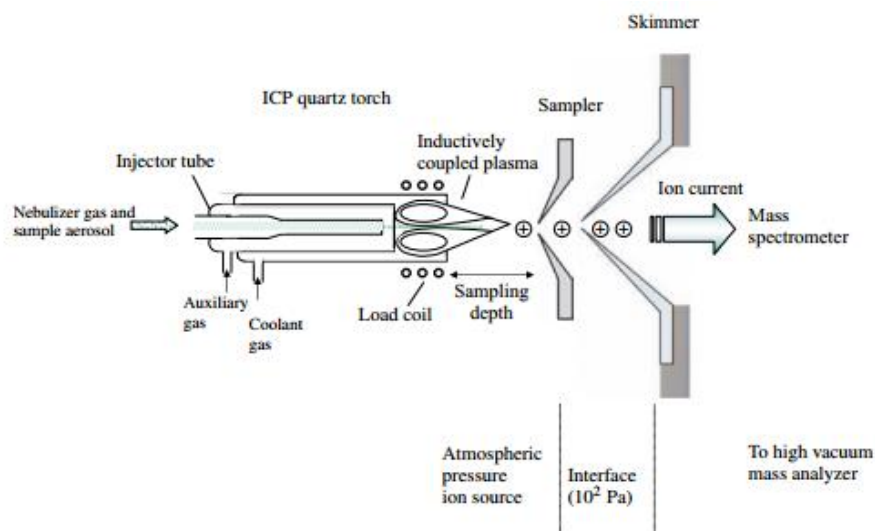


Fig.16: Esquema de fuente de ionización por ICP

Separación o Analizador: los iones generados en la fuente son introducidos en el analizador del instrumento por la aplicación de una gran diferencia de potencial (alto voltaje) que los acelera. Allí además se aplica un campo electromagnético que aplica una fuerza magnética sobre los iones haciéndoles describir una trayectoria circular cuyo radio dependerá de la relación m/q . De esta manera todos los iones se separan en distintas trayectorias en función de su m/q .

Detección: al final del analizador se encuentra el o los detectores que pueden ser copas de Faraday o multiplicadores de electrones secundarios (SEM) que reciben a los distintos iones dependiendo de la masa configurada para hacer coincidir su trayectoria con la posición del detector.

Para la configuración de que masas llegarán a los detectores, se puede variar o el campo eléctrico aplicado o el campo magnético, dependiendo del tipo de instrumento.

Existen muchas variantes dentro de la espectrometría de masas. En la Fig. 17 se encuentran los distintos tipos de instrumentos diseñados en base a qué fuente de iones, analizador y detector tienen. De cada configuración dependerá el tipo de muestra que se puede analizar, la eficiencia de la ionización, la resolución y precisión de los resultados.

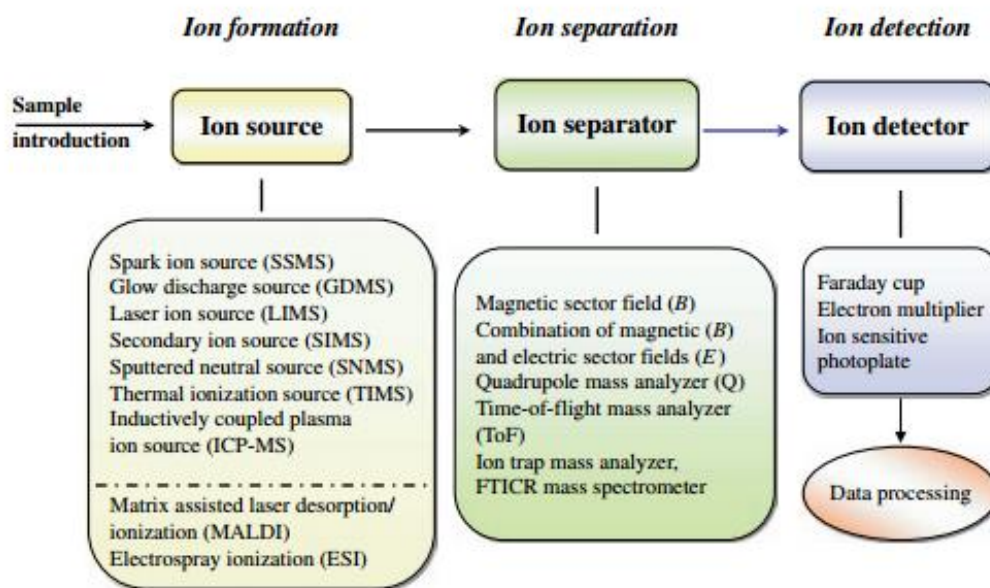


Fig. 17: Distintos tipos de espectrómetros de masas según su configuración

Este trabajo está centrado en la Espectrometría de Masas por Plasma Acoplado Inductivamente de Alta Resolución (HR-ICPMS).

En la Fig. 18 se encuentra el esquema de un ICPMS de baja resolución (Q-ICPMS) y de alta resolución (HR-ICPMS). Ambos comparten el ingreso de muestra y como fuente de iones al plasma de argón. La muestra es aspirada a través de una bomba peristáltica hacia un nebulizador donde se genera una niebla de finas gotas. Las gotas de menor tamaño siguen hacia el plasma. El plasma es gas argón parcialmente ionizado con temperaturas que alcanzan los 6000-7000 K. En el plasma la muestra se evapora el solvente, las moléculas se rompen y quedan los átomos libres. El plasma se genera en una antorcha de cuarzo que está rodeada por una bobina de inducción a la que se le aplica una radiofrecuencia para genera un campo magnético oscilante que confina y mantiene en movimiento los electrones liberados que son los que por choques con los átomos del analito, los ionizan.

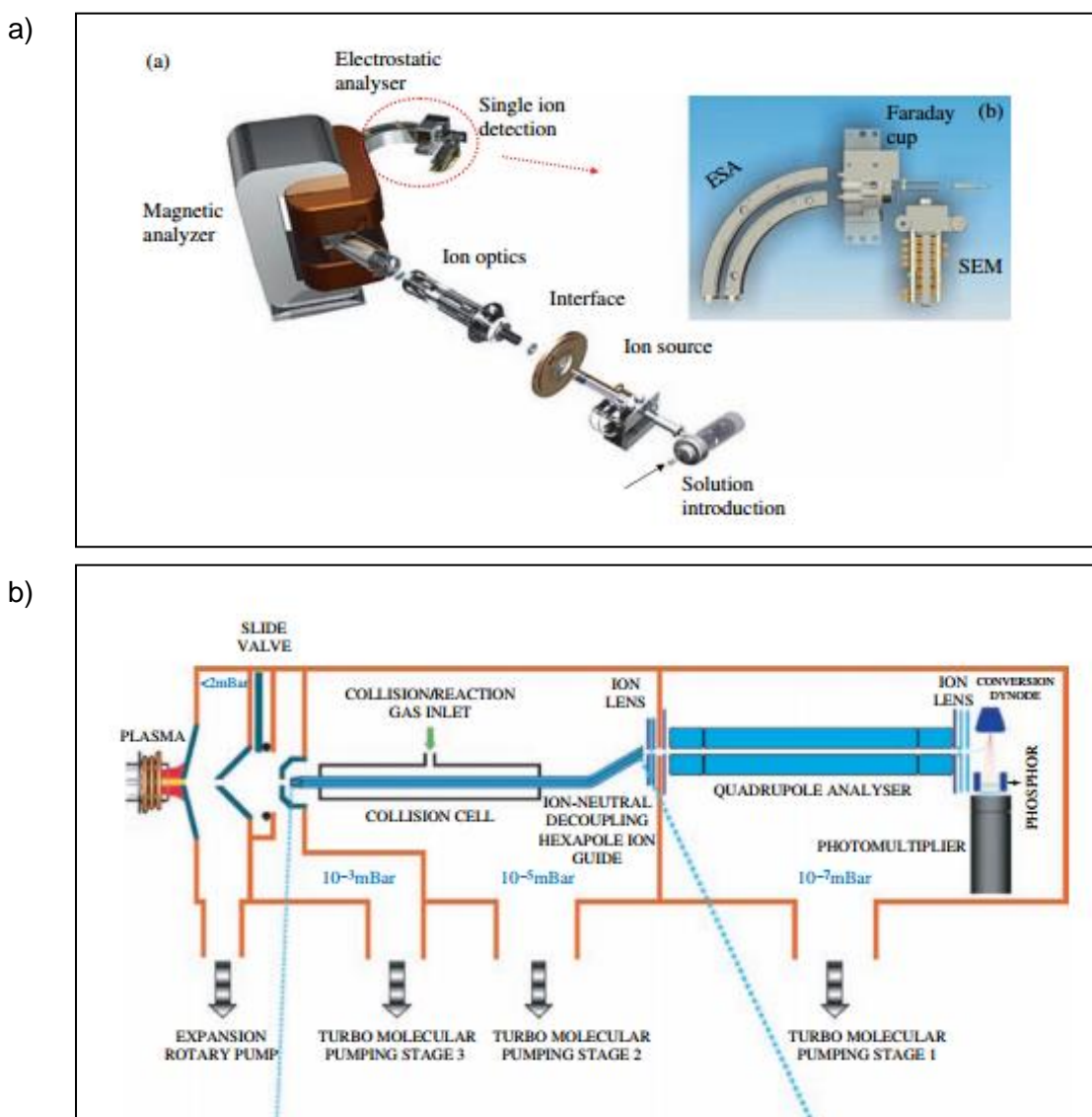


Fig. 18: Partes principales de un ICPMS a) de alta resolución (HRICPMS) y b) de baja resolución (QICPMS)

Una vez ionizada la muestra, los iones pasan a una interfase de prevacío a través de un cono de muestra de orificio menor a 1 mm. En esta zona se genera un vacío de 10^{-2} atm y la mayor parte de la muestra ionizada es retenida en el cono. (El material del cono puede ser de Ni o Pt). Los iones continúan y pasan por un segundo cono o skimmer hacia la zona de alto vacío que se logra con bombas turbo moleculares y se alcanzan presiones de 10^{-3} mbar.

En este punto el Q-ICPMS cuenta con un juego de lentes a las que se aplican diferentes potenciales para poder desviar los iones y separarlos del resto de muestra que hay ingresado no ionizada y del fondo de radiación del plasma, para luego ingresar en el cuadrupolo que es el analizador que aplica pares de voltajes a las barras metálicas diagonales que lo conforman y por el campo electromagnético generado, los iones describen trayectorias helicoidales hasta llegar al final del mismo. En el caso del HR-ICPMS, cuenta con un pequeño cuadrupolo que enfoca los iones para luego ingresar al tubo analizador donde un electroimán aplica un campo magnético transversal para hacer girar a los iones en el mismo plano.

En ambos instrumentos la parte del analizador se encuentra en alto vacío de 10^{-7} mbar. Además el campo aplicado definirá que ion, es decir qué relación m/q llegara al detector. En el HR-ICPMS, al final del analizador, se encuentra una lente con 3 aberturas distintas que va a determinar la resolución con que se mide el ion y luego se encuentra otra lente de enfoque electrostático que enfoca aún más el haz de ion, mejorando la resolución.

Respecto de la resolución hay 3 posibilidades: Baja resolución de 400, esto quiere decir que se pueden diferenciar masas con una diferencia de 400 y 401 uma; Media Resolución de hasta 4000, es decir se pueden diferenciar iones con diferencia de 400,0 y 400,1 uma; Alta Resolución de hasta 10000 pudiendo diferenciar iones con diferencia de 400,00 y 400,01 uma. La utilidad del cambio de resolución es la posibilidad de separar señales de interferentes que tienen masa muy cercana, pero no exactamente igual, al analito. Por ejemplo el $^{75}\text{As}^+$ presenta una interferencia poliatómica con el ion $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ (Fig. 19) que en baja resolución es imposible de resolver. En cambio en media resolución es posible separar los picos.

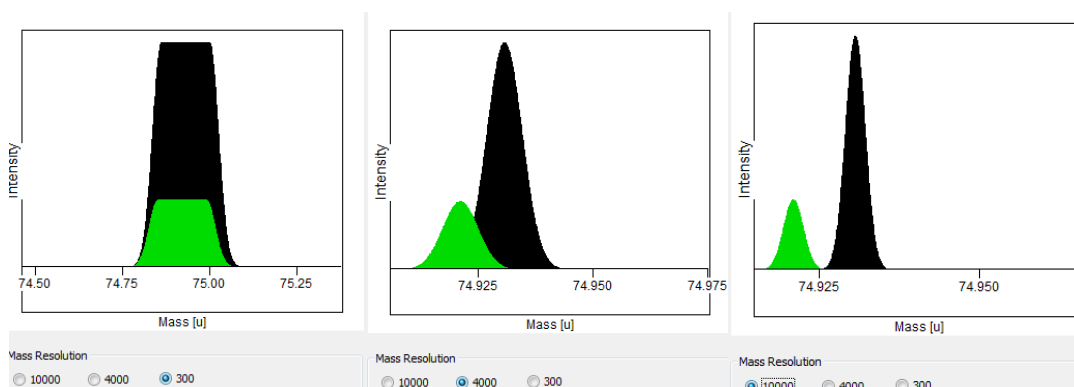


Fig. 19: Resolución del pico $^{75}\text{As}^+$ (74,921056 u.m.a.) con la especie $^{35}\text{Cl}^{40}\text{Ar}^+$ (74,930696 u.m.a.).

Por cada aumento de resolución la sensibilidad baja a un 10% por lo que es una relación de compromiso entre mejorar la detección del ion separando los picos de sus interferentes y la pérdida de señal de dicho ion. Si la concentración inicial del analito de interés es baja, como en el caso de elementos traza en muestras ambientales, como el Ra, un aumento de resolución no es viable por lo que sus interferencias deben ser resueltas antes de ingresar la muestra al instrumento.

Por último luego de la ionización y separación de iones, éstos son colectados en el detector. Si el instrumento presenta un solo detector, como en el caso de los Q-ICPMS, la detección es secuencial. En los HR-ICPMS, hay instrumentos que tienen un solo detector, por lo que los iones de interés se miden en forma secuencial y otros tienen multicolectores móviles, que permiten la detección simultánea de los diferentes isótopos de interés, de ahí que se usan especialmente en análisis isotópico.

Se pueden combinar detectores tipo SEM y copa de Faraday para ampliar el rango dinámico del instrumento. Cabe aclarar que estos equipos están diseñados para analizar trazas por lo que aun cuando se puedan medir altas concentraciones, no es lo más recomendable.

En este trabajo se utilizó un HR-ICPMS con cámara de nebulización ciclónica, nebulizador tipo micromist, analizador de doble enfoque, magnético y electrostático y detección secuencial con SEM y/o copa de Faraday. La selección de los iones de interés se realiza por variación del campo magnético para un valor fijo de alta tensión de 8 kV.

Centelleo Líquido

Instrumento: Contador de centelleo líquido (LSC) TriCarb 3110TR , Perkin Elmer α / β (Fig. 20) (29).



Fig. 20: Centellador Líquido TriCarb 3110TR marca Perkin Elmer

Principio de la técnica:

Esta técnica es radiométrica y se basa en la detección de actividad de una muestra debido a uno o varios radionucleídos presentes que decaen emitiendo radiación ionizante como partículas α y β .

La muestra se coloca dentro de un vial en contacto directo con un compuesto centellador que es excitado por interacción con esas partículas ionizantes y al desexcitarse emite radiación electromagnética que es recolectada en coincidencia por dos fotomultiplicadores (Fig. 21).

Una pequeña fracción de la energía cinética perdida por una partícula cargada en un centellador es convertida en fotones. El resto se disipa principalmente como vibraciones o calor. La fracción de la energía de la partícula que se convierte en fotones detectables (eficiencia de centelleo) depende tanto del tipo de partícula como de su energía.

