



Especialización en Radioquímica y Aplicaciones Nucleares

Trabajo Final

**“Diseño y optimización de un método radioquímico
para determinar Pb-210, Bi-210 y Po-210 en muestras
complejas de interés nuclear ambiental”.**

Lic. Silvana Martín

Marzo 2019

Director: Lic. Roberto Servant

Co-Director: Dra. Luciana Cerchietti



Agradecimientos

El presente trabajo no hubiese podido llevarse a cabo sin la colaboración del personal del Laboratorio de Dosimetría Personal y de Área del Centro Atómico Ezeiza, quienes no sólo aportaron equipamiento e insumos, sino que también me abrieron las puertas de su laboratorio y pusieron a mi disposición su conocimiento en LSC. Un especial agradecimiento a la Bioq. Andrea Rojas y el Ing. Lautaro Massara, y a todo el personal de ese laboratorio por su colaboración.

Agradezco también, al Lic. Jorge Diodati de la Autoridad Regulatoria Nuclear por haber colaborado con insumos esenciales para la realización del trabajo.

Al Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Dpto. de Química Analítica del Centro Atómico Constituyentes por su colaboración en los ensayos de caracterización y por haberme cedido el espacio para realizar mediciones con total libertad, capacitándome en el uso de la técnica y el análisis de los espectros obtenidos. Mi agradecimiento a María Fernanda González Sintas, la Lic. Florencia González, la Lic. Roxana Leguizamón, la Lic. Graciela Custo, y la Dra. Paola Babay.

A la Ing. María Jimena Arias por su colaboración en la etapa de molienda de las muestras ensayadas en este trabajo y por su gran predisposición a colaborar siempre en cualquier nuevo desafío.

A mis directores, el Lic. Roberto Servant por toda la química que me enseñó, y me sigue enseñando, desde que ingresé a esta institución y por su guía en el trabajo diario. Y a mi co-directora la Dra. Luciana Cerchietti quien me ha inculcado en el tiempo compartido las ganas de formarme en radioquímica y me ha brindado su apoyo y ayuda desde la distancia, enseñándome y alentándome a no bajar los brazos.

A todas las autoridades y docentes de la Especialización en Radioquímica y Aplicaciones Nucleares por el esfuerzo y compromiso puesto en transmitirnos sus amplios conocimientos y sus experiencias. Y en especial a la Mg. Sandra Siri, quien como coordinadora de la carrera ha hecho siempre un excelente trabajo resolviéndonos cualquier contratiempo.

A mis compañeros de la División Servicios Analíticos, que me brindaron su apoyo y me acompañaron durante toda la cursada de la Especialización y durante la realización de este trabajo. A todos ellos mi agradecimiento y en especial a Damián Piuselli, quien ha trabajado conmigo a la par en muchos de los ensayos que componen este trabajo.

A mis compañeros de la Especialización, con quienes compartí esta linda experiencia y los cuales me han brindado apoyo desde el inicio de la cursada.

A mi familia y amigos, por ser la fuerza impulsora de todo lo que emprendo y por estar siempre acompañándome incondicionalmente.

A la persona que elegí para compartir mi vida y que me hace infinitamente feliz porque también me eligió para compartir la suya, y a la cual amo profundamente. Gracias Diego...

ÍNDICE

RESUMEN	4
CAPÍTULO I.....	5
Introducción.....	5
Radioquímica del Pb, Bi y Po.....	6
Propiedades Nucleares	9
Toxicología y disponibilidad en el medio ambiente	11
Técnicas instrumentales disponibles para el monitoreo	12
Objetivos.....	14
CAPÍTULO II.....	15
Materiales y métodos	15
Fluorescencia de Rayos X.....	15
Espectrometría de Masas por Plasma Inductivamente Acoplado.	18
Espectroscopia de Absorción Atómica.....	21
Centelleo Líquido	23
Pretratamiento de muestras	27
Método de Preconcentración por Coprecipitación.....	29
Separación radioquímica por cromatografía de extracción.....	30
Reactivos empleados.....	32
Resumen del método propuesto.....	33
CAPÍTULO III	34
Resultados y Discusión.....	34
Caracterización de las muestras	34
Evaluación del proceso de digestión.....	37
Separación radioquímica	39
Optimización de parámetros del Contador de centelleo.....	43
Recuperación de la columna.....	48
Ensayos con muestras contaminadas.....	50
Perfiles de elución y efectos de matriz.....	53
Rendimiento químico del proceso en las muestras reales	55
Evaluación de otra alternativa de elución del plomo	57
CAPÍTULO IV	59
Conclusiones	59
BIBLIOGRAFÍA.....	61

RESUMEN

Los radionucleidos Plomo-210, Bismuto-210 y Polonio-210 son descendientes de la cadena de desintegración del Uranio-238. Su actividad natural presente en la corteza terrestre puede verse aumentada por el accionar del hombre a través de diferentes actividades.

El análisis de estos radionucleidos en muestras ambientales es de interés tanto para evaluar el impacto radiológico como así también, la dinámica de los procesos ambientales donde actúan como trazadores.

Durante este trabajo se avanzó en el diseño y la implementación de un método radioquímico para la cuantificación de Pb-210, Bi-210 y Po-210 en muestras geológicas complejas para su aplicación a niveles de interés ambiental. El desarrollo abarcó las etapas de caracterización y pretratamiento de las muestras, coprecipitación seguida de separación radioquímica mediante columnas de extracción comerciales (*Sr-resin Eichrom®*) y posterior medición por Centelleo Líquido (LSC, por sus siglas en inglés *Liquid Scintillation Counting*).

El desarrollo involucró el empleo de la Fluorescencia de rayos X (FRX) en dos modalidades, la dispersiva en longitud de onda (WDXRF) y la de reflexión total (TXRF), la Espectroscopía de Absorción Atómica (AA) y la Espectrometría de Masas por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS) para la caracterización de las muestras sólidas y en solución. El análisis elemental inicial, indicativo del tipo de matriz a tratar, permitió tomar decisiones en cuanto al proceso de digestión de las muestras y a las interferencias más relevantes en el proceso de separación radioquímica y posterior medición por LSC. Los ensayos con soluciones simuladoras de matriz y estándares de plomo y bismuto estable se aplicaron a la optimización de los eluyentes y sus volúmenes a lo largo del trabajo, así como al estudio de los efectos de la matriz en el proceso de separación radioquímica.

