

***“Desarrollo y optimización del método para
determinar ^{90}Sr en suelos y sedimentos”***

**ESPECIALIZACIÓN EN RADIOQUÍMICA
Y APLICACIONES NUCLEARES**

Alumno: Ing. Damián Ezequiel Ullmann

Directora: Mag. Luciana Cerchietti

Co-directora: Bioq. Andrea Gabriela Rojas

Diciembre 2017



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 decirles gracias:

A las autoridades de la Comisión Nacional de Energía Atómica por permitir formarme profesionalmente y descubrir una pasión por la vida nuclear y la radioquímica.

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 directora Mag. Luciana Cerchietti por su constante apoyo, fe y confianza depositada en mí. Por ser una guía indispensable en el desarrollo y armado de un trabajo completo y de relevancia.

A la Dra. Graciela Custo y su personal del Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del CAC, especialmente a María Fernanda Gonzales Sintas, por abrirme las puertas de su laboratorio, capacitarme en esta técnica y acompañarme en el desarrollo inicial de este trabajo.

A mi jefa y co-directora Bioq. Andrea Gabriela Rojas de este trabajo por ser la impulsora en la elección del tema de estudio para el trabajo.

A mis compañeros del laboratorio de Dosimetría Personal y de Área del CAE, especialmente Yamila García, por su paciencia y ayuda cuando la necesité.

Indice

Capítulo 1: Introducción	3
Estroncio	3
Propiedades químicas y efectos a la salud	4
Objetivos	6
Antecedentes	7
Regulación	8
Capítulo 2: Desarrollo	9
Técnicas analíticas empleadas	9
Fluorescencia de rayos X (FRX)	9
Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)	11
Centelleo líquido (LSC).....	13
Técnica separativa por columna de extracción	16
Materiales	22
Medición por LSC. Método de la doble ventana	23
Resultados.....	24
Caracterización del suelo	25
Método propuesto	28
Secado	28
Calcinación	28
Digestión con microondas	28
Separación por columna de extracción.....	29
Precipitación con ácido oxálico y cálculo de rendimiento por gravimetría	29
Medición por LSC	30
Medición de una muestra real	30
Fuentes de incertidumbre	31
Conclusiones y trabajo a futuro	32
Referencias bibliográficas	33

Capítulo 1: Introducción

Estroncio

Solamente hay dos isótopos radiactivos del estroncio con significancia en mediciones radiológicas ambientales: Estroncio 89 (^{89}Sr) y Estroncio 90 (^{90}Sr). Sin embargo, el ^{90}Sr es más importante desde el punto de vista del impacto ambiental. Esto se debe mayormente a que tiene un período de semidesintegración más largo (28,8 años).

El estroncio natural fue detectado por primera vez en el mineral llamado estroncianita, por Adair Crawford y William Cruikshank en 1790 en Escocia. Sin embargo, Sir Humphry Davy fue la primera persona en separar estroncio metálico en 1808.

El ^{90}Sr fue descubierto en la década de 1940. Fue uno de los muchos radioisótopos descubierto durante experimentos nucleares realizados durante el desarrollo de la bomba nuclear.

El ^{90}Sr es un producto de fisión generado en explosiones nucleares y producto no deseado del ciclo de combustible en facilidades nucleares. La presencia de ^{90}Sr en el medio ambiente se debe a emanaciones de reactores nucleares ocasionadas por accidentes y al fallout de detonaciones nucleares o ataques radiológicos.

El ^{90}Sr es un emisor beta puro con una energía máxima de 546 keV y decae con un $t_{1/2}$ de 28,8 años a Itrio 90 (^{90}Y). El ^{90}Y a su vez decae también por decaimiento beta con un $t_{1/2}$ de 64 horas a Zirconio 90 (^{90}Zr) que es estable. Ambos radionucleidos tienen un esquema de decaimiento sencillo.

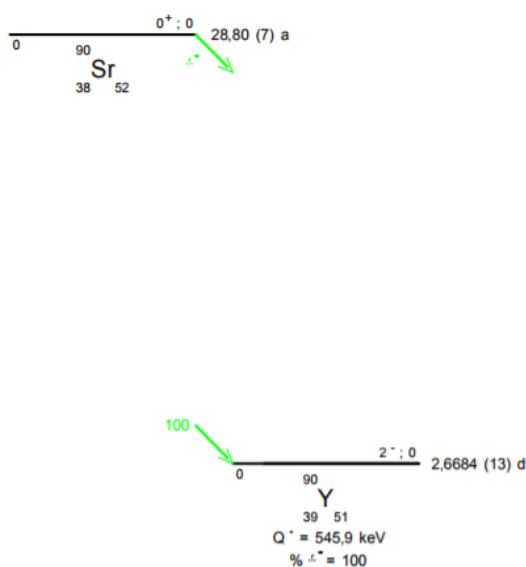


Fig. 1 Esquema de decaimiento de ^{90}Sr

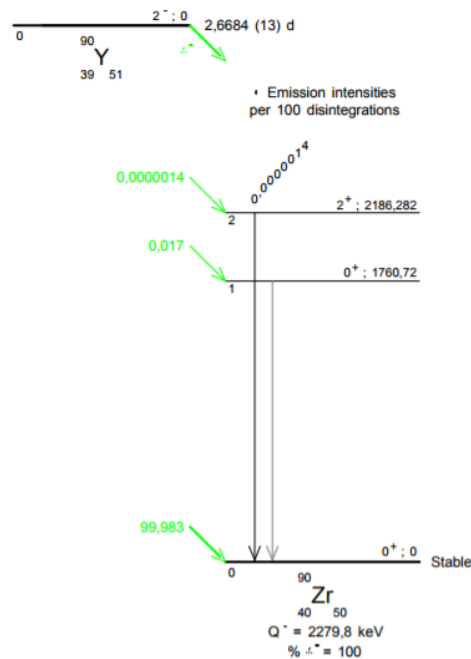


Fig. 2 Esquema de decaimiento de ^{90}Y

La peligrosidad del ^{90}Sr para el hombre radica en que el Sr se comporta químicamente similar al calcio. De esta manera, cuando el ^{90}Sr ingresa al cuerpo participa en el metabolismo junto con el calcio y es incorporado al tejido óseo, donde permanece por mucho tiempo ($t_{1/2b}$: 49,3 años). Estando en los huesos, el ^{90}Sr irradia dentro del cuerpo.

La dificultad de la medición de ^{90}Sr radica en que tanto el ^{90}Sr como su hija el ^{90}Y son emisores beta puros cuyas distribuciones de energía coinciden en un rango de energías. Por ello, es necesario realizar una separación de ambos radionucleidos antes de hacer la medición. Además, la medición de ^{90}Sr debe realizarse inmediatamente después de la separación para evitar que ocurra un crecimiento de la hija.

Propiedades químicas y efectos a la salud

El estroncio tiene un número atómico $Z=38$ y pertenece al grupo de los alcalinotérreos junto al calcio. Puede existir en dos estados de oxidación: 0 y +2. Bajo condiciones ambientales normales, solamente el estado de oxidación 2+ es estable e industrialmente importante. El estroncio puro es un metal duro de color blanco, aunque esta forma generalmente no se encuentra en el ambiente. El estroncio se encuentra en el ambiente generalmente en forma de minerales. El estroncio puede formar una variedad de compuestos. Los compuestos de estroncio no tienen ningún olor característico. Existen dos tipos de compuestos de estroncio, aquellos que se disuelven en agua y los insolubles en agua.

Las rocas, el suelo, el polvo, el carbón, el petróleo, el agua superficial y subterránea, el aire, las plantas y los animales contienen diversas cantidades de estroncio. Las cantidades típicas de estroncio que se encuentran en la mayoría de los materiales son del orden de partes por millón (ppm). El estroncio que se encuentra en la naturaleza existe en la forma del mineral celestita (SrSO_4) y estroncianita (SrCO_3). Los compuestos de estroncio, como por ejemplo el carbonato de estroncio, se usan para fabricar cerámicas y productos de vidrio, fuegos artificiales, pigmentos para pinturas, luces fluorescentes, medicamentos y otros productos. El ^{90}Sr tiene pocos usos y se considera como un producto de desecho. El isótopo radiactivo ^{89}Sr se usa en quimioterapia para aliviar el dolor de los huesos en pacientes con cáncer de los huesos. El ^{84}Sr también se ha usado en la práctica de la medicina.

El estroncio liberado por la actividad humana suele pasar a la atmósfera y de ahí se transfiere al agua y al suelo por precipitación. Del suelo y agua es luego transferido a las raíces de las plantas y así entrar a la cadena alimenticia. Los alimentos donde más se acumula el estroncio son los cereales, vegetales de hojas y productos lácteos. Las personas pueden estar expuestas a estroncio por respirar aire o polvo, comer comida, beber agua, o por contacto con el suelo que contiene estroncio. Es más probable para nosotros entrar en contacto con estroncio comiendo o bebiendo.

Si una persona respira vapores o polvo que contiene una forma de estroncio soluble en agua, esta sustancia se disolverá en la superficie húmeda de los pulmones y el estroncio entrará a la corriente sanguínea relativamente rápido. Si la forma química del estroncio no se disuelve fácilmente en agua, las partículas de esta sustancia pueden permanecer en el pulmón durante mucho tiempo. Cuando una persona consume alimentos o toma agua que contiene estroncio, solamente una pequeña porción pasa de los intestinos a la corriente sanguínea. Algunos estudios en animales sugieren que los niños pequeños pueden absorber más estroncio desde los intestinos que los adultos. Si una solución de una sal de estroncio se coloca sobre la piel, el estroncio pasará muy lentamente a través de la piel a la corriente sanguínea. Si la piel tiene rasguños o cortaduras, el estroncio pasará mucho más rápido a través de la piel.

Una vez que el estroncio entra a la corriente sanguínea, se distribuye a través del cuerpo, en donde puede entrar y salir de las células con relativa facilidad. En el cuerpo, el estroncio se comporta de manera muy similar al calcio. Una gran parte del estroncio se acumulará en los huesos. En adultos, el estroncio se adhiere principalmente a la superficie de los huesos. En niños, en los que los huesos aún están creciendo, el estroncio puede ser usado por el cuerpo para fabricar la porción mineral del hueso. Como resultado, el estroncio es almacenado en el hueso durante mucho tiempo (años). Debido a la manera como crece el hueso, el estroncio pasará del hueso a la circulación y podrá volver a ser usado por el hueso en desarrollo, o será eliminado. Es debido a este proceso que el estroncio es eliminado lentamente del cuerpo.