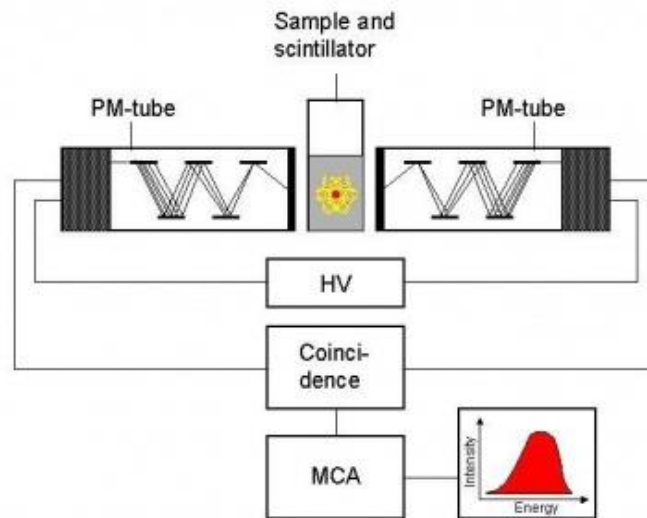


Fig. 21: Esquema de funcionamiento del LSC

Los centelladores están compuestos por dos o más sustancias cuya función es servir de soporte a la sustancia radiactiva, lo que permite tener emisión e interacción en todo el volumen de centellador, de forma que actúa en su totalidad como detector, con una geometría intrínseca 4π y ausencia de autoabsorción y produciendo luz a partir de la energía cedida por las partículas ionizantes en su seno.

Se denominan cóctel de centelleo y las sustancias que los componen son:

- Solvente, quien transfiere la energía de las partículas ionizantes a los centelladores que tiene disueltos. Cada vez que la partícula atraviesa el centellador las moléculas del disolvente son las que absorben la energía liberada por la partícula, quedando en estado excitado. De la forma en la que estas moléculas liberen su energía de excitación depende la eficiencia luminosa de la solución centelladora. El solvente debe disolver al centellador primario y al secundario. Desde hace tiempo los hidrocarburos aromáticos son los mejores solventes para los líquidos de centelleo.
- El Centellador primario, tiene como objeto producir luz detectable en una longitud de onda adecuada para su conversión en señal eléctrica en el tubo fotomultiplicador
Un buen centellador debe reunir la mayoría de los siguientes requisitos:
 - Debe suministrar destellos luminosos intensos, de breve duración y con una longitud de onda para la cual el fotomultiplicador tenga una respuesta aceptable.
 - Debe ser suficientemente soluble en las condiciones de trabajo.
 - Debe ser químicamente estable y no interactuar con los demás componentes.
 - Debe estar disponible y ser de bajo costo.

De los muchos centelladores ensayados, los aromáticos son los mejores: Bifenilo (B), Oxadiazol (D), Naftaleno (N), Oxazol (O), Fenilo (P).

- El Centellador secundario, se utiliza en determinados casos y se debe entre otras razones, a que la mayoría de los centelladores primarios tienen su máximo de fluorescencia por debajo de la zona de respuesta máxima de los fotomultiplicadores. Cuando se desea aumentar la respuesta del fotomultiplicador se agregan estos centelladores secundarios, que tienen la propiedad de absorber la emisión del centellador primario y re-emitirla con una longitud de onda más elevada y para la cual la respuesta del detector es superior. La cantidad empleada es 10 a 100 veces inferior a la del centellador primario. Los casos en los que se agregan los centelladores secundarios son:
 - La muestra contiene un compuesto que exhibe extinción directa del centellador primario
 - la concentración del centellador primario es tan alta como para producir auto-extinción
 - se tiene evidencias de que el contador tiene mejor respuesta a longitudes de onda mayores
 - la muestra tiene una absorción significativa en el UV cercano.

Dentro de los centelladores, se encuentra un tipo específico de centelladores orgánicos líquidos. Es la categoría de los centelladores más utilizados, son producidos por la disolución de un centellador orgánico en un solvente. Los centelladores líquidos pueden consistir solamente de estos dos componentes, o un tercer constituyente agregado como para dirigir la longitud de onda del espectro de emisión y así obtener una mejor respuesta del fotomultiplicador. Son muy versátiles y debe eliminarse el oxígeno porque actúa como extintor y puede reducir sustancialmente la eficiencia de la fluorescencia. Son muy útiles cuando se requiere disolver el material radiactivo como parte de la solución centellante

La selección del cóctel apropiado es muy importante para el análisis evaluando la combinación de la muestra y la solución centellante. A continuación se detallan los procesos involucrados en la detección por LSC (Fig. 22):

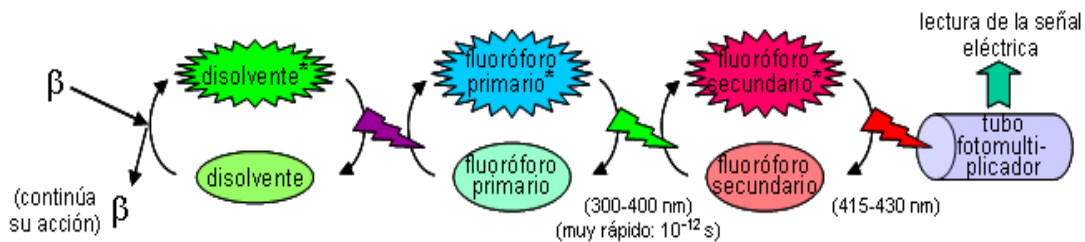


Fig. 22: Esquema de funcionamiento de un LSC

1. Transferencia de energía entre la partícula ionizante al disolvente

En un líquido centellador las partículas ionizantes interactúan con las moléculas, principalmente del disolvente, y pierden su energía hasta que se frenan. La mayor parte de la energía cedida al medio se utiliza en aumentar la energía térmica de las moléculas del disolvente, pero también se emplea energía en excitar moléculas y crear pares de iones y electrones, radicales libres y fragmentos moleculares. De la forma en que estos productos liberen su energía, depende de la eficiencia luminosa de la solución centelladora. La concentración de estos productos es más alta alrededor de la trayectoria principal de la partícula, siendo determinada por la ionización específica de la misma (número de pares creados por unidad de longitud).

Uno de los mecanismos de emisión de fotones proviene de las múltiples recombinaciones de iones en el seno del disolvente, calculándose en un 60% el número de moléculas excitadas en el disolvente que procede de sucesivas recombinaciones iónicas. Las moléculas excitadas en estado singulete o triplete son las responsables de la emisión de los fotones, la diferencias entre estas moléculas determinará las distintas eficiencias de pasaje entre los estados.

Se ha determinado que como máximo sólo un 10% de la energía cinética del electrón que interactúa con el centellador contribuye a la formación de moléculas o dímeros en estado singulete.

2. Migración de la energía en el disolvente

En el interior del disolvente, la energía se traslada de molécula a molécula hasta que una molécula excitada del disolvente cede su energía a otra molécula, del soluto o del extintor, en el líquido centellador. La transferencia de energía disolvente-disolvente es muy rápida, del orden de nanosegundos.

3. La transferencia de energía disolvente-soluto

La necesidad de los solutos: la respuesta de emisión de fotones de la mayoría de los líquidos es pobre, pero se puede mejorar añadiéndoles moléculas que aceptan eficientemente la energía de excitación del disolvente y la emiten como fotones. Algunas causas que originan un bajo rendimiento del centellador son: a) sus moléculas tienen baja probabilidad de emitir

fotones, b) la distribución espectral de los fotones emitidos no se adapta a la sensibilidad del fotomultiplicador, c) las vidas medias de la emisión son largas (30 nseg aproximadamente), lo que implica una mayor probabilidad de extinción antes de la emisión, por transferencia de la energía mediante procesos no radiactivos, d) debido a la alta concentración del disolvente, la probabilidad de reabsorción de los fotones emitidos es elevada.

La principal forma de capturar energía que tienen las moléculas del soluto secundario es mediante la absorción de los fotones de fluorescencia emitidos por el centellador primario, la transferencia de nuevo es irreversible, y dado que la concentración del secundario es muy inferior a la concentración del primario, la transferencia directa disolvente-soluto secundario es muy poco probable.

La emisión de luz en las moléculas del soluto secundario se puede realizar como fluorescencia o fosforescencia, normalmente por desexcitación desde el primer estado excitado singulete al estado fundamental electrónico singulete, entre dos posibles estados vibracionales de la molécula. Las transferencias entre dos subniveles vibracionales de un mismo nivel electrónico son no radiactivas, lo mismo que las transiciones entre niveles singuletes y tripletes de un mismo nivel energético. Asimismo, entre las transiciones permitidas algunas tienen más probabilidad de ocurrir que otras, lo que da lugar a un espectro de líneas de diferente intensidad.

Las **interferencias** más comunes en un LSC son:

- 1) Extinción
- 2) Quimioluminiscencia
- 3) Estática
- 4) Efecto de la pared
- 5) Variaciones del volumen
- 6) Muestras heterogéneas
- 7) Ruido aleatorio
- 8) Fondo

Respecto de la Extinción o Quenching se puede presentarse en dos formas:

Química: causa disipación de la energía antes de ser convertida en fotones. Ocurre durante la transferencia de energía del solvente al centellador.

La presencia de moléculas distintas a las del líquido centellante en el seno del mismo, puede producir una competencia en la transferencia no radiactiva de energía vibracional al soluto y por lo tanto provocar una disminución de la señal luminosa. Una molécula que frecuentemente ensucia los cócteles es el oxígeno, también sustancias ácidas cuyos protones pueden interactuar con los solutos que actúan como bases orgánicas, afectando la transferencia disolvente-soluto.

Color: atenuación de los fotones, por absorción o dispersión por el color de la solución.

Ciertas sustancias añadidas a un líquido centellador, incoloro, lo colorean y contribuyen a una absorción de la radiación fluorescente emitida por los solutos, con la consecuente reducción de la eficiencia luminosa. Esta extinción depende de la concentración y absorbancia de la molécula extintora, así como de la distancia recorrida por los fotones en el líquido, antes de su detección en el fotocátodo. En cualquiera de los dos casos: llega menos luz al fotomultiplicador por la reducción del número de fotones producidos.

A pesar de que los dos tipos de quenching dan como resultado una disminución de la eficiencia de conteo, es fundamental notar la diferencia entre ambos. El quenching químico absorbe energía antes de que ésta se convierta en fotones, mientras que el quenching de color ocurre en el pasaje de los fotones al medio. La longitud de onda de la luz producida es alterada si la solución es coloreada a un valor donde la respuesta del tubo fotomultiplicador es reducida. Esto origina una diferencia en la distribución de los pulsos ya sea por el quenching de color o de quenching químico.

En todos los equipos de centelleo líquido hay parámetros que indican el grado de quenching y permiten hacer la corrección, se clasifican en 4 tipos: los referidos a un estándar externo, referidos al isótopo a medir, a estandarización interna y la corrección con curvas de eficiencia y quenching.

Para realizar una curva de quenching se debe utilizar una solución patrón del radionucleído a analizar y se van adicionando pequeñas cantidades (5 a 60 μl) de un solvente orgánico como el CCl_4 a las muestras con el patrón y la matriz, junto con el cóctel de centelleo, y se monitorea con los parámetros tSIE (Transformer External Estándar Spectrum), estableciendo diversas relaciones, con el centro del pico, y las correspondientes eficiencias.

Posteriormente se deben comparar los espectros y los valores de cpm totales, cpm en la ROI (Range of Interest), tSIE obtenido y calibrar en eficiencia armando la curva de tSIE vs Eff.

En un siguiente paso se debe establecer la posición del discriminador de pulsos α/β .

En la mayoría de los casos la fluorescencia prompt (inmediata) es la observada como la luz centellante. En algunos, se observa también un componente de larga vida; que corresponde, a un decaimiento fluorescente (delayed). La curva de rendimiento compuesto, puede ser representada adecuadamente por la suma de los dos decaimientos exponenciales, llamados componentes rápido y lento del centellador.

Debido a que el principal rendimiento ocurre en el componente prompt, la cola de larga vida puede no ser de gran consecuencia excepto para una propiedad muy importante: la fracción de luz que aparece en la componente lenta con frecuencia depende de la naturaleza de la partícula excitante. Uno puede entonces usar esta dependencia para diferenciarlas entre ellas, cuando depositan similar energía en el detector.

Esto es una fuerte evidencia de que el componente lento original del centellador origina la excitación de estados tripletes de larga vida a lo largo del pasaje de la partícula ionizante. Las

interacciones bimoleculares entre las moléculas excitadas pueden llevar a productos moleculares, uno de bajo estado singulete (S1) y el otro en el estado basal. La molécula en estado singulete puede entonces, desexcitarse por un camino normal, llevando un decaimiento fluorescente.

Comercialmente, los centelladores favorecen la discriminación por pulsos por la gran diferencia que hay en relación al componente lento para diferentes radiaciones.

El parámetro del equipo de LSC utilizado se llama PSA (Pulse Shape Analysis) que compara las áreas de la componente delayed del pulso con el área total y discrimina los pulsos usando un parámetro de control del software que varía entre 1 a 256. Los pulsos identificados como eventos alfa (largos) son analizados y dirigidos hacia el analizador multicanal (MCA) y se los llama “espectro alfa”. El resto son diferenciados como pulsos cortos y el MCA los llama “espectro beta”; este espectro lo divide en tres regiones de interés: los de baja energía (canales de 1-200, para ^3H), los de media (200-500, para ^{14}C) y los de alta energía (500-1000, para 40K)

Por otro lado, la eficiencia del conteo para las partículas alfa es de 100% incluso para altos niveles de quenching, cuando el PSA es seleccionado adecuadamente. Esto se debe a que el número de fotones emitidos por decaimiento es alto y las pérdidas prácticamente no son observadas.

Para optimizar el valor de PSA con una óptima separación α/β , se trabaja según los protocolos preestablecidos en el equipo, por lo que se realiza la medición de:

- un emisor alfa de una solución patrón: ^{241}Am >10000cpm,
- un emisor beta de una solución patrón: ^{90}Sr >10000cpm ,
- un fondo de muestra contado 3 veces el tiempo de conteo de las muestras patrones.

El PSA óptimo es aquel que permite separar perfectamente las alfas dentro de la categoría de pulsos largos y las betas como cortos. Este nivel puede ser buscado automáticamente por pasos en distintos niveles de PSA. Según la bibliografía se puede adicionar naftaleno para mejorar la separación de los pulsos

La longitud de los pulsos se ve afectada por el quenching (apagado producido por interferencias) de la muestra: a mayor interferencia, más cortos son los pulsos, este es un fenómeno físico no introducido por el instrumento. Cuando el nivel de quenching de la muestras es constante, no se requiere un ajuste del PSA de muestra a muestra. Si en cambio, el quenching varía en un rango de más de 50 canales, debe hacerse un reajuste del PSA o también encontrar un nivel de PSA óptimo como para que abarque los distintos niveles de quenching. La compensación del quenching puede llevarse a cabo usando una función lineal de eficiencia (Eff) vs tSIE (parámetro externo del quenching).

Capítulo IV: Separación de Radio

Método de Co-precipitación con Bario

Debido a la baja concentración molar del Radio en el medio ambiente, la precipitación de fases ricas en Radio no es significativa. Su remoción de fuentes de agua, puede ocurrir por co-precipitación de fases en las que el radio se encuentra formando “sistemas de solución sólida”.

El Bario se encuentra típicamente en aguas naturales en una concentración 10^8 veces mayor que el Radio. La formación de un sólido con estequiometría $Ra_xBa_{1-x}SO_4$, durante la co-precipitación de Ra^{+2} y Ba^{+2} en la barita ($BaSO_4$) es un fenómeno que ha sido investigado ampliamente entre las décadas del 20 y 50. La incorporación del Radio puede ser descrita empíricamente por el coeficiente de partición determinado a partir de la relación Ra/Ba medida en la solución comparada con la medida en la superficie del mineral en contacto con la solución:

$$\lambda = \frac{([Ra]/[Ba])_{\text{surface}}}{([Ra]/[Ba])_{\text{solution}}}$$

En estudios de coordinación en la estructura de la barita, el catión tiene un número de coordinación de 12 y por la similitud en el radio iónico del Ra^{+2} y Ba^{+2} *1,61 y 1,70 Å respectivamente, se supone una simple sustitución donde el Ra ocupa el lugar del Ba en los sitios de la red. Grand et al presentan un review de los mecanismos y procesos que controlan el comportamiento de formación del sistema sólido $Ra_xBa_{1-x}SO_4$ (30).