Como parte importante de la optimización del método se realizó la calibración del contador de centelleo líquido. En una primera etapa, utilizando fracciones de Pb-210, Bi-210 y Po-210 obtenidas mediante separación radioquímica a partir de una solución estándar de Pb-210 y luego mediante la medición de muestras sintéticas y reales contaminadas. Se aplicó el método de la doble ventana, estableciendo el factor de superposición o *tailing*, entre el Bi-210 y el Pb-210. Conjuntamente, se calibró el contador de tal manera de medir alfas y betas. Se establecieron las eficiencias de medición, el conteo medio del fondo en cada región de interés y se calculó el rendimiento químico para Pb-210 discutiendo su variabilidad y haciendo énfasis en el uso de un trazador estable potencialmente medido por ICP-MS o TXRF.

CAPÍTULO I

Introducción

La presencia de isótopos radiactivos en los distintos compartimentos ambientales, tales como la atmósfera, las aguas y los sedimentos, nos permite ahondar en el entendimiento de la dinámica de los procesos naturales. La determinación de su concentración de actividad permite estudiar el movimiento de las masas de agua y los procesos de sedimentación y migración. Conocer la distribución de ciertos radionucleidos en una columna sedimentaria permite su datación, mientras que también es posible validar experimentalmente modelos matemáticos que predicen el movimiento de corrientes de agua o de aire a través de la determinación de la concentración de actividad de los isótopos adecuados¹.

Los radionucleidos Pb-210, Bi-210 y Po-210 son descendientes de la cadena de desintegración del U-238 (Fig 1). Su actividad natural presente en la corteza terrestre puede verse aumentada por la actividad antropogénica.

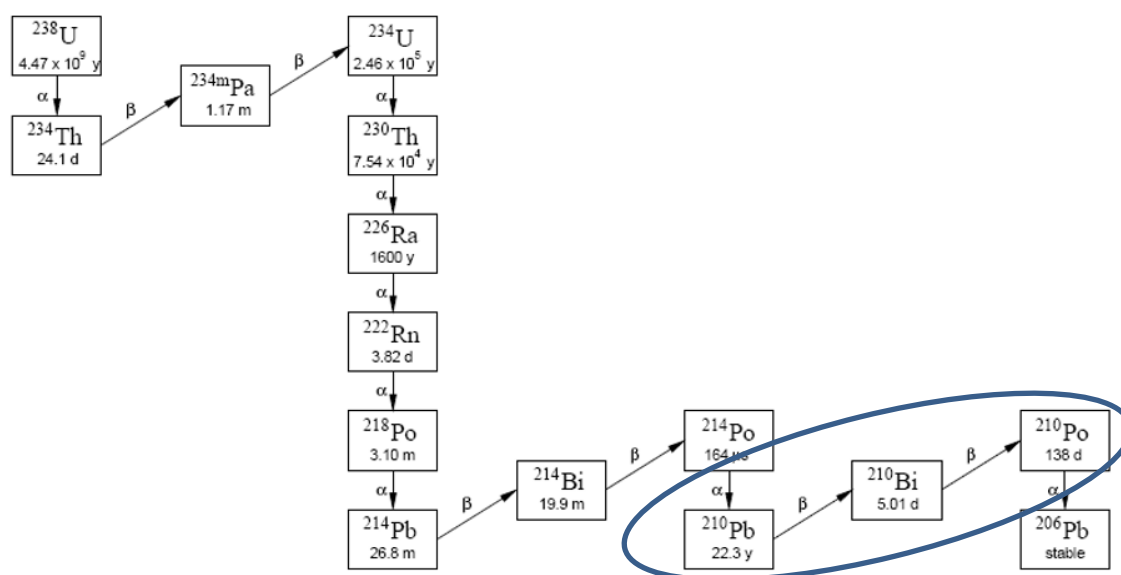


Figura 1. Cadena de desintegración radiactiva natural del U-238. Fuente: IAEA/AQ/19.

La radiotoxicidad de un elemento depende de diversos parámetros: de la radiación emitida por el radionucleido considerado, la vía de ingestión (aire, agua o alimento), el tamaño de las partículas ingeridas o inhaladas, sus propiedades químicas (por ejemplo, solubilidad), su afinidad metabólica, su grado de enriquecimiento, su período de semidesintegración y factores biológicos entre otros. El Po-210 y Pb-210 se encuentran caracterizados como altamente radiotóxicos según los lineamientos de la *International Commission on Radiological Protection* (ICRP)².

De manera que el análisis de estos radionucleidos es de interés tanto para evaluar su impacto radiológico como así también, la dinámica de los procesos ambientales en los cuales actúan como trazadores.

Varias técnicas analíticas están disponibles para la medición de Po-210 y Pb-210 en muestras ambientales, tales como espectrometrías alfa, gamma y centelleo líquido, algunas de las cuales involucran la medición indirecta del Pb-210 a través de los productos de decaimiento, Bi-210 y Po-210, una vez alcanzado el equilibrio secular.

La espectrometría gamma es un método directo de análisis a través de la emisión de los fotones del Pb-210 (46.5 keV), sin embargo esto presenta un gran desafío para muestras geológicas complejas porque estos fotones son de baja probabilidad y la auto absorción es fuertemente dependiente de la composición química de la muestra. Por lo tanto, son varios los factores que ofrecen una alta incertidumbre y una mínima actividad detectable relativamente alta, que resulta de difícil aplicación en muestras ambientales.

Las exigencias actuales sobre las metodologías desarrolladas para la cuantificación de estos radionucleidos son altas, más aún, si los resultados obtenidos involucran decisiones a tomar en el marco de la salud y/o el medio ambiente. Ya sea que el objetivo final de las determinaciones se encuentre enfocado en la datación, el trazado de los procesos dinámicos ambientales o la evaluación del impacto radiológico, el análisis de muestras medioambientales demanda trabajar con muy bajas concentraciones de actividad. Esto constituye un gran desafío a la hora de encarar el desarrollo de un método radioanalítico.