El estroncio es eliminado del cuerpo a través de la orina, las heces y el sudor. La eliminación a través de la orina puede durar períodos prolongados cuando cantidades pequeñas de estroncio liberadas desde los huesos no vuelven a ser capturadas por los huesos. Cuando el estroncio es ingerido, la porción que no pasa a la sangre desde los intestinos es eliminada en las heces en varios días.

Los efectos perjudiciales del estroncio radiactivo son causados por la alta energía de la radiación. Debido a que el estroncio radiactivo es incorporado por los huesos, los huesos y los tejidos que los rodean pueden ser dañados por la radiación que se libera con el tiempo. Debido a que la médula de los huesos es la fuente esencial de células en la sangre, dosis altas de radiación pueden reducir el número de células en la sangre. Esto se ha observado en seres humanos que recibieron inyecciones de estroncio radiactivo (^{89}Sr) para destruir tejido canceroso que se había propagado a la médula de los huesos. También se ha observado una reducción del número de células en la sangre en animales que respiraron o tragaron estroncio radiactivo. Una disminución significativa del número de células en la sangre produce una serie de problemas. Una disminución del número de glóbulos rojos, o anemia, impide que el cuerpo reciba suficiente oxígeno, lo que produce cansancio. La pérdida de plaquetas puede impedir que la sangre coagule en forma normal, y puede producir hemorragias, especialmente en los intestinos. La pérdida de glóbulos blancos altera la capacidad del cuerpo para combatir infecciones.

La radiación también puede dañar la piel. El estroncio radiactivo se ha usado en medicina para destruir tejido indeseable en la superficie de los ojos o de la piel. En algunos casos, los tejidos del ojo se inflaman o se adelgazan mucho después de un tiempo. En estudios de animales se ha descrito adelgazamiento de la capa más profunda de la piel (la dermis) como efecto de largo plazo.

No se sabe si la exposición al estroncio radiactivo afecta la reproducción en seres humanos. Las alteraciones de la reproducción que se observaron en animales ocurrieron con dosis más de un millón de veces más altas que los niveles de exposición típicos de la población general.

El estroncio radiactivo puede producir cáncer si daña el material genético (ADN) de las células. En un estudio de un grupo de personas en otro país que consumieron cantidades de ^{90}Sr (y otros materiales radiactivos) relativamente altas en agua de río contaminada por una planta de armas nucleares se observó un aumento de casos de leucemia. Estudios en animales han descrito cáncer de los huesos, la nariz y los pulmones (en casos de inhalación) y leucemia. También se han descrito casos de cáncer de la piel y de los huesos en animales que recibieron dosis altas de radiación en la piel. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) ha determinado que el estroncio radiactivo es carcinogénico en seres humanos debido a que se deposita dentro del cuerpo y emite radiación beta. La EPA ha determinado que el estroncio radiactivo es carcinogénico en seres humanos.

Objetivos

El estroncio es un radioisótopo que tiene una vida media, tanto física como biológica, muy larga. Su peligrosidad radica en que se comporta químicamente como el calcio y se deposita en los huesos, lo que puede traer graves problemas. Es por ello que su medición es necesaria tanto para muestras ambientales como biológicas.

El objetivo de este trabajo es desarrollar y optimizar un método de medición que sea reproducible y exacto, alcanzando a su vez bajos límites de detección.

Los objetivos secundarios son:

Emplear técnicas analíticas nucleares para la caracterización de los suelos y sedimentos, en la modalidad de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (WDXRF). La obtención de ámbitos de concentración de distintos elementos en las muestras permitirá establecer los posibles interferentes químicos en las etapas de separación y purificación, previo a la determinación por centelleo líquido.

Aplicar la fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) como herramienta novedosa durante la etapa de optimización de la separación por columna de extracción cromatográfica, con el uso de estroncio estable; evaluando por ejemplo el perfil cromatográfico para definir los volúmenes de elución, los usos de la columna en caso de su reutilización y máxima concentración de estroncio permitido en la columna.

Calibrar el equipo de centelleo líquido (LSC) empleando el método de la doble ventana, de tal manera de facilitar la medición de Sr-90 en presencia de Y-90.

Establecer los parámetros analíticos de interés que permitan comparar otros métodos propuestos en la bibliografía como: mínima actividad detectable, fuentes de incertidumbre y precisión.

Antecedentes

Existen distintos trabajos sobre determinación de ^{90}Sr en suelo. En ellos existen diferentes métodos de preparación de la muestra, separación del ^{90}Sr y medición del mismo.

J. Tormos (1) plantea dos métodos de preparación de la muestra.

En uno de los métodos plantea la digestión de la muestra, previamente secada, con ácido clorhídrico, agua oxigenada y calor en vaso de precipitado. De esta forma busca destruir la materia orgánica presente en la muestra. El residuo es trasvasado a un vaso de precipitados de teflón para ser tratado con ácido fluorhídrico. El residuo final es retomado en agua destilada y filtrado en una membrana de acetato de celulosa. La solución filtrada es utilizada en el paso siguiente.

El segundo método de preparación de la muestra consta de un quemado en mufla y luego una digestión con ácido nítrico y agua oxigenada en vaso de precipitado. El residuo es retomado en agua destilada y filtrado. La solución filtrada pasa a la siguiente etapa.

En ambos casos a la muestra se le agrega, previo al tratamiento, una cantidad conocida de solución de estroncio natural que actuará como carrier y también agrega ^{85}Sr que utilizará después para calcular el rendimiento del método a través de una medición gamma.

J. Tormos plantea la separación del ^{90}Sr usando una solución de éter corona. alguna de las soluciones obtenidas de la digestión es mezclada con la solución de éter corona en un decantador. De esta manera se realiza una extracción líquido-líquido del ^{90}Sr , el cual queda retenido en la fase orgánica y luego es re-extraído con agua destilada. La solución acuosa conteniendo ^{90}Sr es luego llevada a sequedad, retomada y medida en un contador por centelleo líquido.

En Eichrom (2) plantean un método que consta de varias etapas. Primero a la muestra seca la colocan en una mufla para quemar la materia orgánica, luego agregan la solución carrier de Sr natural y HNO_3 concentrado y HCl , calientan, agregan más ácido nítrico y centrifugan, descartan el residuo, llevan a sequedad el sobrenadante y luego lo retoman en HCl 1M. Posteriormente realizan una precipitación con nitrato de calcio y fosfato ácido de amonio y centrifugan nuevamente, descartando el sobrenadante. El precipitado es retomado y se pasa a través de una columna Eichrom Sr Resin previamente activada. En el lavado se obtiene la fracción de ^{90}Y y en la elución se obtiene la fracción de ^{90}Sr . En Eichrom proponen para medir un contador proporcional y el rendimiento lo calculan con la técnica de gravimetría.

En el trabajo de F. Asgharizadeh (3) la muestra de suelo seca con carrier agregado es muflada, tratada con HNO_3 y HF , calentando y mezclando y luego filtrada. La solución filtrada es calentada junto con ácido oxálico para separar el Sr. Se ajusta el pH a 3,5 – 4 precipitando así oxalato de estroncio el cual se separa por filtración, es retomado y luego se separan las fracciones de ^{90}Sr e ^{90}Y en una columna Eichrom Sr Resin. Las mediciones las realizan utilizando un contador por centelleo líquido.

Regulación

Personal de la ARN ha calculado un valor de referencia para concentraciones de Sr en suelos basados en un reporte de seguridad de la IAEA (4). Para dicho cálculo se tuvo en cuenta la fracción de límite de dosis de 0,1 mSv/año. Primero realizaron el cálculo de la concentración del radionucleido en diferentes matrices. Dichas matrices fueron vegetales, alimento del ganado, carne y leche consumidos por el hombre. Luego se relacionó cada una de las concentraciones de esas matrices con la concentración de estroncio en suelo. Finalmente se relacionó la dosis correspondiente a la presencia de Sr en suelo con la concentración del mismo y, usando el valor de límite de dosis de 0,1 mSv/año se obtuvo el valor de referencia en concentración de Sr en suelo de 18,06 Bq/kg

Capítulo 2: Desarrollo

Técnicas analíticas empleadas

Fluorescencia de rayos X (FRX)

La técnica analítica de fluorescencia de rayos X ha sido utilizada para la evaluación cuali-cuantitativa de la composición química en varios tipos de muestras, de interés agropecuario, agroindustrial, geológico y ambiental. Esta técnica, por ser no destructiva e instrumental, permite el análisis de varios elementos simultáneamente, de modo rápido y con bajo costo. Tiene un elevado potencial de aplicaciones en varias áreas, donde hay necesidad de correlación entre los elementos esenciales y tóxicos.

El análisis por fluorescencia de rayos X está basado en la medida de las intensidades (número de rayos X detectados por unidad de tiempo) de los rayos X característicos emitidos por los elementos que constituyen la muestra. Los rayos X emitidos por tubos de rayos X, o por fuentes radioactivas que emiten rayos X o gama, excitan los elementos constituyentes, los cuales, a su vez, emiten líneas espectrales con energías características del elemento y cuyas intensidades están relacionadas con la concentración del elemento en la muestra.

Cuando un haz de rayos X incide en una muestra, provoca la excitación de los elementos que la componen produciendo la eyección de los electrones de los niveles más internos de los átomos, y como consecuencia de esto, electrones de los niveles de energía mayores realizan un salto cuántico para llenar la vacancia. Cada transición electrónica constituye una pérdida de energía para el electrón, esta energía es emitida en la forma de un fotón de rayo X, de energía característica y bien definida para cada elemento. Así, de modo resumido, el análisis por fluorescencia de rayos X consiste de tres fases: excitación de los elementos que constituyen la muestra, dispersión de los rayos X característicos emitidos por la muestra y detección de esos rayos X.

Para provocar la emisión de los rayos X característicos de los elementos que constituyen la muestra, la excitación puede ser realizada de varias maneras: excitación por partículas aceleradas como electrones, protones o iones; excitación por rayos X, partículas alfa, partículas beta negativas o rayos gama emitidos por radionucleidos, además del proceso más utilizado hasta ahora, que es a través rayos X generados en tubos.