La incorporación del catión Ra^{+2} a la fase sólida de la barita se puede describir como una reacción sólido-solución como se describe:

A temperaturas menores a los 100°C se plantea como un mecanismo viable la recristalización y/o adsorción superficial. Sin embargo el equilibrio de la reacción disolución/re-precipitación (re-cristalización) puede estar limitada por la superficie de la barita en contacto con el ion Ra^{+2} en fase líquida. En este caso el sistema $Ra_xBa_{1-x}SO_4$ se forma en la interfase mineral/solución acuosa como capas enriquecidas en radio hasta tal punto que limita la

reacción de equilibrio. Bosbach et al (31) realizaron un estudio en batch de tipo sorción/intercambio iónico con dos tipos de polvos de barita para demostrar cual es el alcance del equilibrio en el proceso de formación del sistema $Ra_xBa_{1-x}SO_4$.

El OIEA publicó un procedimiento que describe la rápida determinación de Ra-226 y Ra-228 en agua de bebida (32). El método está basado en la precipitación de los elementos interferentes usando etapas de precipitación y co-precipitación de $PbSO_4$ y $Ba(Ra)SO_4$ respectivamente y posterior detección por LSC.

La co-precipitación del Radio con el Bario se debe a sus similares propiedades químicas. En este método se utiliza exceso de sulfato con el que reacciona el Bario para formar el precipitado.

Es probable que las muestras a analizar tengan alto contenido de Uranio que es un posible interferente en la zona espectral α para la detección por LSC ya que sus isótopos naturales son emisores α . En el primer paso de precipitación el Uranio se mantiene en solución por lo que se elimina la mayoría en esta etapa.

En el caso de muestras con contenido de Pb, la presencia de Pb-210 aun en trazas, también puede generar interferencias espectrales para la detección del Ra-228 en la zona del espectro β . Para su remoción, el primer precipitado se debe resuspender y luego volver a reprecipitar bajando el pH con ácido acético. En estas condiciones el $PbSO_4$ es soluble por lo que puede eliminarse al descartar el sobrenadante.

La fuente para detección por LSC se prepara agregando EDTA al precipitado. Esto se debe a que el EDTA aumenta la solubilidad del co-precipitado debido a la complejación del Bario y que inhibe la nucleación del $BaSO_4$.

En este trabajo se aplicó el procedimiento antes citado teniendo en cuenta la disponibilidad de equipamiento en el laboratorio. Se probó partir de diferentes volúmenes iniciales de muestra, manteniendo las proporciones y concentraciones de los reactivos utilizados y optimizar cada etapa buscando obtener mínimas pérdidas de precipitado por lo tanto maximizando la recuperación de Ba.

A continuación se mencionan las distintas etapas del procedimiento aplicado. En la sección Optimización de Parámetros de LSC se desarrollarán los análisis realizados con muestras fortificadas para la optimización no solo de la detección por LSC sino de la co-precipitación previa.

Procedimiento:

1. Colocar la muestra en un tubo de centrifuga y llevar el pH a 2 con HCl concentrado.
2. Agregar el volumen adecuado de solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, de BaCl_2 , H_2SO_4 9M y la masa adecuada de NH_4SO_4 .
3. Disolver y dejar decantar. Se centrifuga por 10-15 minutos a 1300-2500 rpm.
4. Se descarta el sobrenadante.
5. Se agregan 10 mL de EDTA 0,25 M en caliente para disolver el precipitado blanco y se trasvasa a un recipiente de centrifuga de menor volumen.
6. Se agregan 3 mL de NH_3 y 5 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
7. La solución se agita hasta que se vuelve transparente.
8. Se lleva a pH 4,2-4,5 con Ácido Acético glacial.
9. Se calienta la solución por 2 minutos y se enfría por 1 minuto.
10. Se centrifuga a 1300 rpm por 10 minutos. Se descarta el sobrenadante.
11. Se agregan 10 mL de EDTA 0,25M en caliente para disolver el precipitado y 3 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
12. Se verifica que el pH sea igual o menor a 4,5.
13. Se filtra en vacío con filtro de acetato de celulosa de 0,22 μm . Se registra el peso del filtro nuevo seco y luego de secado el precipitado.
14. Se coloca el filtro con el precipitado en un vial plástico de centello con 1,5 mL de EDTA 0,25M caliente y 15 mL de Cóctel de Centelleo.
15. Se procede de inmediato a la medición por LSC.

Separación en columna

Resina de Intercambio catiónico

La cromatografía de intercambio iónico se basa en el intercambio reversible de iones entre una fase sólida y una líquida, en las que no hay permanente cambio de estructura del sólido. Las resinas convencionales se basan en matrices de polímeros cruzados con una distribución relativamente uniforme de sitios iónicos activos. En el caso de las resinas catiónicas la matriz tiene sitios cargados negativamente con cationes intercambiables unidos (Fig. 23). Cuando una molécula cargada se coloca en un intercambiador de carga opuesta, queda adsorbida por fuerzas electrostáticas, por lo que las especies neutras y los iones de igual carga son eluidos a lo largo de toda la columna. La unión de las moléculas es reversible y son normalmente desorbidas o eluidas con una sal o gradiente de pH.

Figure 1. Cation Exchange Resin Schematic Showing Negatively Charged Matrix and Exchangeable Positive Ions

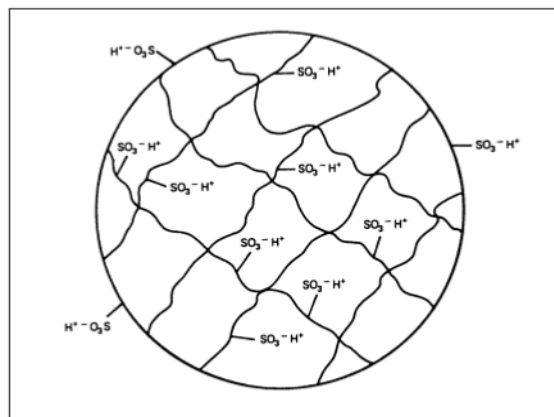


Fig. 23: Esquema de resina de intercambio catiónico. Fuente Dow Chemical U.S.A.

Una vez eluida la columna, la resina se debe regenerar por intercambio de los iones eluidos por los contraiones originales

Se puede establecer un coeficiente de selectividad k :

$$k = \frac{[a]_{resina} * [b]_{solución}}{[b]_{resina} * [a]_{solución}}$$

Siendo a y b las especies a separar. Si $k > 1$ la resina es selectiva a la especie a. En la Fig. 24 se observa la selectividad relativa de una resina de intercambio catiónico para distintos cationes.

Counterion	Relative Selectivity for AG 50W-X8 Resin	Counterion	Relative Selectivity for AG 50W-X8 Resin
H ⁺	1.0	Fe ²⁺	2.55
Li ⁺	0.85	Zn ²⁺	2.7
Na ⁺	1.5	Co ²⁺	2.8
NH ₄ ⁺	1.95	Cu ²⁺	2.9
K ⁺	2.5	Cd ²⁺	2.95
Rb ⁺	2.6	Ni ²⁺	3.0
Cs ⁺	2.7	Ca ²⁺	3.9
Cu ⁺	5.3	Sr ²⁺	4.95
Ag ⁺	7.6	Hg ²⁺	7.2
Mn ²⁺	2.35	Pb ²⁺	7.5
Mg ²⁺	2.5	Ba ²⁺	8.7

Fig. 24: Selectividad relativa de diferentes cationes.

Fuente Manual de Instrucciones BioRad.

K depende de otros iones presentes con igual carga, del pH, tamaño y carga del ión, del tipo de resina y la concentración del medio. Strelow et al. presentaron los K_d de resinas de intercambio catiónico marca Bio Rad AG-50W-X8, para muchos cationes en medio HCl y HNO₃ en rango de concentraciones desde 0,1 a 4 N (33,34).

La resina se empaca en columnas cromatográficas (cromatografía de intercambio iónico) y se acondicionan con ácido nítrico o clorhídrico diluido en igual concentración que la muestra. Los metales alcalino térreos forman complejos aniónicos (con nitratos y clorados) en concentraciones altas de ácidos fuertes. La capacidad de una resina se basa en el número total de sitios intercambiables en la estructura.

El uso de agentes oxidantes fuertes como ácido nítrico o crómico degrada rápidamente la resina. La degradación más lenta con oxígeno y cloro puede ser inducida catalíticamente. Por esta razón se debe minimizar la presencia de algunos iones como hierro, manganeso y cobre.

En las resinas catiónicas la degradación se da primero en la estructura del polímero por lo que las resinas con mayor grado de entrecruzamiento tiene una vida útil mayor por el mayor número de sitios activos. En el caso de las resinas aniónicas, el ataque es en los grupos activos o funcionales generando una rápida y total pérdida de capacidad,

Las resinas catiónicas fuertes son copolímeros sulfonados de estireno y divinilbenceno (DVB) (Fig. 25).

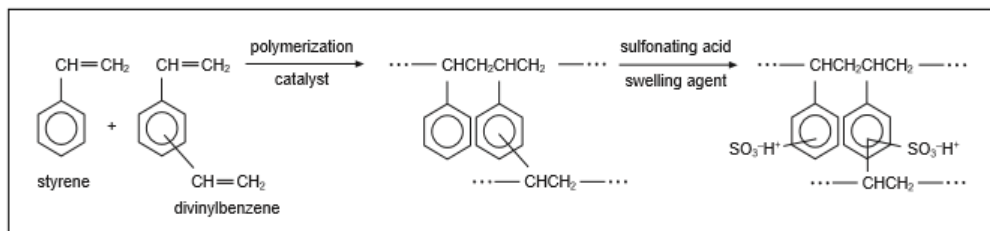


Fig. 25: formación del copolímero de una resina catiónica fuerte.

Se preparó una columna rellena con resina de intercambio catiónica DOWEX 50-X8 100-200 Mesh (a mayor número de mesh, menor tamaño de partículas, menor flujo en la columna), con un grado de entrecruzamiento alto de 8%, ideal para la separación de pequeñas moléculas o cationes, capacidad de 1,7 meq.mL⁻¹, de estabilidad térmica hasta los 150 °C, buena estabilidad en solventes, se oxida lentamente en HNO₃ 15% en caliente y su grupo activo es R-SO₃⁻.

Preparado de la columna

La resina se remojo en HNO₃ 1,4 M por 8 hs y se colocó en una columna de vidrio.

Volumen de columna: 5 mL.

Flujo en HCl 0,1M: 0,11 mL/min

Flujo en HCl 4M: 0,33 mL/min

Volumen de activación: 15 mL de HCl 0,1 M

Volumen de muestra: 5 mL

Para determinar el perfil de elución de la columna, se preparó una solución de 10 mg.L⁻¹ de todos los elementos que podrían llegar a encontrarse en una muestra real y cuya presencia puede inducir interferencias por ICPMS. Se sembraron 5 mL de dicha solución y se lavó la columna. Posteriormente se eluyeron los elementos retenidos, con 20 mL de HCl 4 M, dividido en fracciones de volumen variable, en las cuales se cuantificó cada elemento presente y se fue construyendo el perfil de elución.

El análisis de las fracciones se realizó por TXRF (Fig. 26) ya que es una técnica analítica nuclear multielemental sensible y rápida que requiere de poco volumen de muestra y mínima preparación previa.

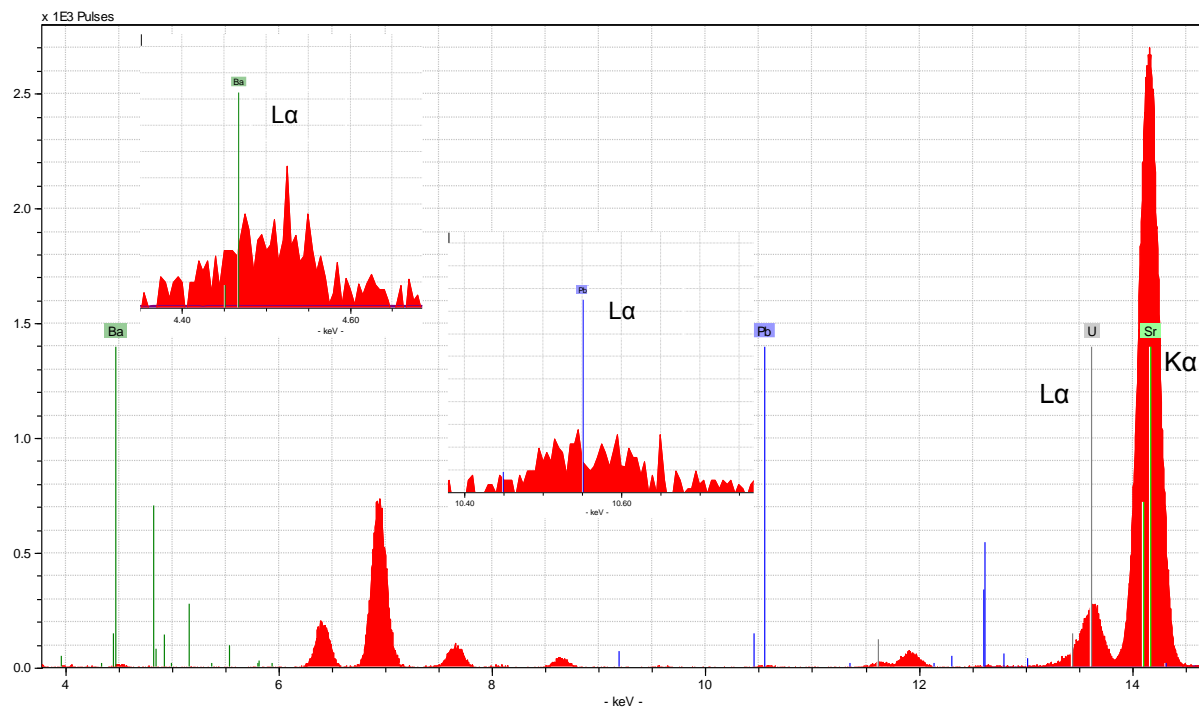


Fig. 26: Espectro por TXRF de solución multielemental y líneas utilizadas para la cuantificación de Sr, U, Pb y Ba.

Se tomó 1 mL de cada fracción y se le agregó el estándar interno elegido (Co) quedando su concentración final en 1 mg.L^{-1} . De cada fracción se sembraron $5 \mu\text{L}$ en el reflector correspondiente y se secaron bajo lámpara IR. Cada muestra se analizó por 300 segundos.

Para la activación de la columna se evaluó usar ácido 0,1M y eluir con 4M la columna, siendo los ácidos HCl o HNO_3 . Se obtuvo una mejor separación de Sr y Ba en medio HCl (Fig. 27).