Radioquímica del Pb, Bi y Po

El plomo metálico es un metal gris plateado, denso, con un punto de fusión bastante bajo de 328 °C. Su frecuente presencia en depósitos de gran tamaño, facilitan su obtención derivando en un uso generalizado de plomo en aleaciones, pinturas, combustibles, y otros materiales que lo convierten en un contaminante ubicuo.

El plomo se reduce fácilmente a plomo metálico y, por lo general, se separa de su mineral más común (PbS) mediante el calentamiento con chatarra de hierro como agente reductor. El plomo metálico se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y se oxida fácilmente en presencia de ácidos orgánicos débiles como el ácido acético.

Las especies oxidadas del plomo se disuelven fácilmente en ácido nítrico diluido, pero son bastante resistentes a la acción del ácido sulfúrico incluso moderadamente concentrado. Las propiedades rédox del plomo se detallan en la Fig. 2 (a).

a)	Reaction	E°/V	b)	Reaction	E°/V
	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0.1262		$Bi^+ + e \rightleftharpoons Bi$	0.5
	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb(Hg)$	-0.1205		$Bi^{3+} + 3e \rightleftharpoons Bi$	0.308
	$PbBr_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Br^-$	-0.284		$Bi^{3+} + 2e \rightleftharpoons Bi^+$	0.2
	$PbCl_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Cl^-$	-0.2675		$Bi + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons BiH_3$	-0.8
	$PbF_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2F^-$	-0.3444		$BiCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Bi + 4Cl^-$	0.16
	$PbHPO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb + HPO_4^{2-}$	-0.465		$Bi_2O_3 + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons 2Bi + 6OH^-$	-0.46
	$PbI_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2I^-$	-0.365		$Bi_2O_4 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons 2BiO^+ + 2H_2O$	1.593
	$PbO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Pb + 2OH^-$	-0.580		$BiO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi + H_2O$	0.320
	$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.455		$BiOCl + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi + Cl^- + H_2O$	0.1583
	$HPbO_2^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons Pb + 3OH^-$	-0.537	c)		
	$PbO_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons PbO + 2OH^-$	0.247		Reaction	E°/V
	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1.6913		$Po^{2+} + 2e \rightleftharpoons Po$	0.368
	$PbSO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0.3588		$PoO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Po^{2+} + 2H_2O$	1.095
	$PbSO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb(Hg) + SO_4^{2-}$	-0.3505			

Figura 2. Potenciales estándar de reducción E° a 298,15 °K y 1 atm de presión para a) Pb b) Bi c) Po. Fuente: CRC Handbook of Chemistry and Physics 97th Edition 2016-2017.

En solución acuosa el único estado de oxidación de importancia es el estado +2. Los compuestos del ión plúmbico +4 son bien conocidos pero son insolubles o poco estables en solución acuosa. Debido a la estabilidad dominante del estado +2 en medio acuoso las reacciones de óxido-reducción son de menor importancia en las separaciones y determinaciones de plomo.³

Entre las sales de plomo fácilmente solubles en agua se encuentran las sales de nitrito, nitrato, clorato, bromato, perclorato, ditionato, citrato y acetato. Aunque los dihaluros $PbCl_2$, $PbBr_2$ y PbI_2 son sólo ligeramente solubles en H_2O a temperatura ambiente, su solubilidad es mayor en ácidos halogenados concentrados debido a la formación de iones complejos tales como $PbCl_4^{2-}$.

El plomo natural es una mezcla de cuatro isótopos estables: Pb-204 (1.4%), Pb-206 (24.1%), Pb-207 (22.1%) y Pb-208 (52.4%) y estos isótopos son productos finales de cada una de las tres series de elementos radiactivos naturales: Pb-206 proviene de la serie del uranio, Pb-207 proviene de la serie del actinio y Pb-208 proviene de la serie del torio. En total, se reconocen otros 27 isótopos de plomo con un número de masa de entre 183–214, todos radioactivos, exceptuando los ya mencionados⁴. Debido a su período de semidesintegración comparativamente largo, el Pb-210 es el radioisótopo de plomo radiactivo más abundante. La existencia de isótopos de plomo radiactivos en la serie natural trajo su uso temprano como marcadores en procesos naturales. Pb-210 se aplica a menudo en estudios de sedimentación y datación de sedimentos⁵.

El bismuto es un metal blanco quebradizo con un tinte rosado. Se ubica en el Grupo V de la Tabla Periódica. Su contenido en la corteza terrestre se ha estimado en 0.00002 % en peso, aproximadamente la misma abundancia que la plata⁶. Es de los metales pesados uno de los menos tóxicos. Por lo tanto, la toxicidad desde el punto de vista químico no representa un gran problema. Sin embargo, al considerar sus radioisótopos, el Bi-210 se considera un radionucleido altamente tóxico y peligroso debido a su hija, el Po-210.

Los estados de oxidación más relevantes del bismuto son el +3 y +5. Existe en soluciones acuosas como Bi (III) y a menos que las soluciones se mantengan fuertemente ácidas, son susceptibles a la hidrólisis, incluso a valores de pH de 1-2, formando sales básicas. En este rango de pH el Bi se encuentra formando los iones BiOH^{2+} y Bi(OH)_2^+ . Las reacciones de óxido reducción más relevantes pueden observarse en la Fig. 2 (b).

El tricloruro de bismuto, BiCl_3 , se disuelve en agua, lo que lo hidroliza a BiOCl . Esta propiedad del cloruro de bismuto para dar un precipitado insoluble de oxiclورو de bismuto se ha utilizado para desarrollar un procedimiento gravimétrico y para identificar bismuto en el análisis cualitativo. Dicho procedimiento comprende la precipitación del BiOCl por agregado de NH_4OH a una solución de Bi (III) en HCl.

La definitiva identificación del polonio se estableció en 1906, aun cuando había sido descubierto por Pierre y Marie Curie en 1898 durante su investigación de la radioactividad en minerales de uranio y torio. Esto se debió a la compleja tarea que implicaba trabajar con micro cantidades del elemento, que además no se lograba separar siempre de otras impurezas radioactivas.

El polonio es un metal grisáceo volátil altamente tóxico, todos sus isótopos, que han sido estimados en cincuenta, son radioactivos. Presenta una química similar a la del telurio y se encuentra presente en minerales de uranio, donde el Po-210 aparece de manera natural en la cadena de decaimiento del U-238. El aislamiento de Po-210 a partir de fuentes naturales y el bombardeo con neutrones de núcleos de Bi-209, son las dos vías de producción que permitieron avanzar en el estudio de sus propiedades ver Fig. 3.