En los procesos donde se utilizan electrones, protones o iones, y también maquinas generadoras de rayos X, hay necesidad de tener instrumentación electro-electrónica capaz de producir alto diferencial de potencial eléctrico (alta tensión) extremadamente estable y, por lo tanto, son sofisticadas y caras. Cuando se utilizan fuentes radioactivas, emisoras de partículas alfa, beta negativas, rayos X o gama de baja energía, no hay necesidad de ese equipo electro-electrónico y son baratas y extremadamente compactas, pero tiene la desventaja de requerir blindaje radiológico debido a la exposición continua y de contar con intensidades relativamente inferiores a las maquinas generadoras de rayos X.

Entre las fuentes de excitación, las máquinas generadoras de rayos X son las más utilizadas.

Los métodos de dispersión usados en la mayoría de los espectrómetros de rayos X pueden ser clasificados en dos categorías: dispersión por longitud de onda (WDXRF) y dispersión de energía (EDXRF), también denominado no-dispersivo, ilustrados esquemáticamente en la Figura

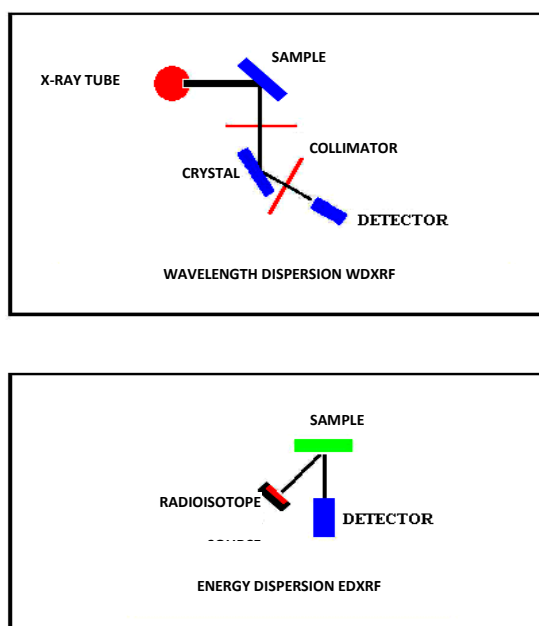


Fig. 3 Esquemas de los métodos de dispersión

En el método de dispersión por longitud de onda (WDXRF), los rayos X característicos son seleccionados por un cristal difractor de acuerdo con la longitud de onda, obedeciendo la ley de Bragg de difracción. En este caso, la longitud de onda seleccionada o difractada puede ser calculada por la ecuación de la ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$$

donde:

λ = longitud de onda de los rayos X difractados (en nm),

d = distancia interplanar del cristal difractor (en nm),

θ = ángulo entre la dirección del haz de rayos X incidente y superficie del cristal, o ángulo de incidencia, e

n = número entero = 1, 2, 3, ..., también denominado número de orden.

Otro método analítico es el de dispersión de energía (EDXRF), donde los rayos X son seleccionados a través de los pulsos electrónicos producidos en un detector apropiado, siendo estos pulsos directamente proporcionales a las energías de los rayos X.

En los sistemas de análisis por fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF) son normalmente empleados los detectores proporcional y el cristal centellador sólido NaI(Tl) para la detección de los rayos X característicos. El detector proporcional normalmente es utilizado para rayos X de baja energía o "moles" (en el rango de 1 hasta 15 keV), donde tiene una alta eficiencia de detección, en cuanto que el cristal centellador es utilizado para rayos X de alta energía o "duros" (en el rango de 15 a 100 keV), debido a su mayor eficiencia de detección.

Debe ser recordado que en ese sistema, la separación o selección de los rayos X es realizada a través del cristal de difracción, no teniendo necesidad de un detector de alta resolución (como los detectores semi-conductores), para discriminar las longitudes de onda o las energías de los varios rayos X emitidos por la muestra. Este detector debe tener un bajo tiempo muerto, y por eso normalmente se utiliza un detector proporcional o centellador sólido, y no un detector Geiger-Mueller.

Ya en el otro sistema, fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (EDXRF), es necesaria la utilización de un detector de alta resolución, capaz de producir pulsos electrónicos proporcionales a las energías de los rayos X. En ese caso, el más utilizado es el detector de silicio activado con litio, Si(Li), y algunas veces el de germanio.

Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)

Es una técnica de análisis elemental de superficie, aplicable al análisis de trazas de partículas, residuos, e impurezas sobre superficies lisas. TXRF es esencialmente una técnica de fluorescencia de rayos X dispersiva en energías dispuesta en una geometría especial particular. Un rayo incide sobre un porta muestras plano pulido en un ángulo por debajo del ángulo crítico de reflexión total de los rayos X, lo que produce la reflexión de la mayor parte de los fotones del haz de que incide en esta superficie. La muestra es un pequeño residuo depositado en el portamuestras, como un film delgado. Debido a esta configuración, el fondo espectral medido en TXRF es menor que en XRF convencional. Esta reducción se traduce en un aumento importante de la relación señal-ruido respecto de las técnicas tradicionales.

Un haz de rayos de rayos X sigue un camino recto a través de un medio homogéneo. Pero, al igual que la luz visible, si el haz de rayos X se encuentra, a su paso, un nuevo medio, su trayectoria varía con respecto al rayo original. La naturaleza de la desviación depende de la energía de los fotones, las propiedades de los medios que forman la interfaz y el ángulo de incidencia. Esto significa que parte del haz de rayos X se refleja hacia el primer medio y el resto se refracta en el segundo medio. El ángulo de incidencia α_1 y el ángulo refractado α_2 están definidos por el haz de rayos X con respecto a la interfaz, siguiendo la ley de Snell, representada por la siguiente expresión:

$$n_1 \cos \alpha_1 = n_2 \cos \alpha_2,$$

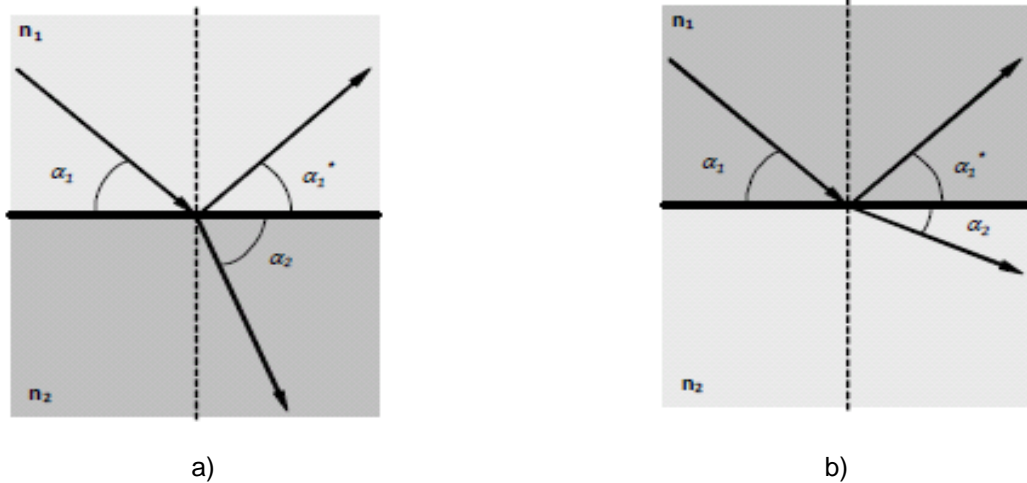
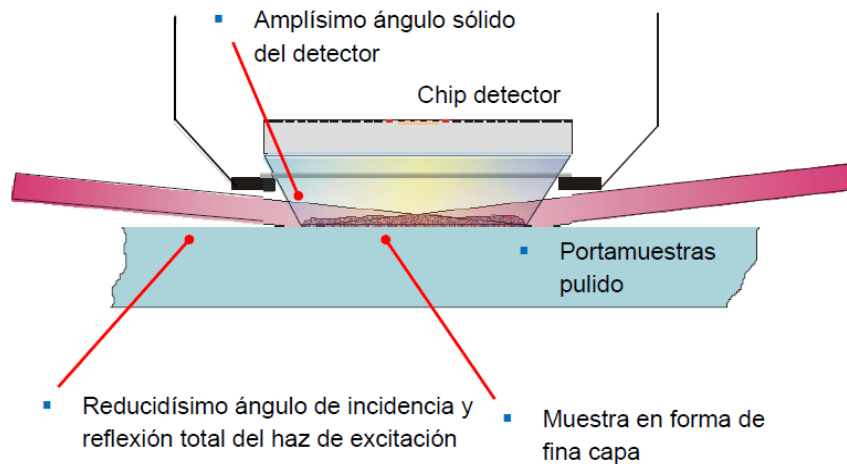


Fig. 4 Reflexión y refracción de haces de rayos X a) y haces de luz b). n_1 y n_2 representan los índices de refracción del medio 1 y 2 ($n_1 < n_2$)

donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de los medios 1 y 2 respectivamente. Para los rayos X, cualquier medio es ópticamente menos denso que el vacío y cualquier sólido ópticamente menos denso que el aire. En otras palabras, $n_2 < n_1 \approx 1$, siendo n_1 y n_2 los índices de refracción del sólido y del aire respectivamente. Si el ángulo α_2 es cero, el haz refractado emergerá tangencialmente a la interfaz. Por lo tanto, debe haber un ángulo crítico para el haz incidente, $\alpha_1 = \alpha_{\text{Crit}}$, en el que el haz refractado adquiera un ángulo $\alpha_2 = 0$. Si el haz incidente tiene un ángulo menor al crítico, se refleja totalmente.

En el TXRF se aprovecha también el principio físico fundamental del análisis de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva. En comparación con la XRF convencional hay, no obstante, algunas diferencias fundamentales en lo que respecta a la geometría de excitación y detección, así como a la preparación de las muestras.

- La muestra se prepara en una capa fina sobre un portamuestras liso y muy pulido.
- El haz de excitación se dirige a la superficie del portamuestras con un ángulo de incidencia rasante y es reflejado de nuevo por ésta. Ello quiere decir que es sumamente escasa la radiación dispersa del portamuestras que aparece en el espectro de medición.
- El detector se encuentra a muy escasa distancia del portamuestras y detecta con gran eficacia la radiación de fluorescencia de rayos X de la muestra.