Volumen de carga de muestra: 5mL

Lavado de columna: 5 mL de HCl 4M

Elución: 20 mL de HCl 4M

Lavado de columna: 10 mL de HCl 4M

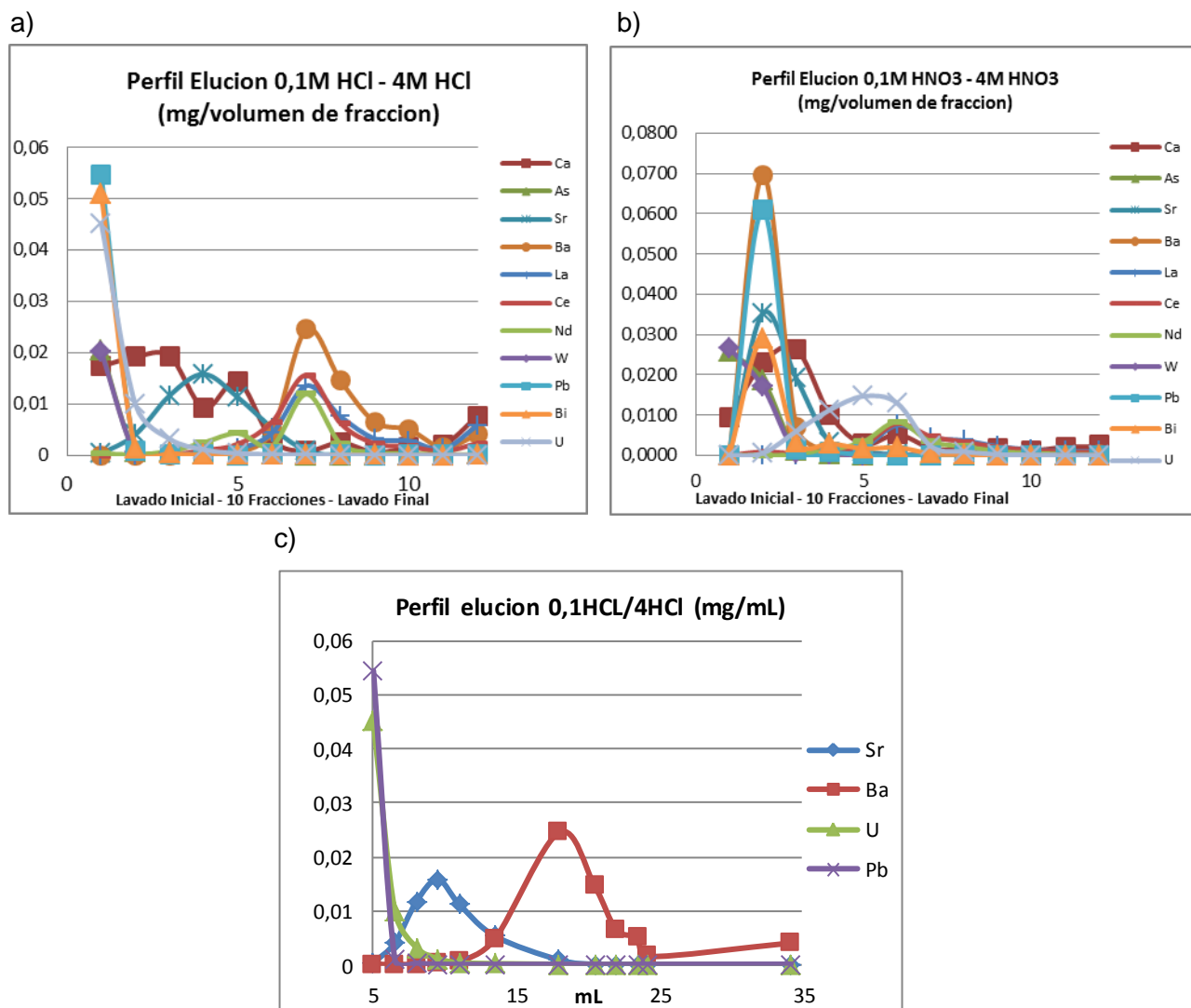


Fig. 27: Perfiles de elución de una solución multielemental de 10 mg.L⁻¹ a) y c) en medio HCl y b) en medio HNO₃

Se probó variar la concentración de HCl para ampliar la separación de Sr y Ba. En este caso se simuló una muestra real con concentraciones de 5 mg.L⁻¹ de Sr y U y 0,125 mg.L⁻¹ de Ba y Pb. El Ba no se retuvo eficientemente y eluyó en todas las fracciones. (Fig. 28)

Volumen de carga de muestra: 5mL

Lavado inicial de columna: 5 mL de HCl 1M

Elución: 20 mL de HCl 3M

Lavado final de columna: 10 mL de HCl 4M

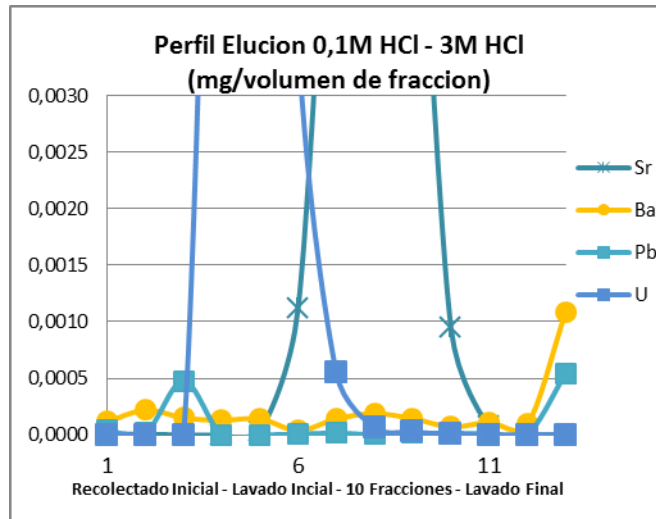


Fig. 28: Perfil de elución en medio HCl para muestra real.

Se repitió el perfil de elución inicial en medio HCl, en este caso cargando 25 mL de la muestra real. El tiempo de carga de la muestra es de 3,5 hs. El comportamiento de Sr y Ba en distintas concentraciones se repitió respecto del primer perfil con $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada uno (Fig. 29).

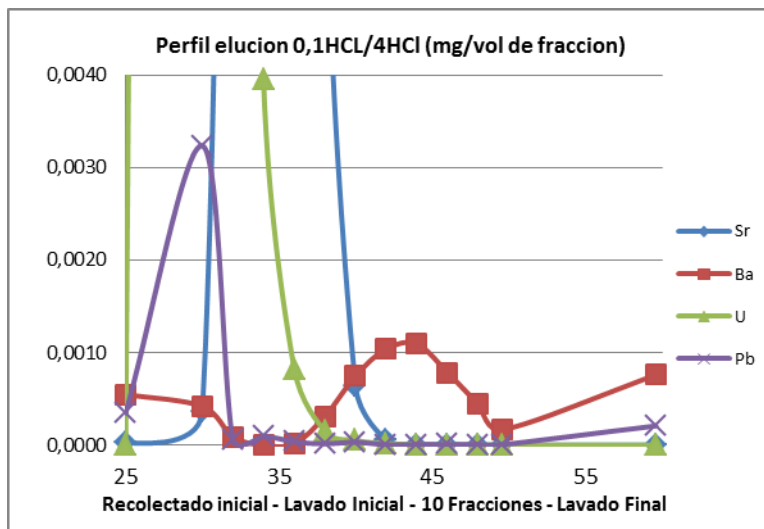


Fig. 29: Perfil de elución en medio HCl para 25 mL de muestra real.

Analizando este perfil, se eligió la porción de eluido para recolectar la mayor cantidad de Ba posible, ya que el Ra tiene un comportamiento similar a este. Para ello se eligió tomar los últimos 10 mL de elución y los 10 mL de lavado final. Tomando esta fracción de elución la recuperación del Ba es de 76%.

Luego, el procedimiento para separación desarrollado es el siguiente:

Volumen de carga de muestra: 5 o 25 mL

Lavado inicial de columna: 15 mL de HCl 4M

Elución: 20 mL de HCl 4M

Lavado final de columna: 60 mL de HCl 4M

Posteriormente se realizó el perfil de elución de Ra-226 (Fig. 30 y 31) con una solución de 2000 Bq.L⁻¹ y con concentraciones de 5 mg.L⁻¹ de Sr, 6,5 mg.L⁻¹ de U, 0,1 mg.L⁻¹ de Pb y de Ba. Se utilizó el procedimiento anterior con algunas modificaciones para confirmar la posición del pico de Ra y recuperar la mayor cantidad posible:

Volumen de carga de muestra: 5 mL

Lavado de columna: 10 mL de HCl 4M

Elución: 25 mL de HCl 4M

Lavado de columna: 60 mL de HCl 4M

Cada fracción se llevó a sequedad y retomó en 5 mL de HNO₃ 0,5 M y se agregaron 15 mL de Cóctel de Centelleo AB para su posterior determinación de actividad α por LSC. Las mediciones se debieron hacer en seguida de recolectada la fracción ya que sino las hijas del Ra-226 que empiezan a crecer en el vial, pueden interferir en el espectro.

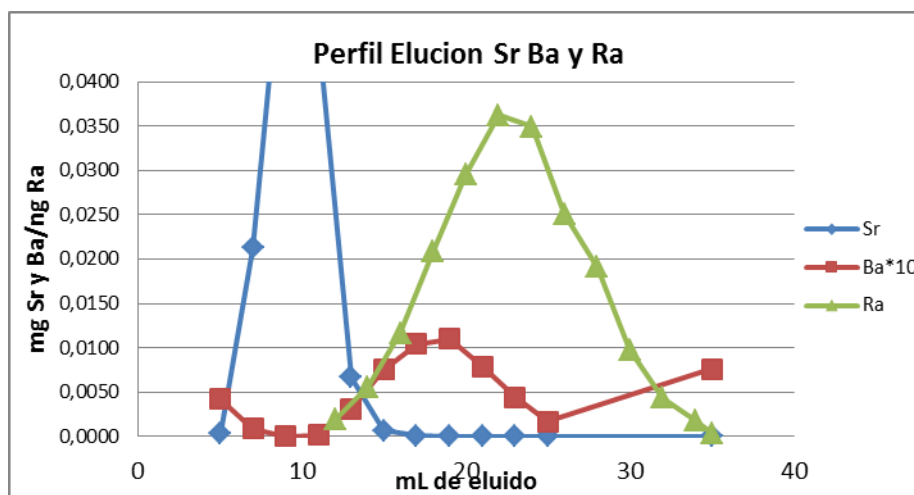


Fig. 30: Perfil de elución de Ra superpuesto con el de Sr y Ba.

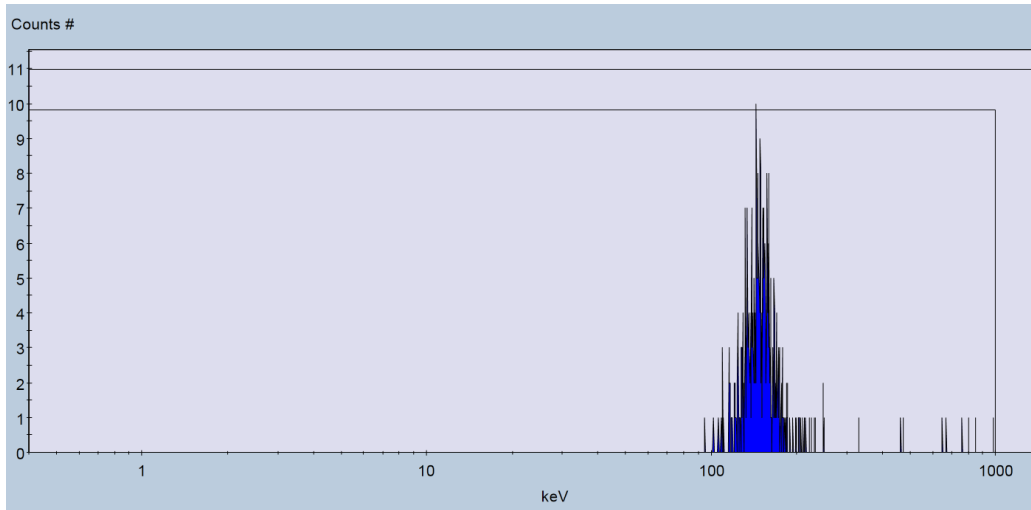


Fig. 31: Espectro α de Ra-226 de una de las fracciones del perfil de elución.

Volumen de carga de muestra: 2 mL de muestra sintética con 1 mg.L⁻¹ Sr y 0,160 mg.L⁻¹ de Ba, en medio HNO₃ 8M

Lavado de columna: 2 mL de HNO₃ 8M

Elución: 10 mL de HNO₃ 0,05M

Lavado de columna: 2 mL de agua desionizada

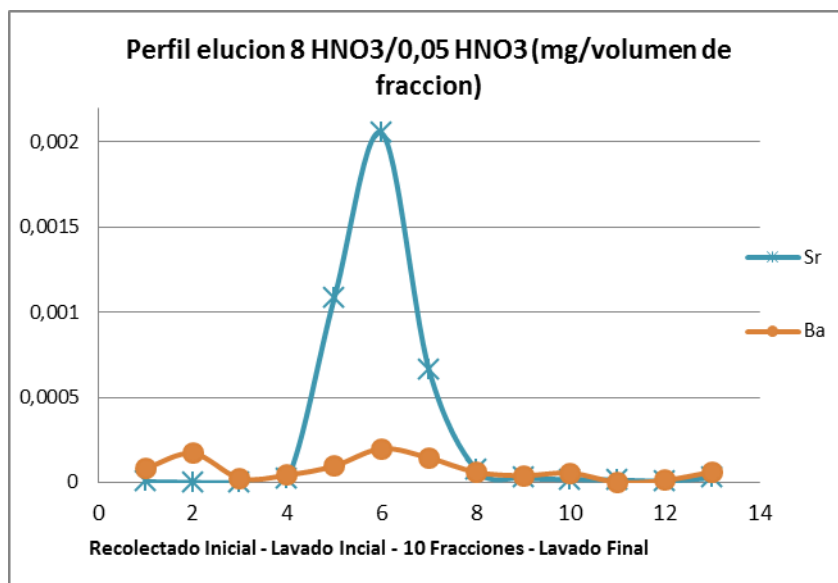


Fig.33: Perfil de elución de columna Sr*Spec

Con esta resina activada de la forma que se hizo, se hubiese esperado una máxima retención del Sr en medio de nítrico concentrado y posterior elución del mismo en ácido muy diluído (35). El máximo de retención del Ba se da en medio de HNO₃ 3M por lo que se espera que se eluya primero y luego salga el Sr. (Fig. 34). Según la bibliografía consultada, en este caso el Ra tendría comportamiento similar al Sr aunque no igual por lo que se podría llegar a separar de ambos interferentes Sr y Ba (23,24).

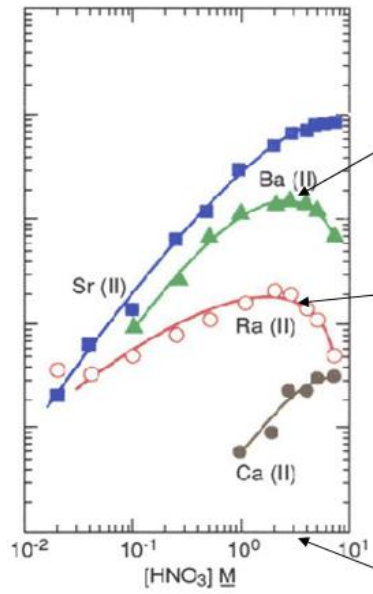


Fig. 34: Dependencia acida del coeficiente de retención k a 23-25 °C. Fuente Eichrom.

En el perfil obtenido, se observa que el Ba es parcialmente retenido y eluye a lo largo de todas las fracciones por lo que no se puede seleccionar una fracción donde se maximice su recuperación y minimice el contenido de Sr.

Por lo antes dicho se plantea como trabajo a futuro optimizar la separación en esta resina y en cuanto al alcance de este trabajo, solo se aplicará la primera etapa de separación por intercambio iónico.

Capítulo V: Optimización y cuantificación

Optimización de parámetros del LSC

Para determinar el protocolo de medición se debe cumplir con los siguientes pasos:

Se calibró la posición del discriminador α/β (Fig. 35) a partir de la medición de dos fuentes una α (Fig. 36) y la otra β (Fig. 37) preparadas en las mismas condiciones en las que se midieron las fracciones de elución y para un tiempo de medición corto de alrededor 5 minutos.