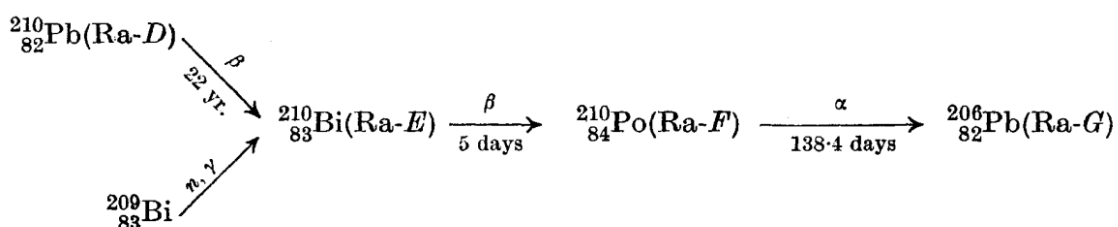


Figura 3: Vías de producción sintética y natural del Po. Fuente: Bagnall, K. W. (1957). *The chemistry of polonium*.

Existen varias formas de obtener polonio metálico, entre ellas la sublimación en atmósfera inerte o al vacío sobre cuarzo o vidrio. Probablemente el método más simple de obtención

de polonio sea la precipitación del sulfuro a partir de una solución de ácido clorhídrico diluido para luego calentar el precipitado a 500°C en vacío. En estas condiciones el precipitado se descompone y el polonio metálico sublima⁷.

Por analogía entre su configuración electrónica y las del selenio y telurio, es de esperar los estados de oxidación: -2, +2, +4 y +6. El estado de oxidación +4 es el estable en solución. Algunos potenciales de óxido-reducción para el polonio se observan en la Fig. 2 (c).

El conocido carácter ácido del grupo del azufre está levemente presente en el polonio (evidenciado por la formación de polónidos y un hidruro) pero está tan debilitado con el aumento del peso atómico que incluso el telurio presenta propiedades débilmente básicas, formando un tartrato y algunas sales básicas, como el nitrato y el sulfato. Como se esperaría, el dióxido de polonio y el hidróxido son incluso menos ácidos que sus análogos de telurio. Esto se evidencia por la facilidad con que reaccionan con ácidos débiles como el acético y el oxálico. El polonio, en contraposición al telurio, también forma un disulfato bien definido, y sus dihaluros son mucho más estables que los correspondientes compuestos de telurio que dismutan con facilidad.

La química del polonio ha sido descripta como una química de formación de complejos. Sus haluros, al igual que los del telurio, son compuestos covalentes, volátiles, fácilmente hidrolizables. Los complejos de la forma M_2PoX_6 , (IV) (X = Cl, Br, I) pueden prepararse a partir de los haluros cuadrivalentes y se parecen mucho a los correspondientes derivados del telurio con los que son isomorfos. De los metales univalentes, el cesio proporciona el complejo menos soluble⁸.

Una de las características del Po es su fácil deposición; ya sea por deposición química sobre otros metales menos nobles o por electrodeposición. Esta facilidad de deposición junto con su volatilidad característica complejizaron el desarrollo de métodos como la extracción por solventes o el intercambio iónico. La mayoría de los procedimientos de separación comúnmente utilizados implican un paso de deposición ya sea como un paso final (por ejemplo, deposición en un disco metálico para el recuento) o como un medio para concentrar Po a partir de soluciones relativamente diluidas.

Propiedades Nucleares

El Plomo-210 posee un período de semidesintegración relativamente corto de 22,2 años, es un emisor beta, con energías de emisión de 17.0 y 63.5 keV, y una emisión gamma de baja energía a 46.5 keV como puede apreciarse en el esquema de decaimiento de la Fig 4 (a). Su hija directa, bismuto-210 (Fig. 4 (b)), también es un emisor beta con energía beta máxima de 1162 keV y crece rápidamente después de la separación del Pb-210 debido a su corto período de semidesintegración de solo 5 días.