• Fig. 5 Aspectos geométricos relevantes en TXRF

De ello se derivan las siguientes ventajas:

- Mediante la reflexión del haz de excitación sobre la superficie del porta-muestras se produce una doble excitación del material de la muestra. Este efecto contribuye a la elevada sensibilidad del método.
- Debido a la estrecha distancia existente entre la muestra y el detector, la fluorescencia de la muestra se detecta con gran eficacia. Ello, a su vez, contribuye a garantizar una elevada sensibilidad absoluta del método.
- Dado que la muestra se analiza bajo la forma de una fina capa, los efectos de excitación secundarios y terciarios en el interior de la muestra que conocemos del análisis de fluorescencia de rayos X convencional no llegan a aparecer. Ello implica que las sensibilidades elementales relativas son una función del equipo y no dependen de la composición de la muestra. De ello se deriva la gran ventaja de poder llevar a cabo una determinación cuantitativa de los elementos con ayuda de un estándar interno.

Centelleo líquido (LSC)

Es una técnica utilizada para la determinación de emisores α y β con alta eficiencia y exactitud aún para emisores de baja actividad como ^3H y ^{14}C . 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 radionucleidos de interés.

La medición de la radioactividad a través de contadores de centelleo líquido nace en 1950 por dos descubrimientos independientes (Kallman y Reynolds). Se percatan de que ciertos compuestos orgánicos emiten luz fluorescente cuando son bombardeados con radiación ionizante. La fluorescencia o fotones emitidos por los compuestos orgánicos son llevados a un tubo fotomultiplicador y luego se mide un pulso eléctrico.

La técnica de centelleo líquido involucra poner la muestra radioactiva en un contenedor de plástico o vidrio, llamado vial de centelleo y se le agrega un cóctel especial de centelleo.

El cóctel de centelleo está compuesto de dos o más sustancias, cuya misión es doble:

- Servir de soporte a la sustancia radiactiva, lo que permite tener emisión e interacción en todo el volumen de centellador, de forma que todo él actúa como detector, con una geometría intrínseca 4π y ausencia de autoabsorción;
- Producir luz a partir de la energía cedida por las partículas ionizantes en su seno.

Un cóctel de centelleo líquido consta, normalmente, de un disolvente y dos solutos centelladores. La misión del disolvente es la de transferir la energía de las partículas ionizantes a los centelladores que tiene disueltos. Los solutos, llamados centellador primario y secundario, tienen como objeto producir luz detectable en una longitud de onda adecuada para su conversión en señal eléctrica en el tubo fotomultiplicador.

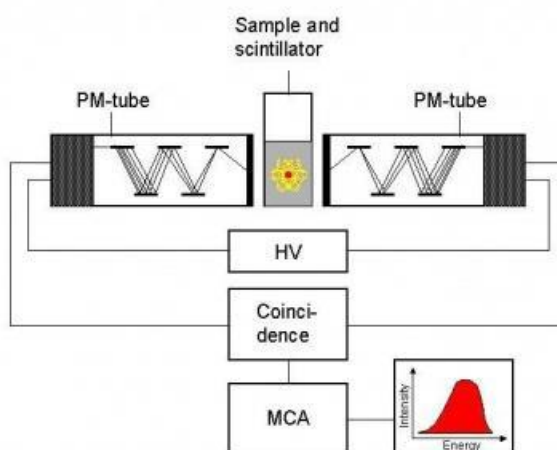


Fig.6 Esquema de funcionamiento del LSC

Los disolventes:

Juegan un papel importante en el proceso del centelleo. 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 término disolvente se refiere a que debe disolver al centellador primario y al secundario. Desde hace tiempo los hidrocarburos aromáticos son los mejores disolventes para los líquidos de centelleo.

Los centelladores primarios:

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.

Además de la disponibilidad y del bajo costo. De los muchos centelladores ensayados, los aromáticos son los mejores: Bifenilo (B), Oxadiazol (D), Naftaleno (N), Oxazol (O), Fenilo (P).

Así el PPO es ampliamente utilizado por su solubilidad a baja temperatura y en soluciones acuosas, también el p-terfenilo, PBD, butilPBD, etc.

Los centelladores secundarios:

La mayoría de los centelladores primarios tienen su máximo de fluorescencia por debajo de la zona de respuesta máxima de los fotomultiplicadores. Existe un grupo de sustancias, a las que se llama 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 fotomultiplicador es superior. La cantidad empleada es 10 a 100 veces inferior a la del centellador primario. Los más comunes son: POPOP, PBBO, BBD, BBO, etc. En definitiva, se utilizan los secundarios cuando:

- 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.

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. 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 partícula (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 interacciona con el centellador contribuye a la formación de moléculas o dímeros en estado singulete.

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.

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:

- Sus moléculas tienen baja probabilidad de emitir fotones,
- La distribución espectral de los fotones emitidos no se adapta a la sensibilidad del fotomultiplicador,
- 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,
- 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.

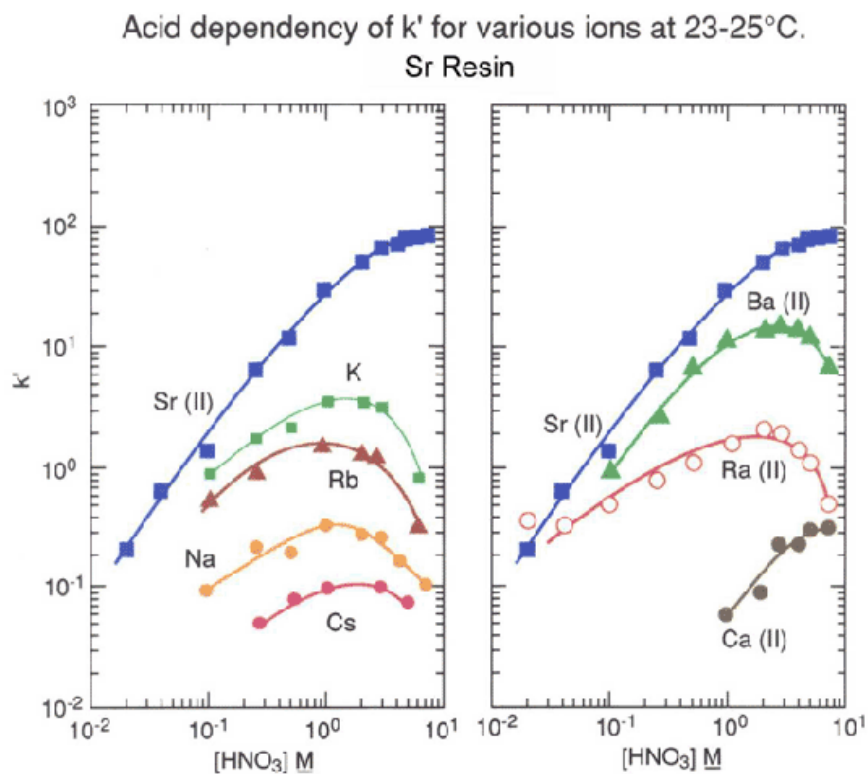
Técnica separativa por columna de extracción



Fig.7 Columna Sr Resin de la marca Eichrom

El sistema de extracción consiste en una solución de éter corona en octanol, cargada sobre un soporte cromatográfico inerte. La densidad del lecho es aproximadamente 0,35 g/ml.

En la figura se muestra la dependencia de la retención de los distintos iones en función de la molaridad del ácido de lavado.



Horwitz, et al., (HP292)

Fig. 8 Dependencia de la retención en función de la molaridad de HNO_3

La absorción de Sr por la resina aumenta con la concentración de ácido nítrico. Con ácido nítrico 8M, k' es aproximadamente 90, y cae a menos de 1 cuando la concentración de ácido nítrico es menor a 0,05M. Los metales alcalino y alcalino térreos muestran una afinidad mucho menor en todo el rango de concentración de ácido mostrado. Entre los alcalinos térreos, el calcio tiene la menor retención y por ello es sencillo separar Sr de Ca. En cambio, la retención de Ba es mayor pero su absorción cae a concentraciones de ácido mayores a 3M. Para asegurar una adecuada descontaminación de Ba en el análisis de Sr, se debería cargar el Sr en la columna en ácido nítrico 8M y hacer los lavados correspondientes con 8M.

En la siguiente tabla se muestran los comportamientos ante diferentes volúmenes de lavado para diferentes elementos.

Elution Behavior of Common Elements and Fission Products on Sr Resin

Element	PERCENT OF ELEMENT FOUND IN F.C.V. #						F.C.V.
	3 M HNO ₃ - 0.01 M Oxalic Acid						
	1-5	6-10	11-15	16-20	21-25	26-30	31-40
Li	100	—	—	—	—	—	—
Na	100	—	—	—	—	—	—
K	56	35	—	—	—	—	—
Rb	100	—	—	—	—	—	—
Cs	100	—	—	—	—	—	—
Mg	100	—	—	—	—	—	—
Ca	100	—	—	—	—	—	—
Sr	—	—	—	—	—	—	99
Ba	—	—	53	42	6	0.7	—
Ra	99		1	—	—	—	—
Al	100	—	—	—	—	—	—
Cr	100	—	—	—	—	—	—
Mn	100	—	—	—	—	—	—
Fe	99	0.5	0.2	0.4	—	—	—
Co	100	—	—	—	—	—	—
Ni	100	—	—	—	—	—	—
Cu	100	0.2	—	—	—	—	—
Zn	100	0.2	—	—	—	—	—
Y	100	0.1	—	—	—	—	—
Zr	91	0.4	0.2	—	—	—	—
Mo	84		16		—	—	—
Tc	57	43	—	—	—	—	—
Ru	100	—	—	—	—	—	—
Rh	100	—	—	—	—	—	—
Pd	100	—	—	—	—	—	—
Ag	15	88	2	—	—	—	—
Cd	100	0.1	—	—	—	—	—
La-Eu	100	0.1	—	—	—	—	—
Hg	5	5	19	40	19	10	5

Column parameters: Particle size = 50-100 μ m, Bed Volume = 1.0 cm³, Bed height = 5.0 cm, and 1 F.C.V. = 0.60 mL.

Horwitz, et al. (HP192)

Tabla 1 Comportamientos de elución de elementos comunes y productos de fisión en Sr Resin

Sr Resin muestra resiliencia a la interferencia de cationes comúnmente encontrados en muestras biológicas y ambientales. La siguiente figura muestra el efecto de varios cationes en la absorción del Sr por la resina.