Para la medición de la fracción de eluido de columna, se calibró el LSC con las siguientes Actividades α y β , cada una en 5 mL de HNO_3 0,5 M y 15 mL de cóctel de centelleo:

Actividad de la fuente de Am-241: 1242,64 Bq

Actividad de la fuente de Sr-90: 1149,23 Bq

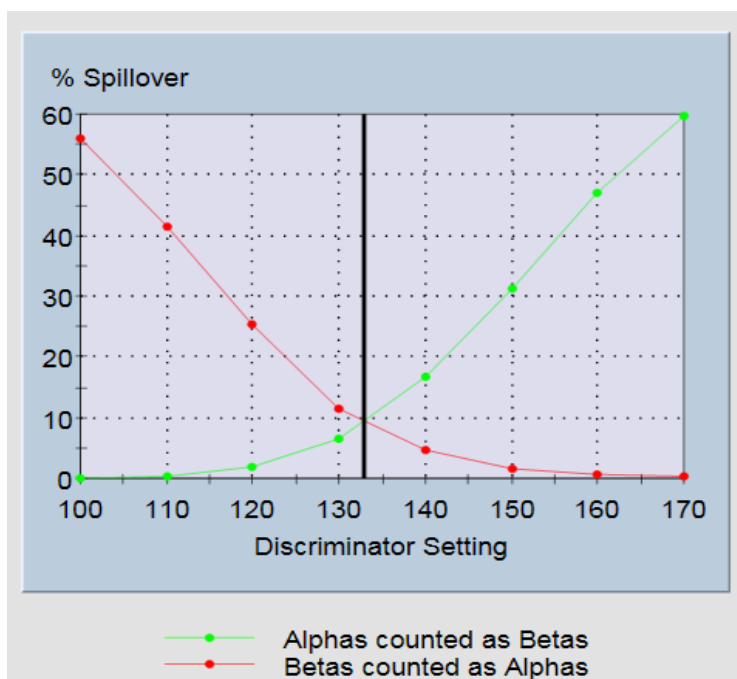


Fig. 35: Curva de %Sp y elección de la posición del Discriminador.

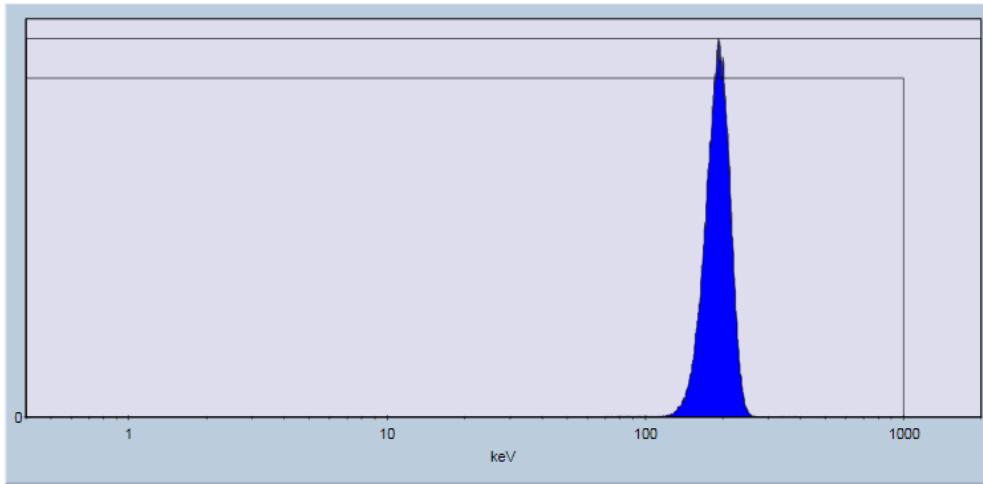


Fig. 36: Espectro α de la fuente de Am-241.

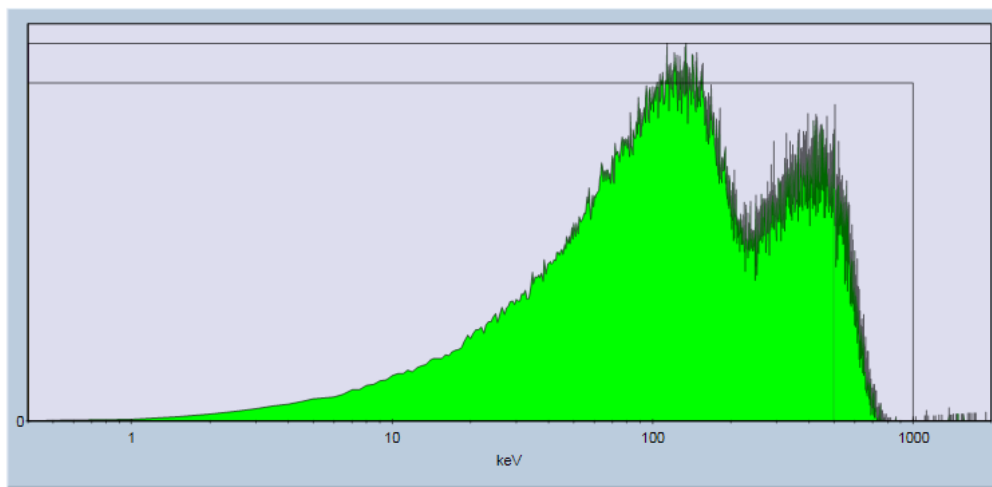


Fig. 37: Espectro β de la fuente de Sr-90 en equilibrio secular con Y-90.

El %Xsp α : es el % de las cuentas de la fuente α que son contadas en el espectro β considerando solo la ventana del isótopo emisor β . El fondo es restado de la muestra.

El %Xsp β : es el % de las cuentas de la fuente β que son contadas como α considerando el área de la ventana del isótopo emisor α solamente. El fondo se resta de la muestra.

En este caso la posición del discriminador fue de 133.

Para la medición del precipitado de Radio, los parámetros del LSC se calibraron midiendo las fuentes α y β en las mismas condiciones que el precipitado, agregando 1,5 mL de EDTA 0,25M y 15 mL de Cóctel de Centelleo AB.

La posición del discriminador se optimizó en 181.

El tSIE es un efectivo monitor del quenching químico para cuantificar muestra en LSC. Es calculado por el instrumento usando el espectro Compton de una fuente y interna, de Ba-133. Este valor representa la cantidad de energía que absorbe la muestra y que no llega al detector.

Para considerar esta interferencia se realiza entonces un estudio de variación del tSIE respecto del %sp para α y β , función del quenching agregando cantidades crecientes de CCl_4 al vial.

El tSIE para las mediciones de las muestras posterior al pasaje por columna tiene un rango de 300-350, similar al blanco. El rango de quenching es chico, por lo que no varía la eficiencia beta ni la separación alfa-beta en forma significativa dentro del mismo.

El tiempo transcurrido entre la separación del Radio de la muestra es muy importante ya que enseguida comienzan a crecer las hijas del Ra-226 en la fracción separada (eluido o precipitado) (Fig. 38). Por esta razón la separación y medición deben realizarse en un lapso no mayor a 12 hs, idealmente y respetando la misma ROI para el conteo α y el β . Caso contrario, el espectro α tendrá las cuentas provenientes de Ra-226 y sus hijas emisoras α y de la misma forma en la sección de conteo β , éste se verá aumentado, con la posibilidad de tener errores en el conteo por exceso.

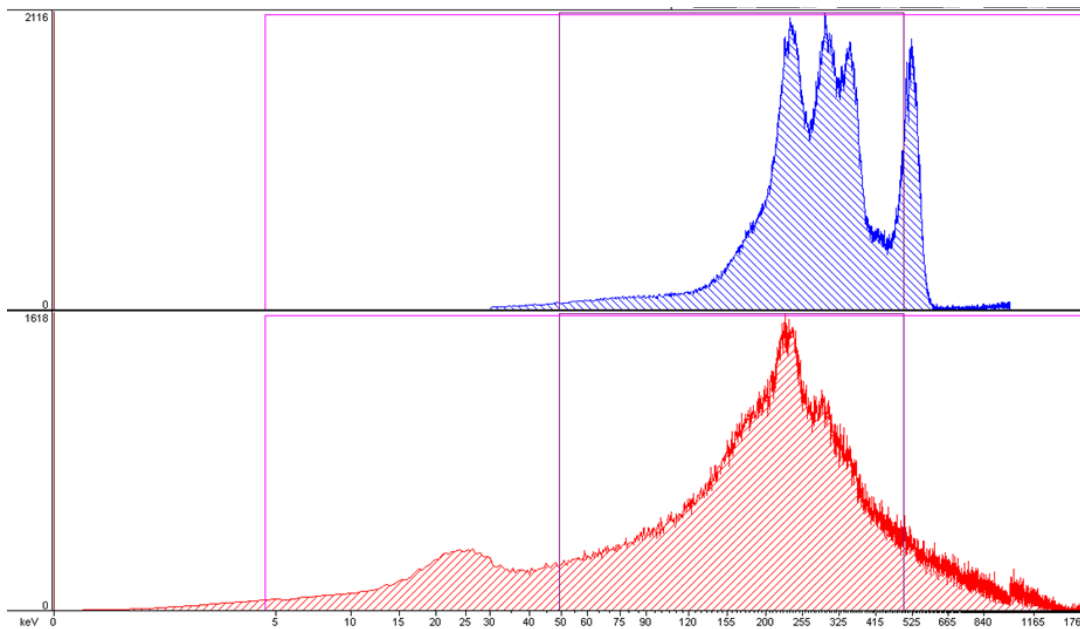


Fig. 38: el espectro azul corresponde a la actividad α del Ra-226, Rn-222 y sus hijas. El espectro rojo corresponde a la actividad de las hijas del Rn-222, emisoras β en la zona espectral α .

Muestra Fortificada:

En una primer instancia se fortificaron 400 mL de muestra de agua de la canilla con 0,2 y 2 Bq.L⁻¹ (son las réplicas 1 o R1) se aplicó el procedimiento descrito anteriormente con la salvedad que en lugar de centrifugar la primera vez, se dejó decantar el precipitado durante la noche y simplemente se descartó el sobrenadante. Luego el precipitado se redisolvió y trasvasó a botellas de 100 mL para continuar con el procedimiento y se calculó la recuperación pesando el precipitado obtenido.

En una segunda instancia se fortificaron 500 mL de muestra de agua de canilla con las mismas actividades (son las R2) y se aplicó exactamente el mismo procedimiento descrito en la sección anterior. Se observaron grandes pérdidas de precipitado en el primer paso de separación por centrifugación.

En la Tabla 1 se encuentran los resultados de C_A y de recuperación del método. Los valores de C_A para el Ra-226 en LSC se obtienen en Bq.L⁻¹ y se calcularon a partir de la ecuación

$$C_A = \frac{n_{Ra-226}}{\epsilon_{Ra-226} * v} * e^{\lambda_{Ra-226} * t}$$

Siendo,

- n_{Ra-226} cuentas netas para el Ra-226 en cpm (cuentas por minuto)
- ε_{Ra-226} la eficiencia de detección para el Ra-226 en LSC es 1.
- v es el volumen de muestra en L
- λ_{Ra-226} es la constante de decaimiento del Ra-226 en s⁻¹ siendo $\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ y el t_{1/2} el período de semidesintegración del Ra-226.
- t es el tiempo transcurrido entre el comienzo de la separación y la finalización de la detección.

Como el Ra-226 tiene un t_{1/2} de 1600 años, la corrección por decaimiento durante el tiempo entre la elución y detección de no más de 12-15 hs, es despreciable.

Se puede observar que para las R1 la recuperación es mayor y coincide con los valores reportados por OIEA. En las R2 la recuperación cayó notablemente. Esto se puede deber a las pérdidas observadas en la primera centrifugación. La velocidad alcanzada no es suficiente para compactar el precipitado en el fondo por lo que al decantar el sobrenadante gran parte del

precipitado se resuspende y pierde. En este caso hay una limitante instrumental ya que si se aumentan las revoluciones de la centrifuga se corre el riesgo de rotura de los torpedos que contienen la muestra.

Muestra	% Recuperación	C _A Ra 226 Bq.L ⁻¹
R1 con 0,14 Bq/L	80%	0,15
R2 con 0,2 Bq/L	60%	0,3
R1 con 2 Bq/L	85%	2,1
R2 con 2 Bq/L	50%	2,1

Tabla 1: Recuperación del método de separación de Ra por co-precipitación y detección por LSC en una muestra sintética.

La recuperación se calculó por el método gravimétrico a partir de la masa de precipitado teórica de BaSO₄ y la real obtenida luego del secado el precipitado y se utilizó en cada muestra para el cálculo final de C_A. Optimizando el procedimiento de precipitación la recuperación se encuentra entre el 80-85%, en concordancia con el publicado por el OIEA.

Mínima Actividad Detectable

La **MDA** (Minimum Detectable Activity) se calcula a partir de dos valores, el Límite de decisión (L_c) y el Límite de detección (L_d) teniendo en cuenta el fondo del detector y la eficiencia de conteo, el tiempo de conteo para el blanco, las muestras y estándares, la recuperación del método, la alícuota de muestra analizada.

Según Currie (36) L_c es el nivel de señal neta para el cual por debajo, la señal de la muestra no tiene diferencias respecto de la señal del blanco del método; no hay radionucleído presente en la muestra y el L_d lo define como el nivel de señal neta que indica que está presente un particular radionucleído con un determinado valor de confianza. El L_d es la MDA.

Según la norma ISO 11929:2010 (37) estos valores se calculan de la siguiente manera:

$$L_d = \frac{2 \cdot L_c + \frac{1}{t_{M,S}} k^2 \cdot w}{1 - k^2 \cdot s^2(w)} \quad (\text{Bq L}^{-1} \text{ or Bq kg}^{-1})$$

Donde,

$$L_c = \frac{1}{w} \cdot k \cdot \sqrt{\frac{R_0}{t_{M,S}} + \frac{R_0}{t_{M,0}}} \quad (\text{Bq L}^{-1} \text{ or Bq kg}^{-1})$$

- R_0 , son las cuentas del fondo en s^{-1}
- k , es el factor de cobertura. En general se utiliza un k tal que la probabilidad de cometer un falso negativo (α) es igual a la de cometer un falso positivo (β) es decir $\alpha=\beta$ por lo tanto $k_{1-\alpha}=k_{1-\beta}=k$, para un 95 % de confianza.
- $t_{M,s}$ es el tiempo de conteo para la muestra en s .
- $t_{M,0}$ es el tiempo de conteo para el fondo en s .
- w se calcula utilizando la ecuación

$$w = \frac{1}{q_s \cdot \varepsilon \cdot \eta}$$

siendo,

- q_s es la masa, en kg o volumen de muestra, en L.
- ε es la eficiencia de conteo
- η es el rendimiento químico o recuperación del método para el radionucleído analizado
- $s(w)$ es la incertidumbre de w

Para hallar la MDA se analizan al menos 10 blancos preparados en las mismas condiciones que la muestra y se evalúa su su distribución σ . Se obtiene la media y el desvío estándar necesario para la estimación de la MDA.

La MDA se calcula considerando un k de 3,3, siendo $\alpha=\beta=0,05$ (95% de nivel de significación) y asumiendo varianza constante. Se calcula a partir de la ecuación:

$$MDA_i = k * \frac{\sigma}{t_{M,0*Eff*q_s}}$$

La MDA que utiliza solo dicha distribución se puede considerar como instrumental. Si se considera el rendimiento del método en ese caso la MDA es del método, equivalente al L_d de la ecuación anterior, y se halla de la forma:

$$MDA_m = \frac{MDA_i}{\eta}$$

Para el método de co-precipitación con BaSO₄ se obtuvieron los siguientes valores de los blancos, medidos por 3 hs:

Muestra	cuentas
B1	174,6
B1	176,4
B3	153,0
B4	135,0
B5	205,2
B6	158,4
B7	154,8
B8	158,4
B9	174,6
B10	176,4
B11	176,4
B12	144,0
B13	126,0
B14	237,6
B15	199,8
Promedio	170,0
σ	28,6

La distribución es normal y se puede observar en la Fig. 39. La distribución de los blancos independientes (n=15) posee una media de 170 cuentas, una mediana de 174 cuentas, y un ámbito de 126-238 cuentas.

La MDA instrumental es **14 mBq.L⁻¹**, teniendo en cuenta que: el tiempo de medición es de 10800 segundos, el volumen inicial de la muestra 0,5 L y la variación del conteo del fondo es de 28, 6 cuentas. Una vez hallado el rendimiento del método y utilizando el valor más bajo del rango, se calculó la MDA del método siendo de **18 mBq.L⁻¹**.