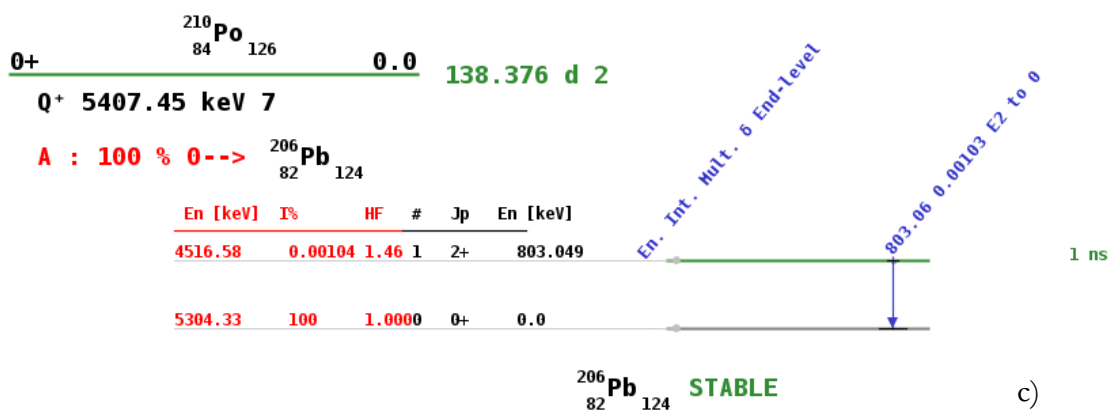
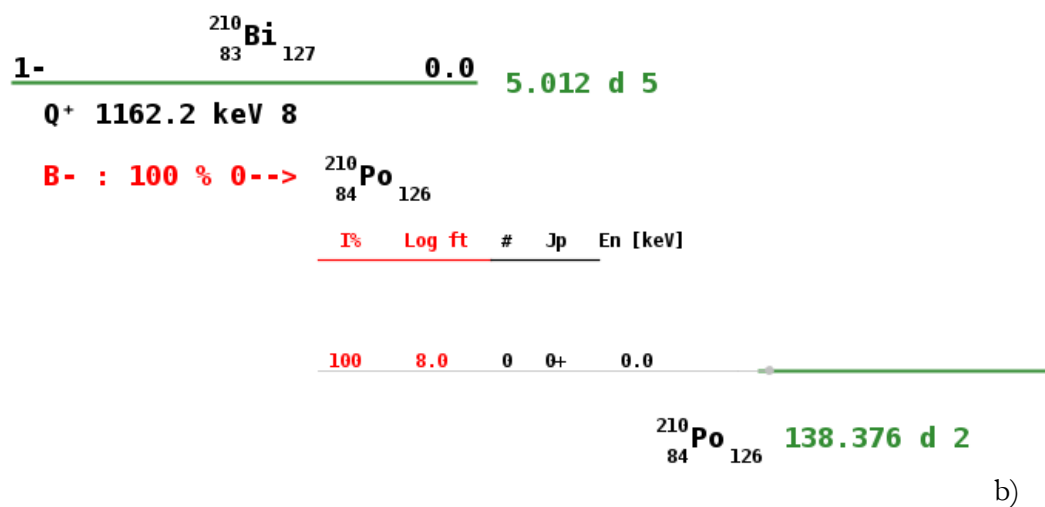
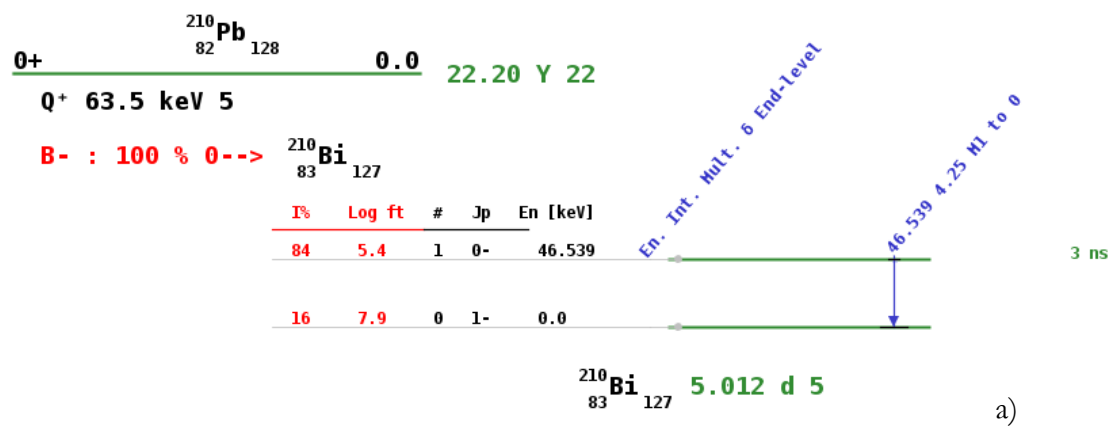


Figura 4. Esquema de decaimiento de a) Pb-210 b) Bi-210 c) Po-210. Fuente: Live Chart of Nuclides – IAEA Nuclear Data Section.

<https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>

El Po-210 es un emisor alfa ($E_\alpha = 5,4 \text{ MeV}$ (100%)) con un período de semidesintegración de 138,4 días; decae directamente a su hija estable, el Pb-206 (Fig.4 (c)). En la Tabla 1 se resumen las propiedades nucleares de los radionucleidos de interés.

Isotope	Daughter isotope	Half-life	Decay type	Emission probability	Decay energy
^{210}Pb	^{210}Bi	22.23 years	Beta	80.2% 19.8%	17.0 keV 63.5 keV)
^{210}Bi	^{210}Po	5.012 days	Beta	100%	1162.1 keV
^{210}Po	^{206}Pb (Stable)	138.4 days	Alpha	99.99% 0.001%	5.304 MeV 4.517 MeV

Tabla 1. Propiedades nucleares de los radionucleidos de interés y sus productos de decaimiento.

Fuente: Medley P 2016. Pb-210 determination using liquid scintillation counting (LSC). Internal Report 627, Supervising Scientist, Darwin.

Toxicología y disponibilidad en el medio ambiente

Como materiales radiactivos naturales (NORM) descendientes de la cadena de desintegración del U-238, la principal fuente de Pb-210, Bi-210 y Po-210 en el medio ambiente es la emanación de gas Rn-222 desde el suelo a la atmósfera. Estos radionucleidos precipitan al suelo junto con partículas de aerosol por lavado y sedimentación⁹.

Sin embargo, algunas actividades tales como el procesamiento de minerales a menudo aumentan las concentraciones de materiales radiactivos naturales en concentrados minerales, productos y desechos de la actividad. Este fenómeno denominado TENORM (*Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials*) puede dar lugar a aumentos muy pequeños de la exposición a la radiación de los trabajadores y el público¹⁰. Las principales fuentes de ocurrencia de amplificación tecnológica de la radioactividad natural son: las actividades mineras (uranio, carbón y arenas minerales), combustión de carbón y combustibles fósiles y otros tipos de producción de energía.

Esta radioactividad natural tecnológicamente aumentada incluye al Pb-210, Bi-210 y Po-210, que pueden llevar a una exposición mayor a la radiación para el público que vive en áreas de desarrollo de este tipo de actividades. En regiones de gran actividad minera, la contaminación es causada por radionucleidos disueltos pertenecientes a las cadenas de desintegración del U-238 y Th-232 que son traídas a la superficie por el drenaje del agua de la mina y se descargan en los sistemas de agua cercanos, o por los residuos de la mina depositados en las proximidades, que luego se exponen a la intemperie dando lugar a la lixiviación de radionucleidos.

Si bien en los procesos industriales asociados con la extracción y el procesamiento de minerales, el peligro derivado de la radiación es generalmente pequeño en comparación con

el de otras sustancias químicas involucradas en el proceso, motivo por el cual inicialmente se tuvo muy poco en cuenta esta radiación natural tecnológicamente aumentada y las dosis que surgen de ella, en la actualidad los estándares internacionales de protección radiológica propuestos han traído el problema de TENORM al ámbito de la preocupación regulatoria.