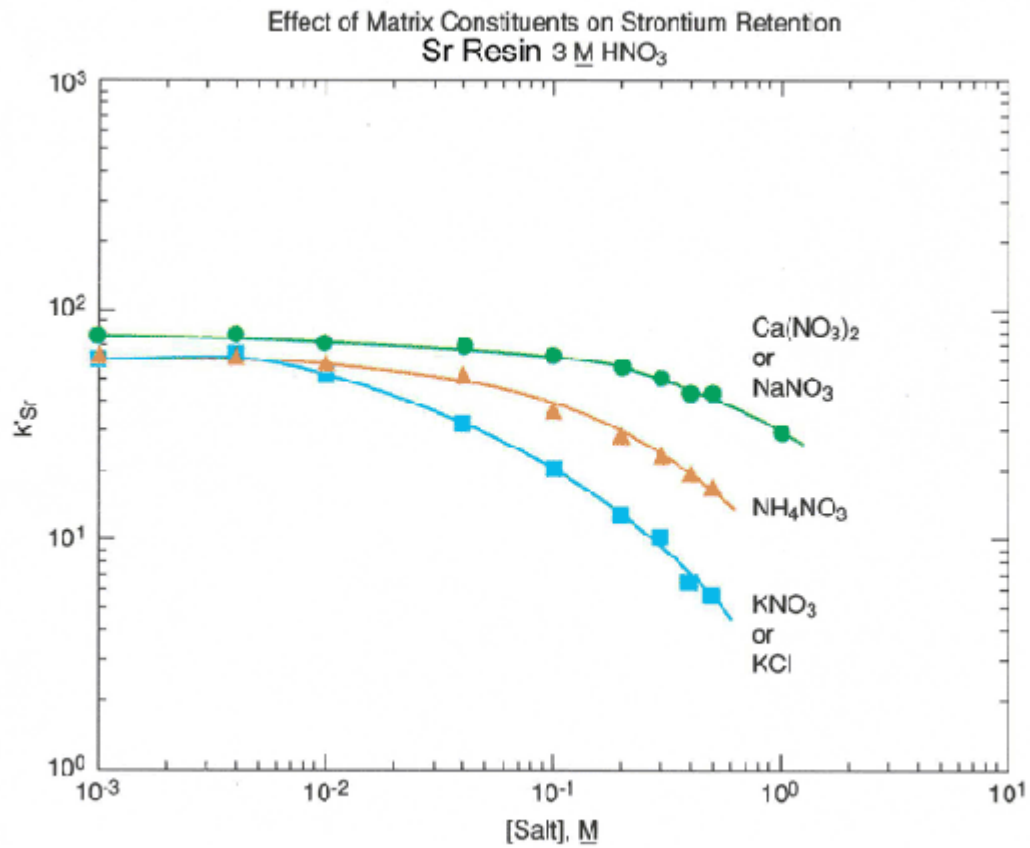


Fig. 9 Efecto de la presencia de distintos cationes en la absorción de Sr

Ca y Na causan mínima interferencia hasta una concentración de 0,5M.

Se realizó un perfil de elución de la columna utilizando una solución conteniendo 0,15 mg de Sr.

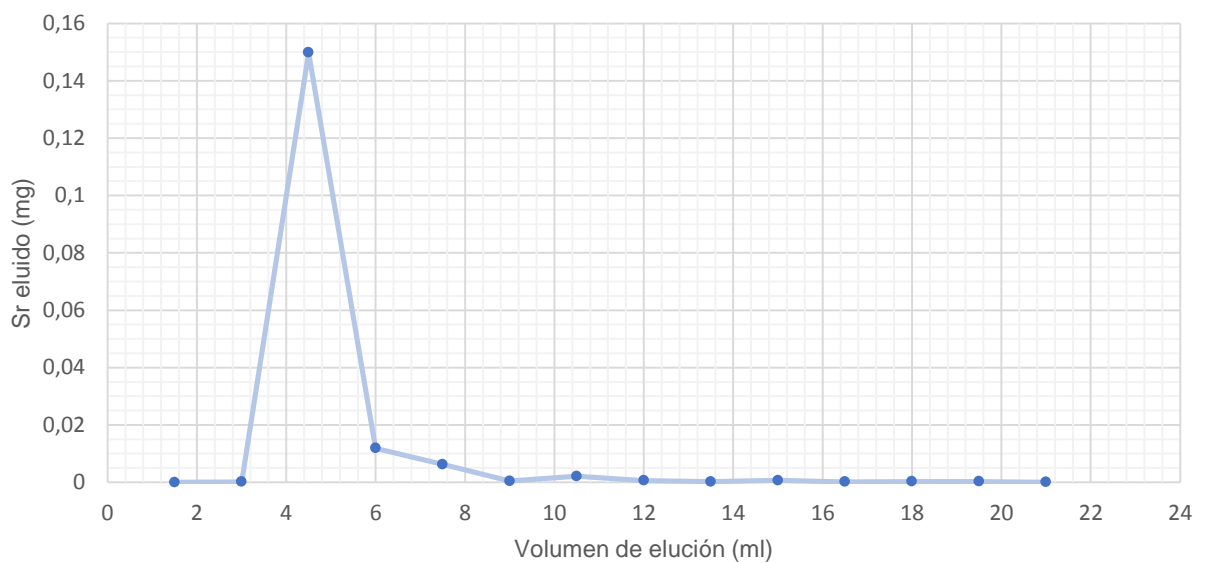


Fig. 10 Perfil de elución

Se puede observar que luego de los 12 ml ya no eluyó la totalidad del Sr. Debido a esto se decide hacer la elución con 15 ml teniendo en cuenta un factor de seguridad para asegurar la obtención de todo el Sr sembrado.

Para determinar el rendimiento de la columna según la cantidad de Sr sembrada en la misma se realizó un ensayo en el cual se sembraban muestras de distintas cantidades de Sr natural. El siguiente gráfico muestra el rendimiento de obtención de Sr para cada concentración de solución de Sr sembrada.

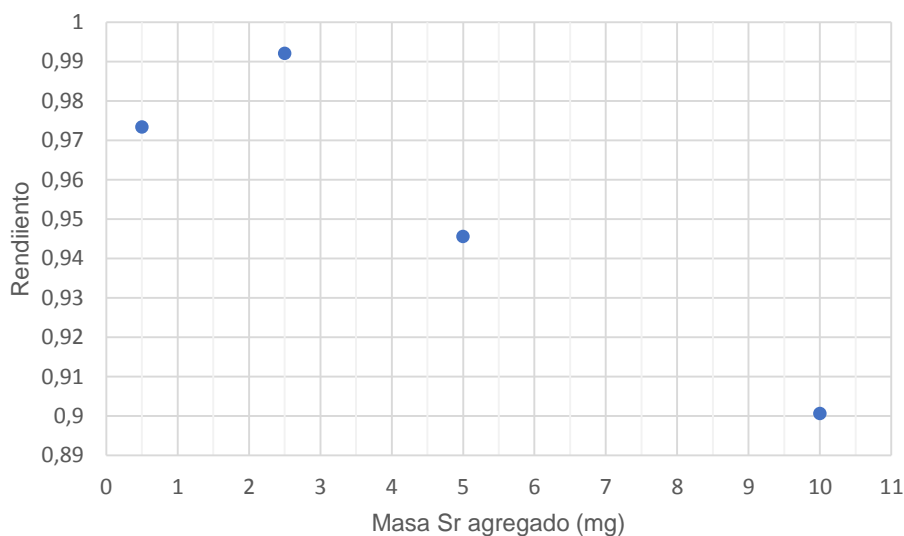


Fig. 11 Efecto del contenido de Sr en la muestra en el rendimiento de la columna

Si se tiene en cuenta el contenido de Sr elemental promedio en los suelos caracterizados y el agregado de Sr natural como Carrier, el ámbito habitual de trabajo se encuentra entre 3 y 5 mg de Sr sembrado en la columna. En dicho ámbito los rendimientos se encuentran entre 94 y 99% lo cual es aceptable. De todas formas, si la cantidad de Sr sembrado aumenta se observan rendimientos mayores a 90% hasta los 10 mg.

Además, se realizó un ensayo para determinar la cantidad de usos que se le puede utilizar la columna sucesivamente sin producir una pérdida considerable de rendimiento. Para ello se realizaron sucesivas corridas por la misma columna sembrando con una solución conteniendo 5mg de Sr.

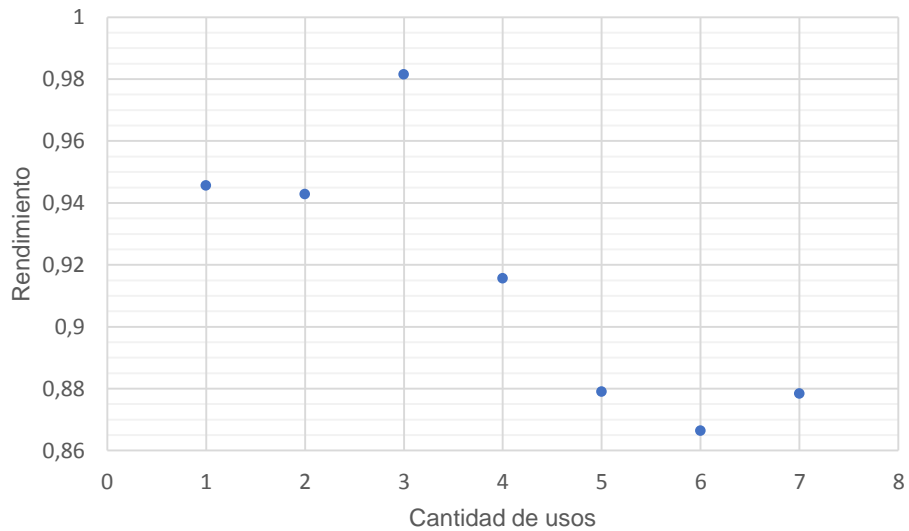


Fig. 12 Efecto de la cantidad de usos en el rendimiento de la columna

Si se quiere tener un rendimiento mayor al 90% la columna no debería usarse más de 4 veces.

Todas las mediciones realizadas en los ensayos de las columnas fueron hechas a través de la técnica TXRF con el equipo S2 Picofox de la marca Bruker. Las muestras fueron medidas en el espectrometro previo agregado de solución estandar de Galio (Merck) que permite la cuantificación del estroncio presente.