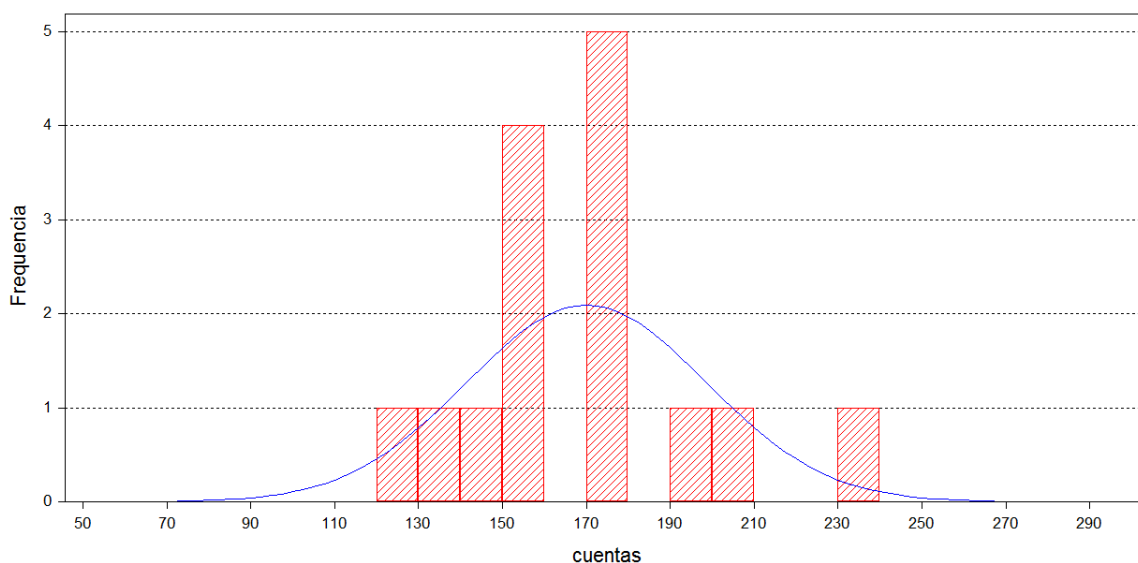


Fig. 39: Histograma de las cuentas de los blancos medidos por LSC.

Optimización de parámetros del HR-ICPMS

Se debió incorporar el isótopo 226 del Ra a la lista de elementos estándar que tiene el software del HR-ICPMS.

Diariamente se chequeó la calibración del campo magnético (B) vs las masas para baja resolución (Fig. 40). MDAC se refiere a Magnetic Digital Analog Conversion. La calibración de masas traslada señales analógicas, es decir números continuos de la escala de masas a pasos digitales usados para operar la bobina magnética. Este proceso se realiza sobre masas predefinidas que son luego convertidas a valores MDAC usados por el imán para buscar la posición de la masa seleccionada.

El HR-ICPMS permite además trabajar en media y alta resolución. En la Tabla 2 se encuentran las interferencias posibles con la masa 226 y la resolución mínima necesaria para resolverlas. Respecto de la interferencia con $^{88}\text{Sr}^{138}\text{Ba}^+$, este instrumento permite resolverla en media Resolución (>4000). El inconveniente es que subir de resolución implica una disminución de señal al 10% por lo tanto las pocas cuentas de Ra se perderían. Es por esta razón que se hace necesaria la separación y concentración del Ra antes de llegar a la etapa de detección.

Masa 226	
Especie	Resolución requerida
$^{88}\text{Sr}^{138}\text{Ba}^+$	1054
$^{87}\text{Sr}^{139}\text{La}^+$	1076
$^{86}\text{Sr}^{140}\text{Ce}^+$	1072
$^{186}\text{W}^{40}\text{Ar}^+$	2080
$^{209}\text{Bi}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$	5374
$^{208}\text{Pb}^{18}\text{O}^+$	4556

Tabla 2: Tabla de interferencias poliatómicas con la masa 226 y la resolución instrumental mínima para eliminarlas

Se optimizaron los parámetros de ingreso de muestra y enfoque de señal a diario (Tabla 3). Para esto se utilizó una solución de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Lu, que tiene un potencial de ionización de 5,43 eV, ya que está cercano en masa y tiene potencial de ionización similar al Ra (5,28 eV). También se chequeó la optimización siguiendo la masa de U (6,19 eV) siendo equivalente y al propio Ra-226 con una solución de 200pg.L^{-1} (Fig. 41).

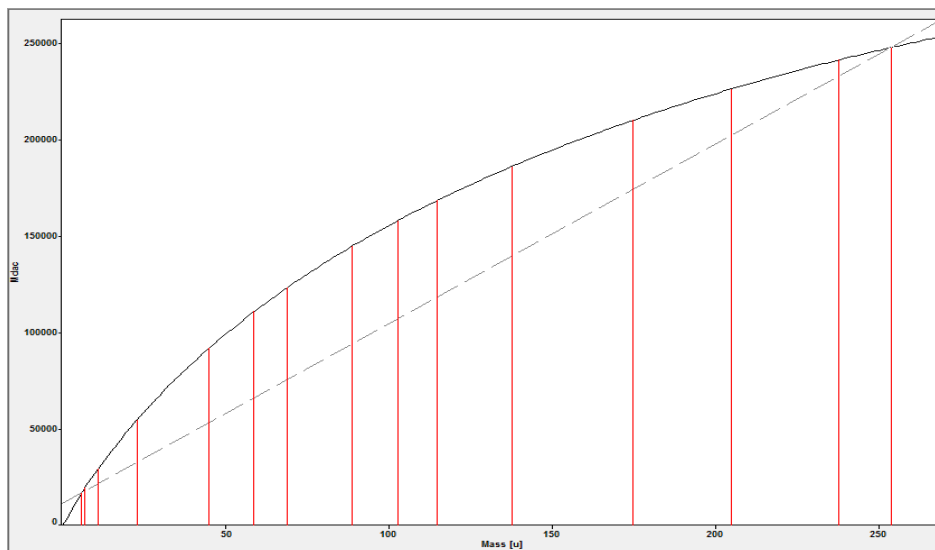


Fig. 42: Curva de calibración del B (MDAC) vs masa atómica (uma).

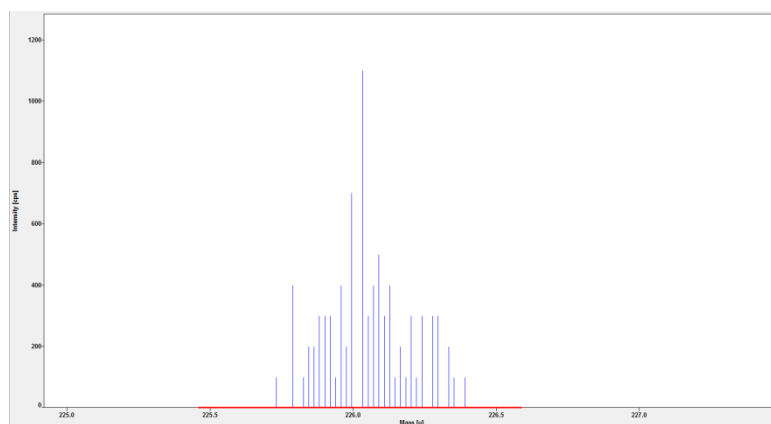


Fig. 43: Espectro de la masa 226 monitoreando una solución de 200 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ra-226.

En una primera prueba se utilizaron un tubo de bomba de diámetro interno de 0,762 mm y un nebulizador Micromist. En la Tabla 3 se muestran los parámetros instrumentales optimizados para lograr una óptima de señal del Lu y mínima generación de asociaciones poliatómicas (<10000 cps monitoreando el ion $^{24}\text{Mg}^{24}\text{Mg}^+$) y óxidos ($< 0,04\%$ de $^{175}\text{Lu}^{16}\text{O}^+ / ^{175}\text{Lu}^+$).

El valor óptimo de RF es de 1100 y corresponde a condiciones de Plasma Frío (“cool plasma”). En estas condiciones se mejoran los LD para muchos elementos, especialmente metales de los grupos I y II. Esto se debe a dos razones:

- A menor potencia del plasma, su temperatura es menor por lo que se reduce la ionización de Argón y por lo tanto se reducen las interferencias poli atómicas con base Ar^+ . Esto permite el uso de la baja resolución para medición de isótopos

que son muy afectados por las interferencias de Argón en modo Plasma Caliente (“hot plasma”). La desventaja de este modo es que las interferencias debido a clusters de agua o asociaciones poli atómicas por la matriz pueden aumentar.

Por esta razón este modo debe usarse solo para el análisis de muestras con bajo contenido de matriz para evitar sus efectos como las interferencias antes mencionadas o supresión de señal.

- En este modo, el plasma es más débil y se reduce la interacción entre el plasma y la interfase de muestra (cono de muestra y la punta del inyector y la antorcha). Esto con lleva a una reducción de la contribución elemental de los componentes de estas partes. Es un efecto muy significativo consiguiéndose mejores blancos. Es decir, aun con la baja de sensibilidad que conlleva este modo, la disminución notable de la contribución de los blancos permite alcanzar LD mejores que en modo plasma caliente.

El ruido de fondo aleatorio es idéntico en ambos modos.

Parámetro		Rango evaluado	Valor óptimo
Potencia de RF (W)		850-1250	1100
Plasma (L/min)	Flujo del gas muestra	16,0	
	Flujo del gas auxiliar	1,0	
	Flujo del gas de plasma	1,1-1,5	1,13
	Electrodo de guarda	activado	
Lentes (V)	Extracción	Optimizado a diario según máxima sensibilidad para Ra-226 y mínima LuO ⁺ /Lu ⁺	-1992
	Foco		-1236
	Deflexión X		-4,40
	Deflexión Y		1,67
	Forma		113
Ingreso de muestra	Velocidad de bomba peristáltica (rpm)	10	
Ingreso de muestra	Diámetro Interno tubo de bomba (mm)	0,508	
Adquisición de datos	Ventana de masas (%)	150	
Adquisición de datos	Ventana de integración (%)	80	
	Número de pases	31	
	Número de replicas	3	
	Tiempo de adquisición (s)	0,01	

Tabla 3: Parámetros instrumentales de ingreso de muestra utilizando nebulizador Micromist

Se preparó una curva de calibrado de Ra en medio HNO₃ 2% en el rango de 25-200 pg.L⁻¹, obteniéndose un r² de 0,9766 (Fig. 44).

Se midieron 7 blancos fortificados con 0,4 Bq.L⁻¹. Se obtuvo un Límite de Detección instrumental de 2,48 ppq (92 mBq.L⁻¹), igual a 3*σ, siendo σ el desvío estándar de las mediciones.

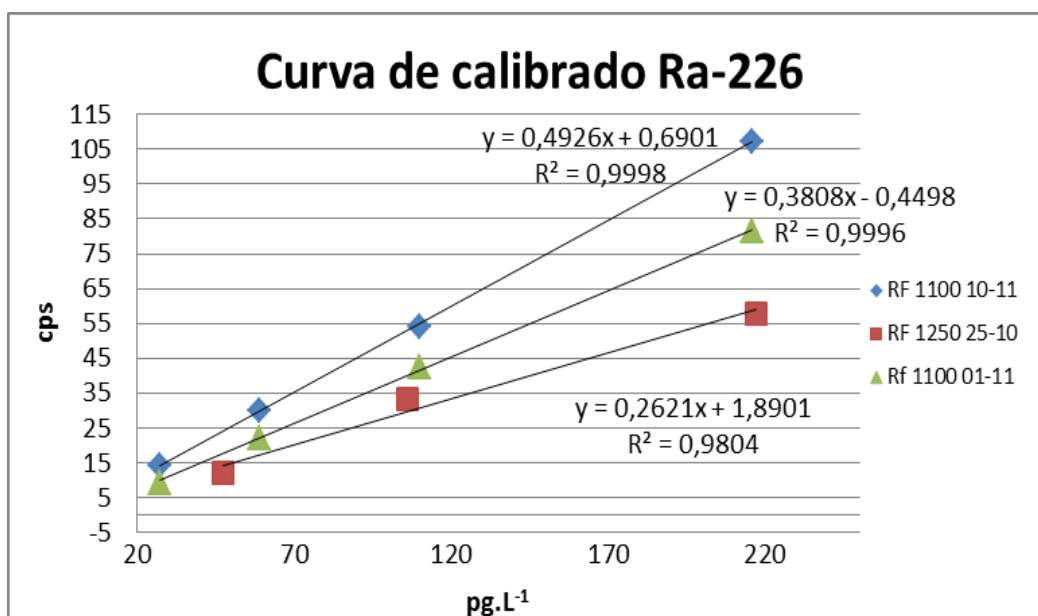


Fig. 44: Curva de calibrado de Ra por HR-ICPMS con diferentes parámetros de tuneo de señal.

En la Tabla 4 se muestra el monitoreo de la señal 226 en presencia de distintas cantidades de Sr y Ba simulando las posibles concentraciones de estos elementos en el eluido de la columna, las cps que aportan a dicha masa y el desvío estándar (STD) de las mismas. En el rango estudiado las cps fueron no mayores a 4 cps. Este efecto es dependiente de la calibración instrumental y sensibilidad durante ese día. Se observa que a concentraciones crecientes de Sr y Ba hay un aumento aleatorio y leve del fondo para la masa 226. El ion ⁸⁸Sr¹³⁸Ba⁺ es isobárico con ²²⁶Ra⁺.

Esto indica que dependiendo de las concentraciones iniciales de estos elementos en la muestra incógnita, puede ser necesario adicionar una segunda etapa de purificación de la fracción de Ra.

$\mu\text{g.L}^{-1}$ de Sr y Ba	cps 226	STD cps 226
0,5	0,0	0,0
1	0,4	0,7
5	0,2	0,3
10	0,1	0,2
50	0,1	0,1
100	1,7	0,2
150	2,1	0,6
200	1,7	0,2
350	3,6	0,4

Tabla 4: Concentraciones aparentes de Ra en presencia de Sr y Ba

Así mismo se monitoreó la masa 226 aspirando una solución de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ de todos los elementos que pueden llegar a formar las interferencias mostradas en la Tabla 1. En este caso no se observó señal alguna

Se aplicó el método de separación y detección planteado a una muestra sintética fortificada con Ra-226 y concentraciones reales de Sr, U, Pb y Ba.

Muestra Sintética:

Se aplicó el método de separación de Ra por columna y detección por HR-ICPMS en una muestra sintética fortificada con $0,3 \text{ Bq.L}^{-1}$ de Ra. Los volúmenes de lavado y elución fueron 15 mL y 20 mL respectivamente de HCl 4M.

La fracción eluída se evaporó a sequedad y se retomó con 5 mL de HNO_3 2%.

En la Tabla 5 se encuentra el resultado y el cálculo de recuperación del método respecto de las concentraciones iniciales. Se observa que respecto de los $0,3 \text{ Bq.L}^{-1}$ con los que se fortificó la muestra (que equivalen a $8,40 \text{ pg.L}^{-1}$), considerando un factor de concentración post columna de 5, la concentración medida por HR-ICPMS fue de $7,98 \text{ pg.L}^{-1}$ que significa un 95% de recuperación del método completo. Según las variaciones de sensibilidad del espectrómetro el rango de recuperación varía entre 95-99%.

Concentración	Ra 226 pg.L ⁻¹	C _A Ra 226 Bq. L ⁻¹
Muestra sintética fortificada con 0,3 Bq.L ⁻¹	7,98	0,33
Concentración original según método	8,40	0,35
% Recuperación	95-99	

Tabla 5: recuperación del método de separación de Ra por columna y detección por HRICPMS en muestra sintética.

La concentración de Ra-226 se obtuvo en Bq.L⁻¹ y se calculó a partir de la ecuación:

$$C_A = \frac{(C_{A0} - C_{Ab}) * V_i}{V_f}$$

Siendo,

- C_{A0} la concentración de actividad de la muestra interpolada en la curva de calibración.
- C_{AB} la concentración de actividad del blanco.
- V_i es el volumen de muestra que se sembró en la columna.
- V_f es el volumen con el que se retomó la fracción eluída de la columna.