El Po-210 se considera uno de los radionucleidos naturales más tóxicos¹¹. Su alta actividad específica ($1,66 \times 10^8$ Bq/ μ g)¹², alta radiotoxicidad y la alta energía de sus emisiones alfa lo convierten en uno de los radionucleidos ambientales más importantes debido a su amplia distribución, acumulación en plantas terrestres y animales, y su potencial de exposición humana a través de la ingestión y la inhalación¹³.

El Pb-210 con una alta actividad específica ($2,82 \times 10^6$ Bq/ μ g) juega un papel importante en la exposición a la radiación humana, ya que posee largos tiempos de residencia en el esqueleto y, por lo tanto, contribuye a la dosis en hueso, más que cualquier otro radionucleido en condiciones normales de exposición ambiental. De acuerdo con el Informe del Comité Científico de las Naciones Unidas para el Estudio de los Efectos de las Radiaciones Atómicas (UNSCEAR, por sus siglas en inglés) de 1988 (tanto Pb-210 como Po-210 contribuyen significativamente a la dosis de radiación de la población, con un 8% de la dosis de radiación interna natural para el hombre¹⁴. Esto acentúa la importancia de la determinación simultánea de Pb-210 y Po-210 en muestras ambientales, así como de técnicas de medición con baja mínima actividad detectable (MDA) de tal manera que facilite la estimación de dosis.

En la Directiva 98/83/EC, la Comisión Europea exige a los estados miembros que controlen las concentraciones de radionucleidos naturales en el agua potable. Si bien, inicialmente el radón y sus productos de decaimiento fueron excluidos del ámbito de aplicación de esta Directiva, de acuerdo con una nueva recomendación, Po-210 y Pb-210 no deben ignorarse en el monitoreo y en la toma de decisiones para reducir las exposiciones causadas por los radionucleidos naturales en el agua potable. La nueva recomendación de la CE indica que la concentración máxima de referencia para Pb-210 y Po-210 en agua potable es de hasta 200 mBq/L y 100 mBq/L respectivamente¹⁵. Los valores de concentración de actividad de Po-210 reportados en agua potable rondan entre los 7-48 mBq/L, mientras que para Pb-210 se encuentran entre los 11- 40 mBq/L. En suelos, la concentración de actividad varía con el tipo de suelo y también tiene correlación con las precipitaciones atmosféricas. Los niveles promedio de concentración de actividad para Po-210 suelen estar entre 20 - 240 Bq/kg¹⁶.

Técnicas instrumentales disponibles para el monitoreo

Existe una amplia bibliografía que describe los métodos y técnicas rutinariamente aplicados a la determinación de Pb-210 y Po-210.

Para la medición de Pb-210 aparecen reportados principalmente cuatro métodos: (1) el conteo directo de los rayos γ de baja energía (46.5 keV) del Pb-210 utilizando un

espectrómetro gamma equipado con un detector de Ge(Li); (2) la separación de Po-210, nieta del Pb-210, y su medición por espectrometría alfa; (3) la separación de Bi-210, hija del Pb-210, y el conteo de su actividad beta; y (4) la separación de Pb-210 y su medición por Centelleo Líquido.

Cada uno de estos métodos presenta ventajas y desventajas. Los últimos tres métodos radioquímicos presentan una alta sensibilidad al aplicarse a muestras ambientales, pero involucran varios pasos de separación química, así como demoras de días o más para la separación y el crecimiento de la actividad de la hija.

En el caso de la espectrometría gamma, el análisis se puede realizar inmediatamente después de la preparación de la muestra, pero los límites de detección resultan bastante altos, 4 Bq/kg o más^{17 18}, debido a la baja energía de la emisión gamma y el bajo número de emisiones gamma por transformación nuclear. De manera que esta técnica no puede aplicarse a la determinación de la actividad de este radionucleido en muestras ambientales con bajas concentraciones de actividad.

Por otra parte, los límites de detección son muy bajos para la medición por espectrometría alfa (2 mBq/L), pero en este caso el Pb-210 debe determinarse de manera indirecta a través de su hija, el Po-210, que requiere una química de separación compleja y largos períodos de crecimiento para alcanzar los bajos límites de detección que demandan las muestras ambientales, tal como se observa en las curvas de crecimiento de la Fig. 5.

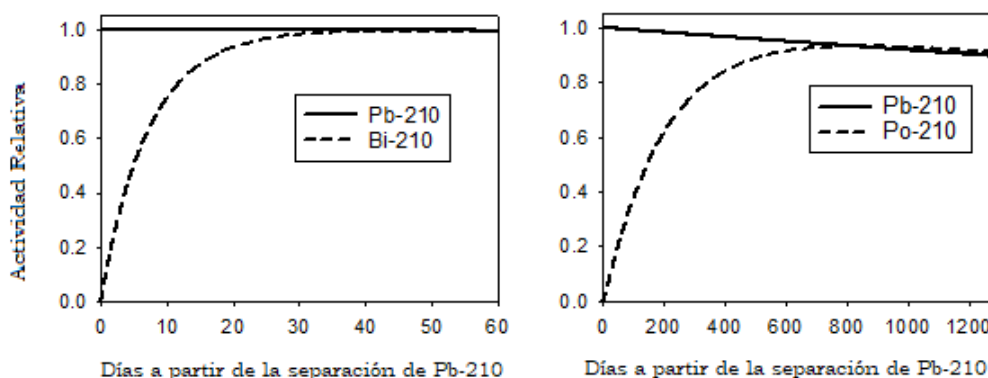


Figura 5. Curvas de crecimiento de Bi-210 y Pb-210 a partir de la separación del Pb.

En el campo de las técnicas no radiométricas, se han realizado avances en la determinación de Pb-210 mediante Espectrometría de Masas por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS). Se estudió la formación de interferencias isobáricas y poliatómicas (moleculares) y se ensayaron diversas estrategias (coprecipitación, cromatografía de extracción y derivatización) con el fin de minimizarlas. Se demostró el potencial de estas estrategias como métodos de pre-concentración alcanzando límites de 90 mBq/L en muestras de agua y recuperaciones entre el 63-73 %¹⁹.

La medición por Centelleo Líquido (LSC) de Pb-210 también posee algunas limitaciones, pues requiere una separación compleja (particularmente para muestras biológicas debido a los efectos de la extinción química y de color). Sin embargo, la técnica supera varias de las desventajas de otras técnicas y permite una medición relativamente rápida con límites de detección dos órdenes de magnitud más bajos que la espectrometría gamma y bastante más cercanos a la espectrometría alfa. Para estimar la recuperación a partir de la separación de Pb-210 se suele utilizar Pb estable o Pb-212 como trazador.