Fig. 13 Equipo S2 Picofox

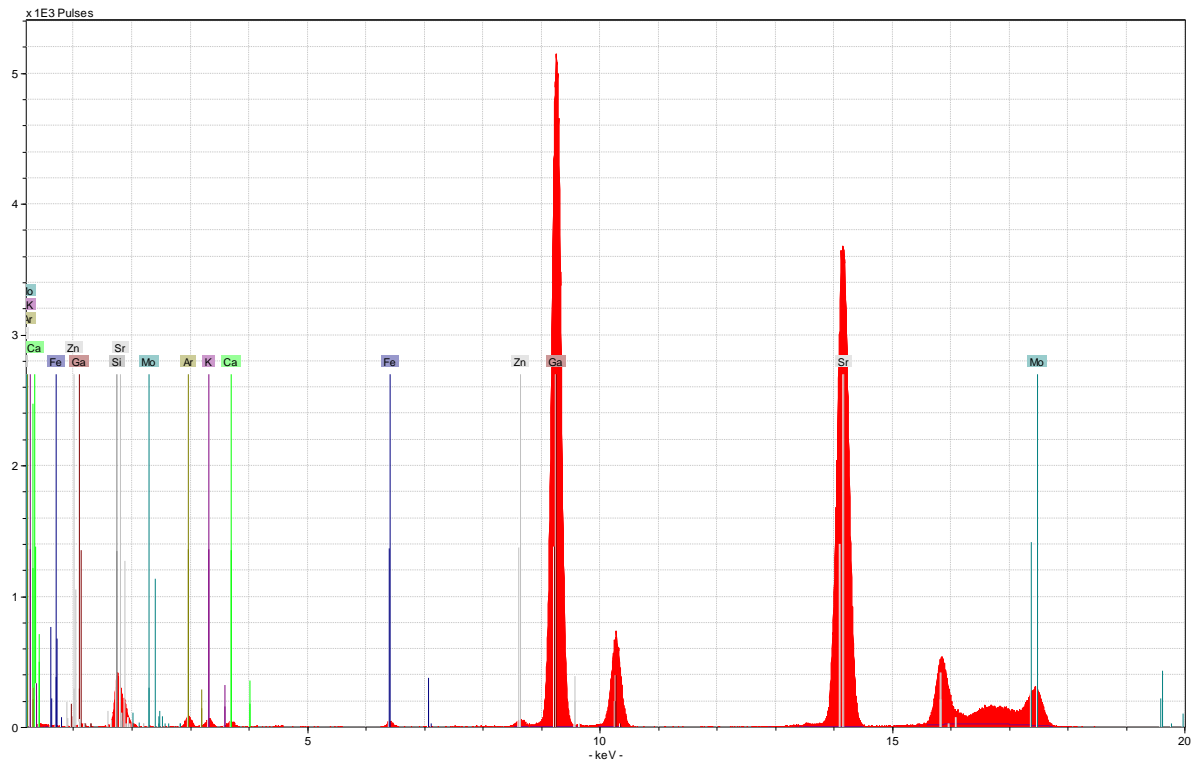


Fig. 14 Espectro de la elución de 0,5 mg de Sr en columna obtenido con el equipo S2 Picofox

Materiales

Debido a que las técnicas empleadas son sensibles a las impurezas se utilizaron reactivos de la pureza adecuada

Reactivos líquidos:

- Ácido nítrico (HNO_3) 65 % Ciccarelli Pro-análisis
- Ácido Fluorhídrico (HF) 50% Ciccarelli Pro-análisis
- Solución carrier de Sr natural
- Solución de Ga Merck
- Hidróxido de amonio (NH_4OH) 28% Ciccarelli Pro-análisis

Reactivos sólidos:

- Ácido oxálico dihidratado ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Biopack

Otros materiales

- Columna Sr Resin 100-150 μm Eichrom
- Membrana de celulosa 0,45 μm de poro y 46 mm de diámetro
- Membrana de celulosa 0,2 μm de poro y 25 mm de diámetro

Medición por LSC. Método de la doble ventana

La calibración del LSC se realiza con soluciones patrón y por medio del método de la doble ventana, donde se optimizan las zonas espectrales de ^{90}Sr (A) y del ^{90}Y (B) como así también la eficiencia de medición para ^{90}Sr .

El método de la doble ventana permite la determinación de ^{90}Sr sin esperar hasta el equilibrio radioquímico $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ se establezca. Primero se fija la zona espectral del ^{90}Sr (en ventanas) que incluye todo el espectro beta del mismo (A). Luego se establece la zona espectral de alta energía del ^{90}Y (B). Así la actividad de ^{90}Sr es obtenida con la corrección de la contribución de ^{90}Y en la zona A por medio de un factor que se llama $f_{a,b}$ (tailing factor). Por lo tanto, el conteo neto de ^{90}Sr se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{cpm}_{\text{Sr}} = (\text{cpm}_A - \text{cpm}_{\text{Abg}}) - f_{a,b} \cdot (\text{cpm}_B - \text{cpm}_{\text{Bbg}})$$

donde

cpm_{Sr} = cuentas por minuto netas en la zona espectral del ^{90}Sr posterior a la corrección por el crecimiento del ^{90}Y

cpm_A = cuentas por minuto (gross) en la región A

cpm_{Abg} = conteo del fondo en la región A

cpm_B = cuentas por minuto (gross) en la región B

cpm_{Bbg} = conteo del fondo en la región B

$f_{a,b}$ = factor de corrección por el aporte de ^{90}Y en la zona del ^{90}Sr

Durante el proceso de calibración se utilizaron soluciones estándares de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ provenientes del laboratorio de Metrología del CAE de concentración de actividad de 11,982 Bq/g, que fueron separadas por extracción cromatográfica de tal manera de obtener fracción de ^{90}Sr y fracción de ^{90}Y .

El $f_{a,b}$ es calculado con la ecuación

$$f_{a,b} = \frac{\text{cpm}_{\text{Y(A)}} - \text{cpm}_{\text{Abg}}}{\text{cpm}_{\text{Y(B)}} - \text{cpm}_{\text{Bbg}}}$$

Donde,

$\text{cpm}_{\text{Y(A)}}$ = conteo de la fracción de ^{90}Y en la región A

$\text{cpm}_{\text{Y(B)}}$ = conteo de la fracción de ^{90}Y en la región B

La eficiencia de medición se calcula con la ecuación

$$\text{Eff} = \frac{\text{cpm}_{\text{Sr}}}{A_{\text{Sr}} \cdot 60}$$

Donde,

Eff = eficiencia media para ^{90}Sr en la región optimizada

Cpm_{Sr} = cuentas por minuto en la zona espectral del ^{90}Sr posterior a la corrección por el crecimiento del ^{90}Y

A_{Sr} = actividad de ^{90}Sr colocada (Bq)

Para calcular la mínima actividad detectable (MAD) se utilizó el conteo de fondo. En los cálculos se incluye tanto los errores tipo 1 y tipo 2 (falsos positivos y falsos negativos en un nivel de significación menor al 5%)

Resultados

A continuación se presentan los espectros obtenidos de la medición de la solución estándar de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ y de las fracciones de ^{90}Y y ^{90}Sr que se obtuvieron luego de realizar una separación en la columna de intercambio.

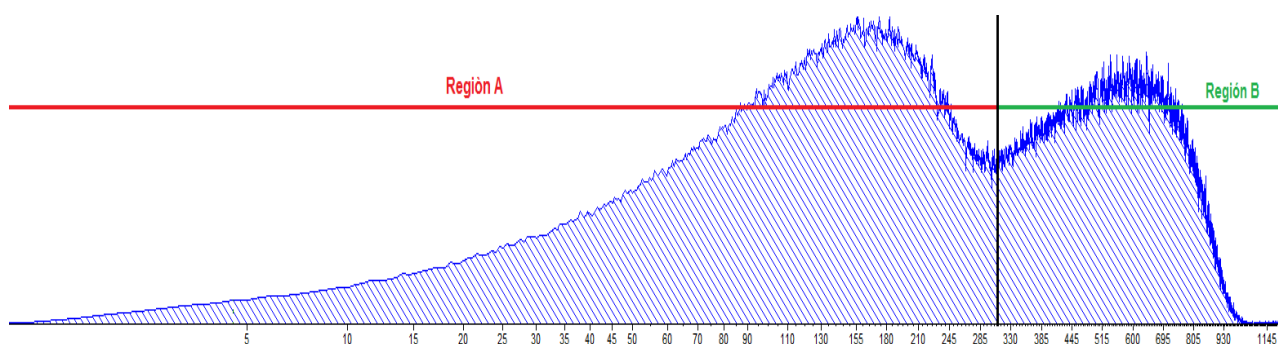


Fig.15 Espectro de Sr e Y en equilibrio

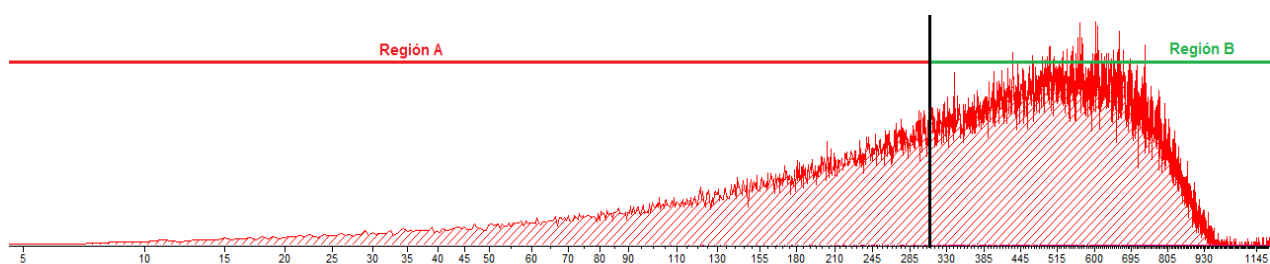


Fig.16 Espectro de Y (lavado de columna)

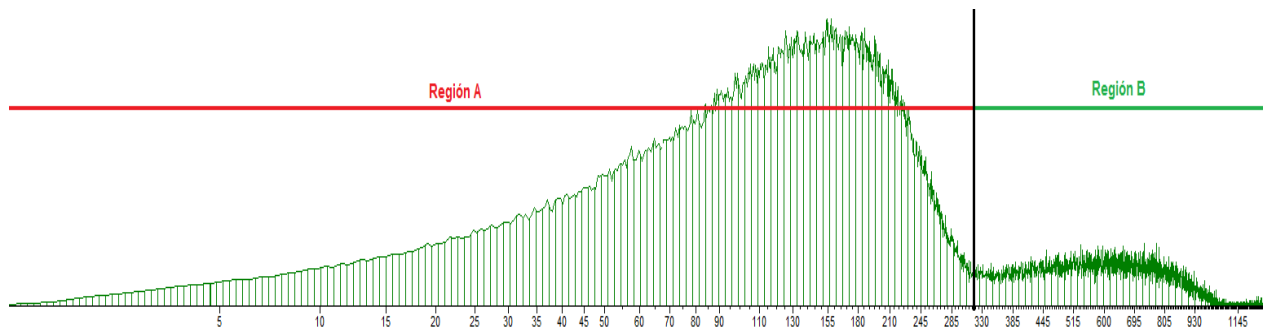


Fig.17 Espectro de Sr (elución de la columna)

El factor $f_{a,b}$ obtenido es de $0,787 \pm 0.008$.