Mínima Actividad Detectable

En la Tabla 6 se muestran el LD y LC hallados a partir de la medición de 7 blancos fortificados con 0,4 Bq.L⁻¹. La definición de LD corresponde al valor de concentración de un analito para el que la probabilidad de declarar erróneamente su presencia (error α) es igual a la probabilidad de declarar erróneamente su ausencia (error β). La IUPAC recomienda que $\alpha=\beta=0,05$ para un 95% de confianza. Esta definición coincide con la utilizada anteriormente en LSC por lo que el LD en este método es la MDA y se calcula de la forma:

$$LD; LC = k * \sigma$$

Siendo σ el desvío estándar de la señal de los blancos fortificados y k el factor de cobertura, igual a 3 para el LD y 10 para el LC.

	Ra 226 ppq	A Ra 226 mBq.L⁻¹
LD	2,48	92
LC	10,84	401

Tabla 6: LD y LC instrumentales para HR-IPCMS

En este caso, la MDA instrumental es entonces de 92 mBq.L⁻¹ y considerando la recuperación del método de 95%, es de **97 mBq.L⁻¹**.

Capítulo VI: Análisis de muestras reales fortificadas - Comparación de Métodos

Muestras reales

El método de separación por columna también fue aplicado a muestras reales de a) agua potable de consumo fortificada y b) una muestra real de agua de natural con alto contenido de uranio y radio.

a) Muestra Agua potable fortificada

Se prepararon 4 réplicas de 500 mL de agua de canilla dopadas con $0,2 \text{ Bq.L}^{-1}$ de Ra 226 a las que se les aplicó el método de separación por columna y posterior detección por LSC o por HR-IPCMS (Tabla 7).

Para las réplicas a medir por LSC los volúmenes de lavado y elución fueron de 10 y 25 mL de HCl 4M respectivamente. La fracción de eluido se evaporó a sequedad y se retomó con 5 mL de HNO_3 0,5 M.

Para las réplicas a medir por HR-IPCMS los volúmenes de lavado y elución fueron de 15 y 20 mL de HCl 4M respectivamente. La fracción de eluido se evaporó a sequedad y se retomó con 5 mL de HNO_3 2%.

Muestra	Ra 226 ppq	C_A Ra 226 Bq.L^{-1}	% Recuperación
Replica 1 - LSC	1,622	0,06	29,85
Replica 4 - LSC	1,081	0,04	19,14
Replica 2-HR-IPCMS	4,759	0,176	87,74
Replica 3- HR-IPCMS	1,031	0,038	18,64

Tabla 7: Cuantificación de muestra agua de canilla fortificada por LSC y HR-IPCMS con pasaje previo por columna

Debido a la precipitación de sales por la evaporación de un gran volumen de agua, la recuperación no es constante y puede llevar a grandes pérdidas como se observó en las Réplicas 1, 3 y 4.

b) Muestra Agua Natural

En la Tabla 8 se muestra el análisis multielemental por Q-ICPMS para conocer el contenido de la matriz y las concentraciones de Ra obtenidas del análisis de un agua natural de la que se sospecha cuenta con alto contenido de Ra-226.

Muestra	Sr $\mu\text{g.L}^{-1}$	Ba $\mu\text{g.L}^{-1}$	Pb $\mu\text{g.L}^{-1}$	U $\mu\text{g.L}^{-1}$
Agua Natural	3157	38	3	11120

Tabla 8: Concentración en $\mu\text{g.L}^{-1}$ de elementos de interés en la muestra de Agua Natural.

La muestra fue pretratada aplicando los métodos de separación estudiados y analizada por LSC o HR-ICPMS. La co-precipitación se realizó partiendo de 500 mL de muestra y analizando por LSC (Fig. 45 a,b,c); si bien la concentración inicial de Pb no es elevada, se decidió aplicar el método descrito completo para su evaluación global. La recuperación se calculó por gravimetría a partir del precipitado obtenido y varió en el rango de 44-98%.

La separación por columna se realizó partiendo de 25 mL de muestra, aplicando el procedimiento de lavado y elución optimizado y analizando por HR-ICPMS. La recuperación se calculó a partir del pasaje de una muestra sintética fortificada y fue de 95%.

En la Tabla 9 se encuentran la concentración de Ra de las réplicas analizadas sin separación previa y con separación en columna y posterior detección por HR-ICPMS.

Muestra	pg.L^{-1} (Bq.L^{-1}) Ra 226	
	Co-precipitación / LSC *	Columna / HR-ICPMS**
Agua Natural	11,44 (0,40)	112,83 (4,17)
	7,56 (0,28)	
	5,52 (0,20)	

*Valor corregido por recuperación gravimétrica

**Valor corregido por recuperación de muestra sintética según técnica analítica

Tabla 9: Concentración y C_A de una muestra real de agua natural analizada aplicando los dos métodos de separación y las dos técnicas de detección estudiadas.

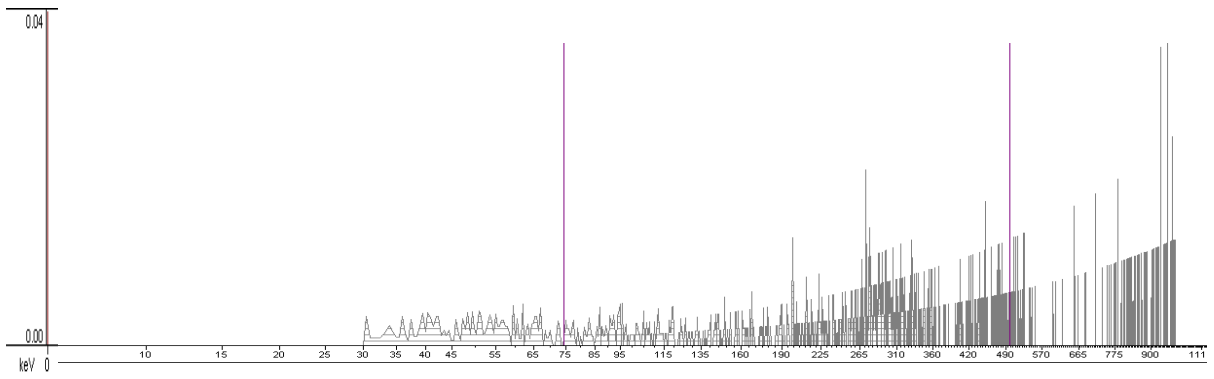


Fig. 45a: Espectro α de la réplica 1 del agua natural medida por co-precipitación previa y LSC

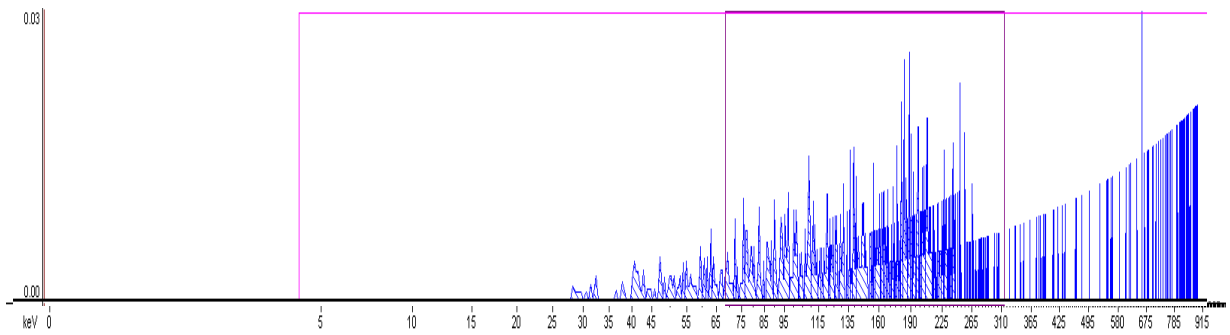


Fig. 45b: Espectro α de la réplica 2 del agua natural medida por co-precipitación previa y LSC

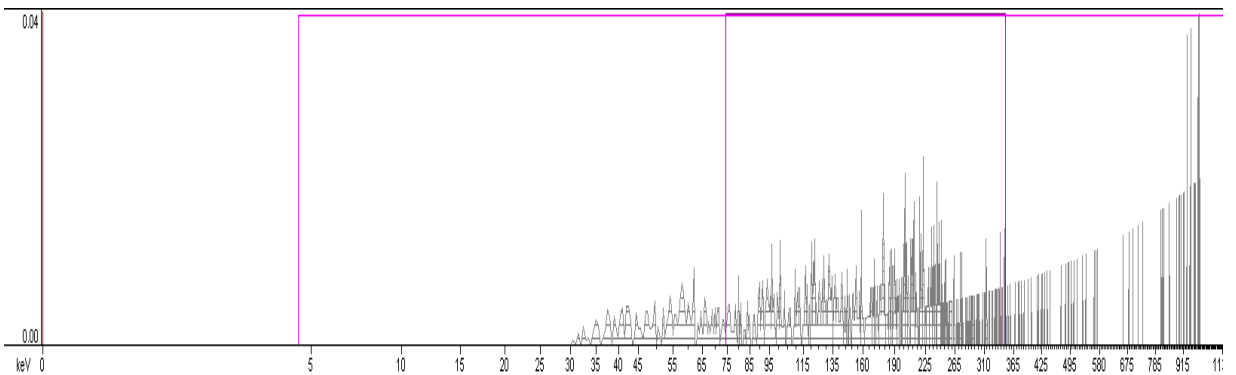


Fig. 45c: Espectro α de la réplica 3 del agua natural medida por co-precipitación previa y LSC

El resultado para la muestra pasada por columna y analizada por HR-ICPMS arrojó una concentración mayor que el último punto de la curva de calibrado. Por el contenido de Radio original en principio se podría pensar que no hubiese sido necesario un factor de concentración de 5 para la muestra; esto además acortaría el tiempo de sembrado de la columna.

Del estudio de la tabla anterior se puede observar una disparidad de resultados. La concentración de Ra-226 en las réplicas tratadas por co-precipitación da una media de 0,30 Bq.L⁻¹ y un RSD de 37%. Para el método de HR-ICPMS aún no se cuenta con suficientes datos para tener una estadística adecuada pero en este primer análisis se observa un aumento en la C_A. Este aumento se puede deber a posibles interferentes presentes en la muestra original y que fueron también concentrados y co-eluidos junto con el Radio en la columna.

La presencia de la interferencia debido a Sr y Ba fue monitoreada y considerada en el cálculo de la C_A por lo que pueden haber otros interferentes del tipo de los descritos en la Tabla 2 y que deben ser evaluados en su contribución a la señal de la masa 226.

Al utilizar la separación por columna y detección por LSC se obtuvieron resultados mayores a los de co-precipitación y próximos a los obtenidos por HR-ICPMS. En este caso el volumen de lavado fue de solo 10 mL en lugar 15 mL y la fracción de elución se aumentó a 25 mL (y no 20 mL). Es probable que parte del uranio original de la muestra haya co-eluido con el Radio y al LSC no ser una técnica selectiva, los resultados pueden haber estado sobrestimados por la interferencia en la región α . En la Fig. 46 se observa el espectro de una de las réplicas analizadas en este modo y se puede observar como la ROI se ve afectada por otros emisores α , ya sea las hijas del Ra-226 que empezaron a crecer o alguno de los isotopos del uranio emisores α .

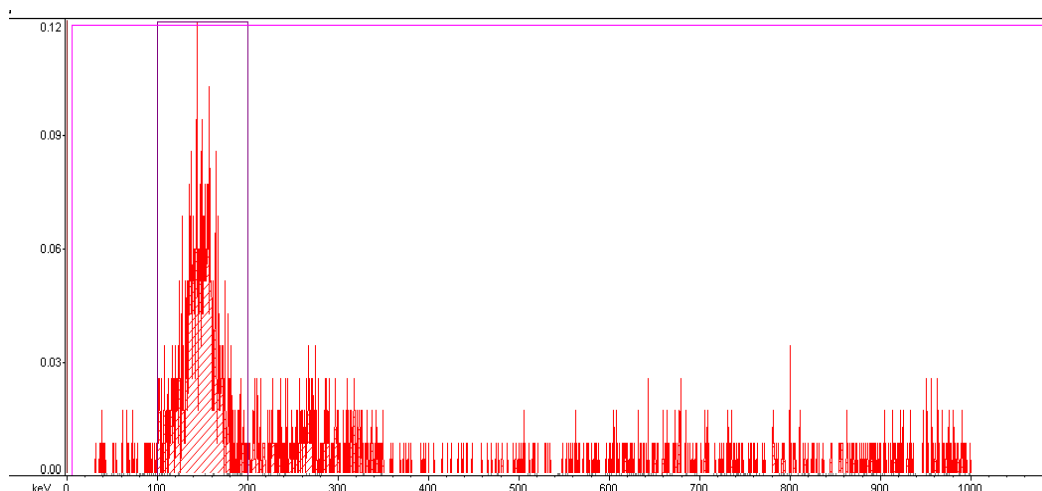


Fig. 46: Espectro α de la muestra de agua natural pretratada por columna y medida por LSC

Comparación de métodos

A partir del análisis de muestras fortificadas, se desarrollaron y optimizaron dos métodos rápidos de separación y pre-concentración del Radio para posterior detección por dos técnicas analíticas diferentes pero con sensibilidad y límites de detección comparables. Los parámetros que los caracterizan, se encuentran en la Tabla 10.

Parámetros	Co-precipitación y detección por LSC	Separación por columna
		HR-ICPMS
Tiempo de separación	3 hs	7 hs
Tiempo de detección	3 hs	3 min
Volumen muestra analizada	500 mL	25 mL
Recuperación	80-85 %	95-99%
MDA del método	18 mBq.L ⁻¹	97 mBq.L ⁻¹
Posibles Interferentes	Emisores α (U nat, hijas de Ra-226)	Sr, Ba, La, Nd, W, Pb, Bi

Tabla 10: Comparación de los dos métodos de separación y detección estudiados.

El Centelleo Líquido es una técnica analítica sensible y que consume altos tiempos de detección; no es selectiva para el Radio debido a que la zona de energías del espectro que es de interés para la cuantificación de actividad α es la misma para muchos otros radionucleídos emisores α posiblemente presentes en la muestra original, como lo son U-235 y U-238 entre otros. Es por esto que es muy importante la separación radioquímica del Radio antes de su detección y el método más adecuado es el de co-precipitación antes estudiado. Es un método rápido, complejo y selectivo para separar al Radio.

El método de separación por columna es rápido, de baja complejidad y si bien no es selectivo para la separación de Radio, se puede aislar su contenido respecto de la matriz original con factores de concentración que lo hacen cuantificable en el ámbito de calibración del HR-ICPMS. Esto es aplicable a muestras de agua cuyo contenido de Radio esté próximo a los 0,3 Bq.L⁻¹.

La espectrometría de masas de alta resolución para este elemento se debe trabajar en baja resolución por lo que en estas condiciones tampoco es una técnica selectiva ya que a dicha masa nominal de 226 pueden coexistir señales provenientes de diferentes iones poliatómicos isobáricos con el Ra-226. Como no es factible un aumento de resolución por perderse la señal del Radio, es necesario adicionar previamente a la detección, una etapa separativa selectiva para el Radio o para sus interferentes, como la extracción cromatográfica.

Ambos métodos son óptimos para la separación de Radio considerando su baja abundancia en las muestras ambientales.

Del análisis de una muestra de agua natural con alto contenido de uranio y que se sospechaba tenía alta concentración de Ra-226, los resultados muestran diferencias entre un método y otro debido a la complejidad de la matriz por ser una muestra real y cómo repercute en la detección según el principio físico en que se basa cada técnica. Para la separación de Ra-226 por columna y detección por HR-ICPMS, es necesario continuar con el estudio y separación de todos los interferentes presentes en la matriz para evitar resultados sobreestimados, así como aumentar la sensibilidad instrumental para alcanzar límites de detección más bajos.