En el caso del Po-210, ya se ha mencionado que su determinación mediante espectrometría alfa constituye una de las estrategias indirectas de cuantificación de Pb-210, de manera que ésta es la metodología más ampliamente utilizada para su medición utilizando Po-208 o Po-209 como trazador²⁰, éste último preferentemente pues se separa mejor en energía del Po-210. El método requiere la preconcentración del Po, su separación mediante extracción por solvente o cromatografía de intercambio iónico y su deposición sobre plata, cobre, acero inoxidable o níquel, los últimos tres con menores eficiencias que la plata. La eficiencia de conteo reportada es del 25%²¹. La determinación requiere considerar la relación de actividades Po-210/Pb-210 en las muestras para determinar el intervalo de tiempo a transcurrir entre el muestreo y la separación. Si esta relación es del orden de 0,1 se deben esperar 15 días a partir del muestreo, de manera de alcanzar una incertidumbre del 10%.

La alta variabilidad en la metodología de análisis y en los desempeños de diversos laboratorios internacionales para diversos radionucleidos ambientales como el Pb-210, se ve reflejada en los ensayos de aptitud organizados por la IAEA. Actualmente no hay un método de referencia y las diversas matrices deben adaptarse según las posibilidades de cada laboratorio en cuanto a equipamientos y trazadores disponibles.^{22 23}

Objetivos

El objetivo general del trabajo fue la optimización e implementación de un método de fácil aplicación para la caracterización del contenido de Pb-210, Bi-210 y Po-210 en muestras geológicas complejas, alcanzando parámetros analíticos adecuados y de acuerdo a las exigencias de la problemática ambiental.

El desarrollo se articuló de acuerdo a objetivos puntuales o específicos:

- Caracterización química de las muestras geológicas a analizar.
- Diseño del proceso de pretratamiento inicial de las muestras y del proceso de digestión de la matriz por microondas.
- Optimización del proceso de separación por columna y concentración de las fracciones de Po-210 (alfa), Pb-210 (beta) y Bi-210 (beta) para su posterior medición por centelleo líquido (LSC).
- Calibración del contador de centelleo.
- Medición de muestras contaminadas producidas en el laboratorio.

CAPÍTULO II

Materiales y métodos

Fluorescencia de Rayos X

La Fluorescencia de Rayos X es una técnica analítica multielemental, rápida y versátil que se presenta como una poderosa herramienta de caracterización elemental de muestras sólidas y líquidas. Se fundamenta en la excitación de la muestra con energía en la porción del espectro electromagnético correspondiente a los rayos X. Esta energía suele ser suficiente para vencer la energía de ligadura de los electrones más internos del átomo, los cuales al desprenderse generan una vacancia que es ocupada por electrones de capas más externas. En este proceso el electrón que llega a cubrir la vacancia originada por el electrón saliente, emite un cuanto de energía correspondiente a la diferencia entre los niveles de partida y llegada del electrón, energía que es característica de cada elemento.

De acuerdo a las diferentes configuraciones instrumentales de excitación de la muestra y detección de la radiación emitida, la Fluorescencia de Rayos X se presenta en dos modalidades:

-Fluorescencia de Rayos X dispersiva en longitud de onda. (WDXRF por sus siglas en inglés *wavelength dispersive X-ray fluorescence*).

-Fluorescencia de Rayos X dispersiva en energía (EDXRF por sus siglas en inglés *energy dispersive X-ray fluorescence*).

Inicialmente, y hasta la década del 60, el análisis multi-elemental por fluorescencia de rayos X basado en la medida de las intensidades de los rayos X característicos emitidos por los elementos químicos que componen la muestra luego de ser excitada, era realizado únicamente por espectrómetros dispersivos en longitud de onda (WDXRF) basados en la ley de *Bragg*, los cuales requieren un movimiento sincronizado y preciso entre un cristal difractor y el detector (Fig. 6).

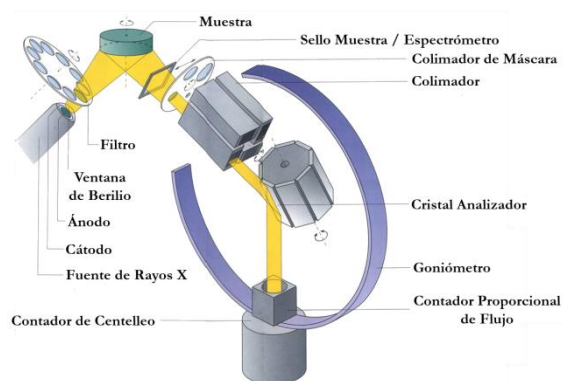


Figura 6. Configuración instrumental de un Espectrómetro de Fluorescencia dispersiva en Longitud de onda.

WDXRF es una técnica no destructiva de aplicación a muestras sólidas, que permite caracterizar elementos mayoritarios y elementos traza (con límites de detección y cuantificación variables) con gran rapidez ya que evita los pasos de disgregación de la muestra y posee generalmente una preparación de muestra sencilla.

En este trabajo, las muestras de mineral molido fueron compactadas utilizando una prensa, para formar una pastilla que permitió su medición directa utilizando el equipo Tiger S8 Bruker, (ver Fig 7).



Figura 7. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X Dispersivo en longitud de onda Tiger S8 Bruker.

A partir del desarrollo del detector semiconductor de Si(Li) de alta resolución, capaz de discriminar rayos X de energías próximas, fue posible el surgimiento de la fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (ver Fig. 8).

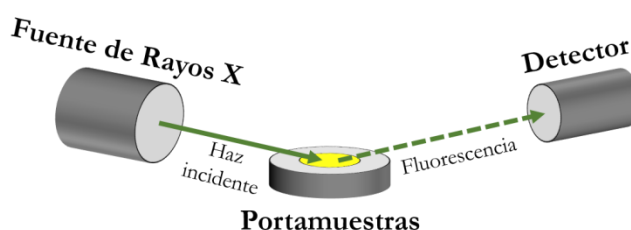


Figura 8. Configuración instrumental de un Espectrómetro de Fluorescencia dispersiva en Energía.