La eficiencia de medición es del $89,8 \% \pm 0,9 \%$

La MDA calculada es de $7,8 \text{ Bq/kg}$.

Caracterización del suelo

Previo al desarrollo del método se realizaron mediciones de muestras de suelos para caracterizar elementalmente a los mismo. De esta manera se puede obtener el rango de concentración de Sr y de otros elementos de interés presentes en los suelos. Conocer el rango de concentración de Sr en los suelos es importante para no incidir en un error al calcular el rendimiento de la técnica por gravimetría. Además, es importante para conocer la presencia de elementos que compitan en la separación cromatográfica o interfieran en alguna otra etapa del método.

Las mediciones fueron hechas con la técnica de FRX dispersiva en longitud de onda con un equipo S8 Tiger de la marca Bruker. Dicho equipo cuenta con un software que permite cuantificar sin la necesidad de un patrón físico.



Fig.18 Equipo de FRX S8 Tiger

Las muestras fueron molidas (<150 um) en mortero de ágata y prensadas a 10 tons/cm² formando una pastilla de 3g y 3cm de diámetro.

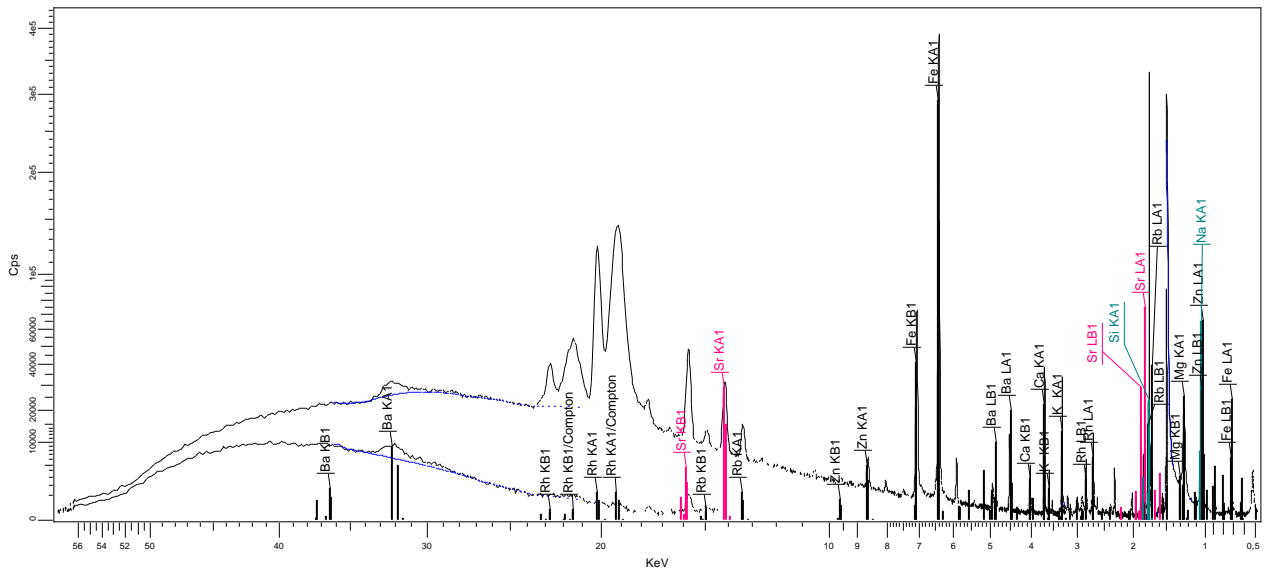


Fig.19 Espectro de una muestra de suelo medido en el equipo S8 Tiger

En conjunto, se verifica la calibración del espectrómetro de rayos X con el empleo de materiales de referencia certificado como el Soil 6 (IAEA), Montana Soil (NIST), San Joaquin soil (NIST).

A continuación, se presentan gráficos donde se ve la concentración promedio, máxima y mínima de Sr y algunos elementos minoritarios y mayoritarios presentes en las muestras analizadas.

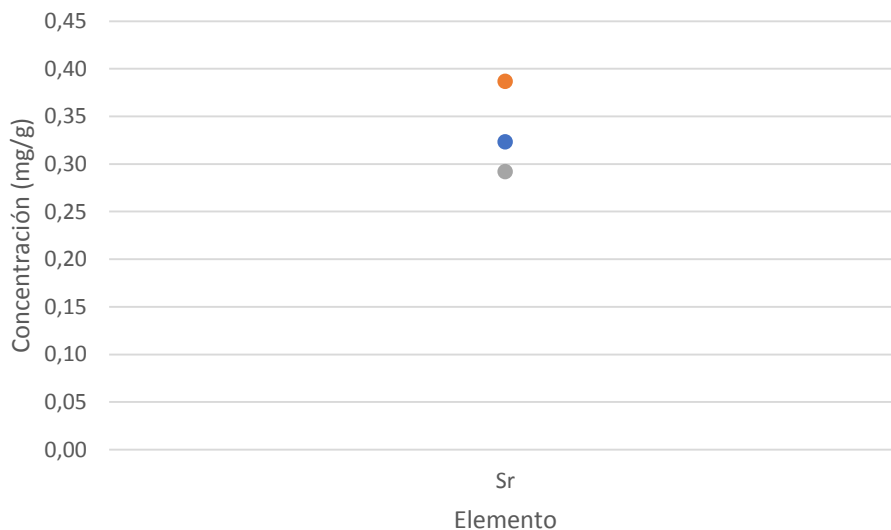


Fig. 20 Rango de concentraciones de Sr

La presencia de estroncio estable en la muestra, es variable y se encuentra en el ámbito de 0,28 – 0,38 mg/g en las muestras reales analizadas. Esto podría tener influencia en el agregado de Sr como carrier empleado en la estimación del rendimiento.

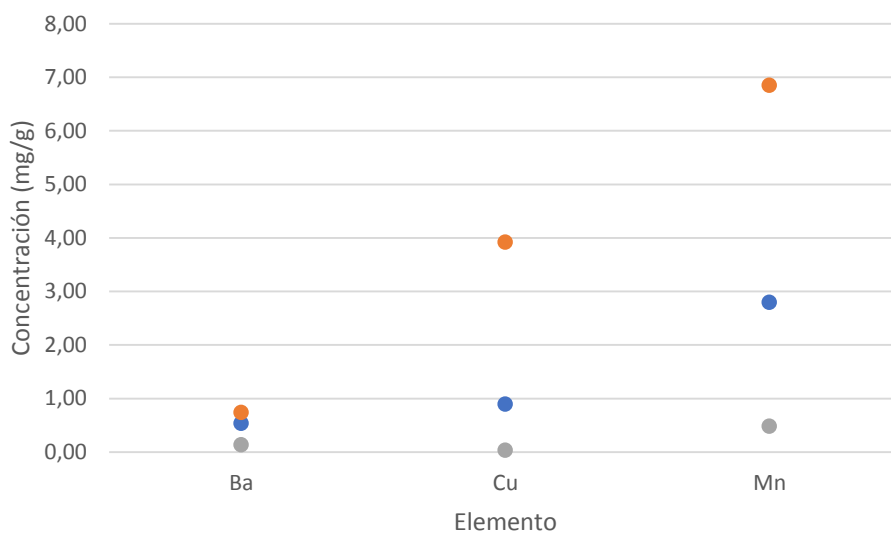


Fig. 21 Rango de concentraciones de elementos minoritarios

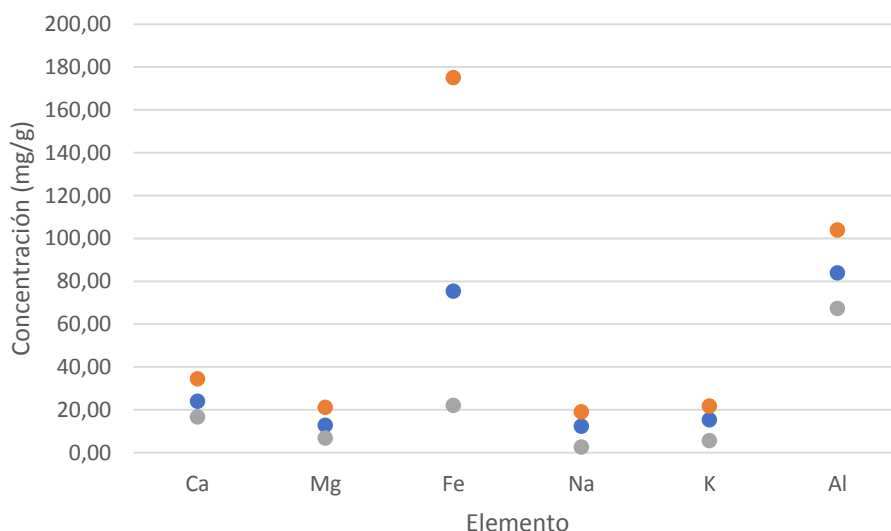


Fig. 22 Rango de concentraciones de elementos mayoritarios

Dentro de las evaluaciones realizadas, es importante la caracterización elemental de las muestras: De un análisis multielemental que abarcó desde el C hasta el U inclusive, se seleccionaron Ba, Cu, Mn, Ca, Mg, Fe, Na, K y Al.

Método propuesto

El método desarrollado para la medición de ^{90}Sr en suelos consiste de diferentes etapas:

Secado

Se pesa una alícuota de la muestra y se coloca en un cristizador dentro de una estufa a 60-80°C. Se van realizando pesadas hasta que la diferencia entre pesadas no sea mayor al 1%. Usando la diferencia de peso entre la muestra antes y después de secar se puede calcular el porcentaje de humedad que tenía la muestra.

Calcinación

Se somete la muestra a una temperatura de 550°C durante dos horas en una mufla. De esta manera se calcina toda la materia orgánica presente en la muestra.