La combinación de la separación por columna y detección por LSC reúne las ventajas de ambas técnicas como lo son la rapidez, baja complejidad y alta sensibilidad, pero no la selectividad. Para poder utilizarlas juntas es importante la separación del Radio en más de una etapa para disminuir la probabilidad de co-elución de interferentes en este caso emisores α como el uranio, que si se encuentra en muy alta concentración en la muestra original, la cola del pico no se elimina en el lavado de la columna de intercambio iónico sino se suma en la fracción de elución del Radio.

Este inconveniente no se detectó en el análisis de muestras de agua potable fortificadas ya que allí el problema fue la precipitación de sales en la etapa de evaporación siendo la etapa de mayor pérdida; se descartó esta metodología para futuras muestras.

Capítulo VII: Incertidumbre

La incertidumbre de la medición es un parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de la cantidad de valores que se atribuyen a un mensurando, basándose en la información utilizada (38).

Cualquier medición está afectada por diversos tipos de desviaciones que impiden dar la seguridad total a la lectura o valores medidos. Por lo tanto el resultado de una medición es solamente una aproximación al valor del mensurando asociado a la incertidumbre con que se realizó la medición.

En términos generales, la medición de la incertidumbre contiene muchos componentes. Algunos de ellos pueden ser evaluados a través de la distribución estadística de los resultados de una serie de mediciones y pueden ser caracterizados, a través de desviaciones estándar experimentales.

Los otros componentes, que también pueden ser caracterizados por desviaciones estándar, son evaluados a partir de las distribuciones de probabilidad asumidas, sobre la base de la experiencia u otra información.

Si bien en este trabajo no se incluye una estimación de la incertidumbre de los métodos desarrollados, sí se realizó una identificación de las posibles fuentes de incertidumbre de cada técnica utilizada, para un futuro cálculo de incertidumbre.

Fuentes de incertidumbre en Centelleo Líquido para la determinación de Ra-226

La concentración de Ra-226 se obtiene a partir de la siguiente ecuación, donde se observan las fuentes posibles de incertidumbre:

$$C_A = \frac{n_{Ra-226}}{\epsilon_{Ra-226} * V} * e^{\lambda_{Ra-226} * t}$$

- Factores que afecten la Eficiencia de medición: el Quenching de la muestra y con ello, la separación α/β , interacción solvente-cóctel, autoabsorción de la fuente.
- Conteo del fondo y de la muestra
- Masa (o volumen) de la muestra

Además se deben considerar posibles interferentes de la muestra y el rendimiento del método que puede ser evaluado a partir de la incorporación de un radiotrazador.

En las muestras próximas a la MDA, el mayor contribuyente de la incertidumbre corresponde al conteo del fondo y en este caso, si se tiene una distribución de blancos, se puede estimar la incertidumbre como el desvío estándar de dicha distribución o bien la raíz de las cuentas del fondo, correspondiente a la zona espectral establecida y al mismo tiempo de conteo que la muestra.

Fuentes de incertidumbre en Espectrometría de Masas para la determinación de Ra-226

La concentración de Ra-226 se obtiene a partir de la siguiente ecuación y se observan las fuentes posibles de incertidumbre:

$$C_A = \frac{(C_{A0} - C_{Ab}) * V_i}{V_f}$$

- Concentración de la muestra interpolada en la curva de calibración. En caso de la incorporación de estándar interno la curva de calibrado se construye a partir de la relación de señal del Ra-226 respecto de la señal de estándar interno.
- Concentración de Ra-226 en el blanco.
- Construcción de la curva de calibrado a partir de testigos preparados por dilución de una solución estándar certificada de Ra-226.
- Factor de dilución que depende del Volumen inicial de muestra a separar y el Volumen final de recolectado del eluido de columna.

Igual que en LSC se deben considerar además la presencia de interferentes.

Incertidumbre de la separación

Para el cálculo de incertidumbre en la determinación de Ra-226 ya sea por LSC o por HR-ICPMS, que involucran un método de separación previa por columna o co-precipitación, el aporte de incertidumbre de la separación se evalúa considerando el rendimiento del método y su variación. Este factor es el principal contribuyente de esa etapa y se determina analizando réplicas de muestras fortificadas con una C_A de Ra-226 perfectamente conocida, hallando la media y desvío estándar del rendimiento; esta fuente se propaga junto con el resto de las fuentes explicadas anteriormente para obtener la incertidumbre combinada del método.

Dicho valor de incertidumbre combinada se multiplica por un factor de cobertura k , normalmente igual a 2 y establece un +/-, es decir un intervalo de confianza alrededor de la media determinada en el método y para el cual se tiene un 95% de confianza de que incluye el valor verdadero de la muestra incógnita.

Capítulo VIII: Conclusión

El Radio es un elemento radiactivo contaminante en el medio ambiente debido a su posible aporte de dosis radiactiva a las personas, en particular el isótopo Ra-226. Esto se debe a que, si bien su abundancia es baja, tiene una alta actividad específica y ya que tiene un comportamiento químico similar a elementos indispensables para la vida humana, es muy fácil su ingesta en el organismo y bioacumulación.

Existe la necesidad de contar con métodos sensibles y rápidos de cuantificación de Ra-226. Es importante también poder contar con diferentes alternativas de cuantificación en base al tipo de muestra a analizar, el grado de contaminación e insumos asociados. En este trabajo se estudiaron dos métodos viables y de alcance comparable, de acuerdo a la disponibilidad de equipamiento y consumibles en la CNEA.

El método de separación por co-precipitación es rápido (3 hs) y requiere de gran variedad y cantidad de reactivos. El rendimiento obtenido para muestras fortificadas es adecuado (80-85%) trabajando con volúmenes no superiores a 200 mL por lo que requiere un paso de evaporación previo o decantación en caso de muestras con muy bajo contenido de Radio, de manera de aumentar el volumen y por lo tanto disminuir la MDA. Esta etapa previa alargaría unas horas el tratamiento. La MDA del método fue de **18 mBq.L⁻¹** en concordancia con el reportado por el OIEA (32).

El rendimiento calculado gravimétricamente es adecuado aunque puede haber errores por defecto en el caso de fallas en el secado del filtro (exceso por humedad residual o pérdidas por resquebrajamiento del precipitado y caída en el pasaje al vial). Un siguiente paso será la adición de un radiotrazador como el Ba-133 en cada muestra, para monitorear y calcular el rendimiento por espectrometría y de esa manera independizarse de la pesada del filtro.

En este tipo de métodos de separación con detección por LSC, aumentar el tiempo de conteo, se observó que es un factor importante para lograr óptimos valores de MDA pero se debe tener en cuenta que aumentar demasiado el tiempo es contraproducente por la aparición de las hijas del Ra-226 que interfieren en la zona espectral de interés y dan resultados sobreestimados.

El método de separación por columna es rápido (7 hs entre sembrado, elución de fracción y evaporación) y no requiere de muchos reactivos, solamente las soluciones del ácido utilizadas para la activación y lavado de columna. El rendimiento en muestras sintéticas fortificadas es óptimo (>95%). La detección por HR-ICPMS es rápida y la MDA del método resultó ser de **97 mBq.L⁻¹**. En este método, el tiempo transcurrido entre la elución de la fracción

de Radio y la detección por HR-ICPMS no es crítico, ya que la variación en masa que significa la desintegración radiactiva del Ra-226 es despreciable.

En muestras con alto SDT es importante el agregado de un estándar interno para corregir posibles fluctuaciones de la señal por efectos de matriz, no es recomendable una evaporación de la muestra para concentrarla ya que las recuperaciones luego del pasaje por columna no son buenas.

Además se debe realizar una caracterización inicial de la muestra para determinar posibles interferentes en la fracción de eluido, que pueden llegar concentrarse y afectar la detección dando resultados sobreestimados. Se continuará trabajando en la evaluación de los distintos posible interferentes en la masa 226 y además, en la optimización de una segunda etapa de separación del Radio por extracción cromatográfica para disminuir aún más la presencia de esos interferentes en el eluido.

Para este método también será un próximo paso el agregado a cada muestra de un radiotrazador adecuado como el Ba-133, en muy baja proporción, que deberá ser cuantificado previo al análisis por HR-ICPMS.

Se evaluó utilizar la separación por columna y detección por LSC pero la MDA calculada fue superior a la obtenida por el método de co-precipitación haciendo el método no viable para la detección rápida de Radio en muestras sensibles como ambientales o en aguas de consumo.

Del estudio de una muestra real de agua natural, por los dos métodos de separación estudiados, cada uno con su técnica de detección determinada, se pudo observar una disparidad en los resultados. Una hipótesis sobre la discrepancia entre los métodos es la presencia de elementos que para HR-ICPMS son interferentes y aportan señal a la masa 226. Se continuará con el estudio de dichos interferentes y la adición de un segundo paso de separación en columna por extracción cromatográfica para aumentar la selectividad hacia el Radio en la fracción de eluido.

La MDA hallada para el método de separación por columna y detección por HR-ICPMS no alcanza los valores de separación por co-precipitación y detección por LSC pero es suficiente para evaluar posible contaminación respecto de las C_A límites determinadas por los organismos internacionales como OMS y EPA. Este método se plantea como una alternativa viable, rápida y directa para realizar una primera detección de Ra-226 y cuantificación en muestras contaminadas con Radio.

En este punto se alcanzó un máximo de sensibilidad instrumental con las posibilidades actuales del espectrómetro. Es posible bajar aún más la MDA implementando mejoras instrumentales como lo es la adquisición de un nebulizador ultrasónico y refrigerado que mejora la sensibilidad hasta 10 veces, aumenta la eficiencia de transporte del analito y disminuye la carga de solvente en el plasma lo que reduce las interferencias poliatómicas basadas en la formación de óxidos..

Como los límites de Radio en aguas de consumo incluyen al Ra-228, es indispensable la optimización de LSC en la zona espectral β ya que en este caso la Eficiencia de conteo es baja y muy dependiente del grado de quenching de la muestra, por lo que se requiere una rigurosa calibración del parámetro tSIE. Será una acción a seguir la cuantificación del MDA y la C_A de las muestras considerando el aporte de ambos isótopos.

Respecto de HR-ICPMS, se estudiará la ampliación del método incluyendo la masa 228 luego de la mejora instrumental y de sensibilidad planteada.

Bibliografía

1. Walencik B, et al. Natural Radioactivity in underground water from the outer carpathians in Poland with the use of nuclear spectrometry techniques. *Appl. Radiat. Isotopes*. 2010, 65, 1095.
2. Cothorn CR. Rebers PA. (Eds) Radon, radium and uranium in drinking water. Chelsea, Mich.: Lewis Publishers. 1990.
3. Technical Report N°476. The Environmental Behavior of Radium: Revised Edition. IAEA. Vienna. 2014.
4. International Atomic Energy Agency. The environmental behavior of radium. Vienna: IAEA; 1990 (Technical Report, STI/DOC/10/310).
5. Marovic G. et al. Radium-226 in thermal and mineral springs of Croatia and associated health risks. *J. Environ. Radioactiv.* 1996, 33, 309.
6. AR 10.1.1. Norma Básica de Seguridad Radiológica. Rev. 3 ARN. 2003.
7. Guía AR 8, Revisión 0. Niveles Genéricos de Dispensa. ARN. 2011.
8. WHO - Guidelines for Drinking-water Quality. 3rd edition. Vol 1. Recommendations. Geneva, 2004.
9. Nuccetelli C., Rusconi R., Forte M. Radioactivity in drinking water: regulations, monitoring results and radiation protection issues. *Ann. Ist. Super Sanità*. 2012, 48, 362.
10. United States Environmental Protection Agency. National primary drinking water regulations; radionuclides; final rule. Part II. 40 CFR Parts 9, 141 and 142. Washington DC: USEPA; 2000.
11. Hou X., Roos, P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Anal. Chim. Acta*. 2008, 608(2), 105.
12. Moreno J. Preparation of thin sources for alpha-spectrometry by coprecipitation of Ra with Ba sulfate. ITG. IAEA Advance Training Course on Marine Radioactivity.
13. Analytical Methodology for the Determination of Radium Isotopes in Environmental Samples. IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 19. VIENNA, 2010.
14. Becker J.S. Inor. Mass Spectrom. Principles and Applications. Ed. John Wiley & Sons, Ltd. 2007. England.
15. Paper de interferencias poli atómicas en ICP
16. Larivière D. et al. Micro-extraction procedures for the determination of Ra-226 in well waters by SF-ICP-MS. *Anal. Chim. Acta*. 2005, 528, 175.
17. Park C.J. et al. Determination of Ra-226 in mineral waters by HR-ICPMS after sample preparation by cation exchange. *JAAS*. 1999, 14, 223.
18. Tanner S.D. et al. *Spectrochim. Acta B*. 2002, 57, 1361.

19. Bandura D.R. et al. J. Mass Spectrom. 2006, 256, 312.
20. Amr M.A., Abdel-Lateef A.M. Comparing capability of collision/reaction cell quadrupole and sector field inductively coupled plasma mass spectrometers for interference removal from ^{90}Sr , ^{137}Cs and ^{226}Ra . Int. J. of Mass Spetrom. 2011, 299, 184.
21. Amr M.A., et al. Ultratrace determination of Radium-226 in mineral water by collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. Int. J. of Phys. Sci. 2013, 1, 011.
22. Joannon S, Pin C. Ultra trace determination of ^{226}Ra in thermal waters by high sensitivity quadrupole ICP-mass spectrometry following selective extraction and concentration using radium-specific membrane disks. JAAS. 2001, 16, 32.
23. Copia L. et al. Low-level ^{226}Ra determination in groundwater by SF-ICP-MS: optimization of separation and pre-concentration methods. J. of Anal. Sci. and Tech. 2015, 6, 22.
24. Evans R.D. et al. Continuous online determination of ^{226}Ra in liquid effluents using automated column chromatography-ICP-MS. Can. J. Chem. 2015, 93, 1-6.
25. Benkhedda K. et al. Hyphenation of flow injection on-line pre concentration and ICP-MS for the rapid determination of ^{226}Ra in natural waters. JAAS. 2005, 20, 523.
26. Andrews A.H. et al. Application of an ion-exchange separation technique and thermal ionization mass spectrometry to ^{226}Ra determination in otoliths for radiometric age determination of long-lived fishes. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 1999, 56, 1329.
27. Manual de usuario, S2 Picofox. Bruker. Alemania.
28. Element 2/Element XR Operating Manual. Rev. B. Thermo Fisher Scientific.
29. B2810 TR, B2910TR, B3110TR, and B3180TR/SL Manual de Operación Tri-Carb Liquid Scintillation Analyzer. Rev. A, 2009. Perkin Elmer.
30. Grand F., Merino J., Bruno J., Assessment of the radium-barium co-precipitation and its potential influence on the solubility of Ra in the near-field. SKB TR-08-07, Svensk Kärnbränslehantering AB. 2008.
31. Bosbach D., Böttle M., Volker M. Experimental Study on Ra^{+2} uptake in barite (BaSO_4). Kinetics of solid solution formation via BaSO_4 dissolution and $\text{Ra}_x\text{Ba}_{1-x}\text{SO}_4$ (re) precipitation. Karlsruhe Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung (INE). Svensk Kärnbränslehantering AB. 2010.
32. Reporte Técnico IAEA/AQ/39. A Procedure for the Rapid Determination of ^{226}Ra and ^{228}Ra in Drinking Water by Liquid Scintillation Counting. 2014.
33. Strelow F.W. An ion exchange selectivity scale of cations based on equilibrium distribution coefficients. National Chemical Research Laboratory, South African Council for Scientific and Industrial Research, Pretoria, South Africa. 1960, 32, 9.
34. Strelow F.W., Rethemeyer R., Bothma C.J. Ion exchange selectivity scales for cations in nitric acid and sulfuric acid media with a sulfonated polystyrene resin. National Chemical Research Laboratory, South African Council for Scientific and Industrial Research, Pretoria, South Africa. 1965, 37, 1.
35. http://www.eichrom.com/products/info/sr_resin.aspx

36. Currie L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination – application to radiochemistry. *Anal Chem.* 1968, 40, 586.
37. Norma ISO 11929-7. Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements. Part 7: Fundamentals and general applications. 2010.
38. Vocabulario Internacional de Metrología – Conceptos Fundamentales y Generales. JCGM 200:2012.