Digestión con microondas

Durante esta etapa se realiza una digestión de una alícuota de 2g de la muestra con HNO_3 y HF en un microondas. Realizar la lixiviación con microondas tiene varias ventajas:

- Es una técnica rápida
- Tiene bajo consumo de disolventes

- Se tiene un mayor control de los parámetros de extracción
- Se logran altas temperaturas y presiones
- Se pueden procesar varias muestras en poco tiempo

Es importante que en la muestra que se introduce en el microondas haya un contenido de materia orgánica menor a 1 g. Es por ello que la etapa de calcinación es importante realizarla.

Antes de realizar la lixiviación se agrega a la muestra 4mg de Sr natural como carrier.

Una vez realizada la lixiviación se realizan varios lavados con HNO₃ llevando a sequedad entre lavados. De esta manera evito la presencia de HF en las siguientes etapas.

Luego de los lavados se retoma la muestra con HNO₃ 8M y se filtra a través de una membrana de celulosa de 0,45 μm de poro con un sistema de filtración en vacío. El filtrado se lleva a sequedad y se retoma en HNO₃ 3M.

Separación por columna de extracción

Para separar el estroncio del itrio y otros iones se utilizan columnas comerciales Sr Resin de la marca Eichrom. Dicha separación consta de varios pasos

- Activación de la columna con 15 ml de HNO₃ 3M
- Sembrado de la muestra
- Lavado con 10 ml de HNO₃ 3M (En esta etapa se obtiene la fracción de Y)
- Elución con 15 ml de agua destilada (En esta etapa se obtiene la fracción de Sr)
- Acondicionamiento con solución de EDTA 1M a pH 9-10

Precipitación con ácido oxálico y cálculo de rendimiento por gravimetría

La elución de la columna que contiene la fracción de Sr se calienta ligeramente y se le agrega ácido oxálico dihidratado (C₂O₄H₂·2H₂O) para producir la precipitación del Sr como oxalato de estroncio (C₂O₄Sr) al llevar a pH 9-10 con el agregado de NH₄OH.

La suspensión obtenida se filtra usando una membrana filtrante de 0,2 μm de poro y 25 mm de diámetro. Con el objeto de calcular el rendimiento de la técnica, la membrana filtrante debe ser pesada antes de realizar la filtración. Una vez que se realizó la filtración se retira la membrana del sistema de filtración y se pone a secar suavemente. Cuando ya está seca, se pesa nuevamente.

El cálculo del rendimiento se hace siguiendo la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{m_{ff} - m_{fi}}{\frac{m_{si}}{M_{rSr}} \cdot M_{rC_2O_4Sr}} \cdot 100$$

donde,

η = rendimiento de separación

m_{ff} = masa de la membrana luego de la filtración

m_{fi} = masa de la membrana antes de la filtración

Mr_{Sr} = masa atómica del estroncio

$Mr_{C_2O_4Sr}$ = masa molecular del oxalato de estroncio

Medición por LSC

Al vial que contiene el filtro se le agrega 1 ml de HNO_3 1M y 10 ml de cóctel de centelleo Ultima Gold AB y se deja midiendo durante 5 hs. La medición se realiza con un equipo de centelleo líquido marca Perkin Elmer, modelo Tri-Carb 3110 TR.

Cuantificación

Para la cuantificación de las muestras se tienen en cuenta los factores calculados en la calibración.

El cálculo se realiza según la siguiente ecuación:

$$C_{Sr} = \frac{c_A - c_{bA} - f_{a,b} \cdot (c_B - c_{bB})}{\text{eff} \cdot \eta \cdot t \cdot m}$$

donde,

C_{Sr} = concentración de Sr (Bq/kg)

c_A = conteo de la muestra en la región de interés del Sr (cuentas)

c_{bA} = conteo de fondo en la región de interés del Sr (cuentas)

$f_{a,b}$ = factor de corrección por el aporte de ^{90}Y en la región del ^{90}Sr

c_B = conteo de la muestra en la región de interés del Y (cuentas)

c_{bB} = conteo de fondo en la región de interés del Y (cuentas)

eff = eficiencia de medición

η = rendimiento de separación de Sr

Medición de una muestra real

Se realizó todo el proceso y la medición de una muestra real que contenía ^{90}Sr de la cual se obtuvo como resultado una actividad de 38 ± 5 Bq/kg.

A continuación se presenta el espectro obtenido para la muestra

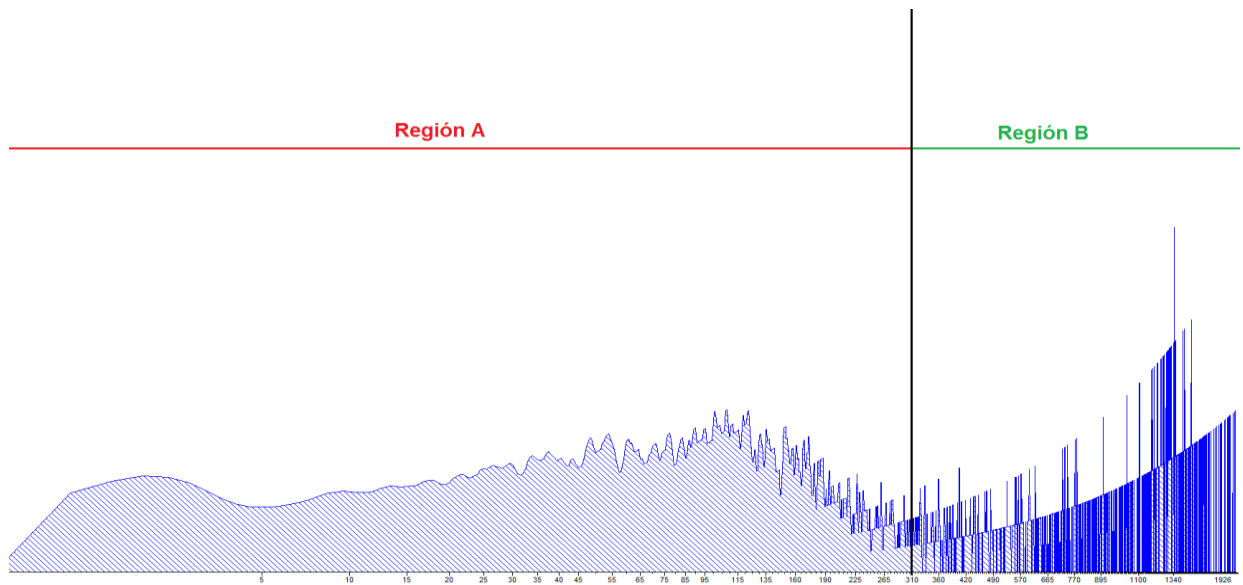


Fig. 23 Espectro de LSC de muestra real

Fuentes de incertidumbre

Como parte de la optimización del método, se identificaron las fuentes de incertidumbre, dentro de las cuales, las cuantificables son: conteo de la muestra, conteo del blanco de reactivos, estimación de la eficiencia, rendimiento, masa inicial del suelo, factor a/b .

Dentro de las mismas, en una muestra real conteniendo 38 Bq/Kg la incertidumbre total combinada es de 5 Bq/Kg, siendo un 12.5%, considerado aceptable para un tiempo de medición de 5 horas.

De la tabla 2 se observa que las fuentes que contribuyen mayormente a la incertidumbre global del método son: el rendimiento y el conteo en la región del Y optimizada y el aporte del conteo del fondo.

Parametro	Valor	Incertidumbre	% Contribución
Factor a/b	0,787	0,008	0,4
Eficiencia	0,897	0,009	0,3
Cuentas (cpm)A	19,1	0,51	2
Cuentas (cpm)B	0,6	0,07	46
Masa (g)	2	0,1	9
Rendimiento	0,9	0,1	42

Tabla 2 Fuentes de incertidumbre

Conclusiones y trabajo a futuro

El método propuesto para la determinación de Sr-90 en suelos y sedimentos presenta una mínima actividad detectable aceptable de 8 Bq/Kg, por debajo de los límites sugeridos por la regulación.

El cálculo implementado de la doble ventana por centelleo líquido, permite medir las muestras en tiempos largos discriminando en el conteo el aporte del Y-90 que puede dar valores por exceso en la región optimizada.

El empleo de la calcinación, demostró ser una alternativa interesante para aumentar la masa tratada y así disminuir la MDA, incluso redujo los tiempos en la secuencia por microondas y facilitó su digestión posterior.

El uso de las técnicas analíticas nucleares, principalmente la fluorescencia de rayos X por reflexión total permitió optimizar la etapa de separación cromatográfica, empleando soluciones estándares de estroncio estable, encontrando los volúmenes adecuados para la elución, la máxima cantidad de estroncio permitida en la separación y obtener la cantidad de usos de las columnas sin alterar significativamente los rendimientos.

La fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda es la técnica convencional para la caracterización elemental de suelos, su empleo aportó los valores necesarios para evaluar los interferentes posibles, su cuantificación y la cantidad de estroncio en suelo, siendo este parámetro relevante en el agregado del carrier empleado en la gravimetría.

En una muestra real, la incertidumbre combinada es del orden del 12%, siendo un valor aceptable teniendo en cuenta los pasos previos de tratamiento de suelo. El mayor contribuyente es el rendimiento, siendo el punto más importante a tratar en estudios futuros.

Referencias bibliográficas

- J. Tormos, A. Jouve, D. Revy, R. Millan-Gomez, R. Zanon, M. J. Erario
A rapid Method for Determining Strontium-90 en contaminated samples of soil and plant. (1995) (1)
- Eichrom
Rapid determination of Sr in 50g soil samples (2)
- F. Asgharizadeh, B. Salimi, M. Ghannadi Maragheh, M Khayatzadeh Mahani, M. Aliabadi
Determination of ^{90}Sr concentration in soil and sediment samples from southern shores of Iran using a Sr Resin and LSC method (2009) (3)
- IAEA
Generic Models for use in assessing the impact of discharges of radioactive substances to de environment, Safety reports series n°19 (2001) (4)
- Chung Hun Han, Youn Hyun Park, Young Gyu Lee, Jae Woo Park
Distribution of ^{90}Sr Activities in the environmental radiation samples of Jeju Island, Korea (2016)
- Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades (ATSDR)
Reseña Toxicológica del Estroncio (2004)
- Robert J. Budnitz
Strontium-90 and Strontium-89: A review of measurement techniques in environmental media
- Michael F. L'Annunziata
Handbook of Radioactivity analysis (1998)
- IAEA
A procedure for the sequential determination of radionuclides in environmental samples (2014)
- BIPM
Table of radionuclides. Vol 3. (2006)