Dentro de la EDXRF existe una configuración particular que alcanza límites de detección realmente bajos y destaca por su practicidad y rapidez para el análisis cuantitativo multielemental y el análisis cualitativo. Esta configuración se conoce como Fluorescencia de Rayos X por reflexión total (TXRF por siglas en inglés *total reflection X-ray fluorescence*).

Tal como se aprecia en la Fig. 9 la radiación incide sobre la muestra en un ángulo rasante menor al θ crítico. De manera que la superficie donde se encuentra depositada la muestra actúa como un espejo y el haz incidente es reflejado en el material de manera completa.

Como el haz primario no se refracta sino que es reflejado completamente se emite un fondo continuo con igual ángulo que el de incidencia. Para evitar que este interfiera con la fluorescencia de la muestra, la cual se emite en todas las direcciones, el detector se coloca en posición perpendicular a la muestra recibiendo así solo los rayos X emitidos por ésta.

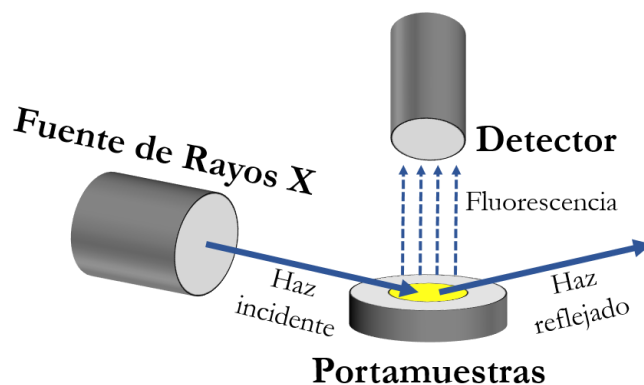


Figura 9. Configuración instrumental de un equipo de TXRF.

Esta configuración minimiza el fondo espectral y permite alcanzar límites de detección del orden de pocas partes por billón (ppb). El rango dinámico lineal abarca desde las ppb hasta las 1000 partes por millón (ppm) aproximadamente²⁴.

La muestra se deposita como un film delgado sobre el centro del portamuestra, también llamado reflector, para ello se siembran 5 μL con la ayuda de una pipeta y luego se deja secar generalmente bajo lámpara infrarroja para acelerar el proceso. Se pueden analizar líquidos y sólidos en suspensión en forma directa sin destrucción del material porque no hay efecto matriz, desde el calcio hasta el uranio con excepción del molibdeno (tubo de rayos X del equipo). La información es cualitativa y cuantitativa. La FRX es una técnica elemental inherentemente selectiva, cada línea observada proviene de un solo elemento. En el caso de la cuantificación por TXRF, es necesario el agregado de un estándar interno a la muestra, para las mediciones realizadas en este trabajo se utilizó galio en una concentración de 1 mg/L como estándar interno. El procedimiento de preparación de las muestras se resume en la Fig 10.



Figura 10. Procedimiento de preparación de muestras para TXRF. Agregado de estándar interno (galio 1 mg/L) sobre 1 mL de muestra, homogeneización y sembrado de 5 μL sobre el reflector.

La calibración de los espectrómetros se realiza estableciendo experimentalmente la relación de sensibilidades de los elementos a medir con el estándar interno seleccionado.

Actualmente, los equipos comerciales se encuentran calibrados y requieren de una verificación periódica de los valores. Las relaciones de sensibilidad varían en forma exponencial con el aumento del número atómico y se distinguen entre las líneas principales K y las L, según el Z.

Debido a su velocidad de respuesta, TXRF fue empleada como técnica de análisis para la determinación de los perfiles de elución de las columnas de separación empleadas durante el desarrollo siempre que fue posible. Así como también en los ensayos de recuperación de plomo estable. El equipo empleado fue un Bruker, modelo S2 PicoFox (ver Fig. 11).



Figura 11. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total marca Bruker, modelo S2 PicoFox.

Espectrometría de Masas por Plasma Inductivamente Acoplado.

La espectrometría de masas por plasma inductivamente acoplado, más conocida como ICP-MS por sus siglas en inglés, es una técnica de análisis multielemental capaz de cuantificar la gran mayoría de los elementos de la tabla periódica alcanzando límites de detección realmente bajos, en el orden de los ng/L, e incluso capaz de realizar análisis isotópico. Su aplicación en el ámbito de las muestras ambientales es de gran relevancia, dada su rapidez y bajos límites de detección, que facilitan el monitoreo ambiental de todos aquellos elementos con gran impacto toxicológico sobre los seres vivos a muy bajas concentraciones.

Por tratarse de una técnica aplicable a la determinación de ultra trazas, ha encontrado también un nicho de aplicación en creciente exploración y desarrollo dentro de diversas industrias, para el control de calidad y pureza de muchos materiales, tal es el caso de la determinación de impurezas totales en aleaciones, como el control de impurezas derivadas del proceso de síntesis en productos farmacéuticos.

Si bien la técnica ha llegado a ser adaptada para el análisis de sólidos, en su aplicación más frecuente requiere la digestión previa de la muestra que ingresa al espectrómetro a través de un sistema de introducción de muestras, el cual mediante una bomba peristáltica impulsa la muestra líquida hasta el nebulizador. Una vez en el nebulizador una corriente de argón

transforma la muestra líquida en una niebla de finas gotas que desembocan en la cámara de nebulización. Al saturarse la cámara con el aerosol de la muestra, la acción de la gravedad, que conduce las gotas más grandes hacia el descarte, colabora en la selección de la población de gotas que llegan a la antorcha para ser finalmente ionizadas en el plasma.

La antorcha consiste en una serie de tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluyen distintas corrientes de argón, implicadas por un lado en el mantenimiento del plasma (argón ionizado) y por el otro, en la refrigeración de los tubos para evitar su fundición a la temperatura del plasma. La alta temperatura del plasma de argón, que ronda entre los 6000-8000°K volatiliza, desolvata, atomiza y finalmente ioniza los elementos que componen la muestra.

El pasaje desde el sistema de introducción e ionización de la muestra hacia el espectrómetro de masas propiamente dicho se produce a través de una interfase compuesta por dos, y en algunos casos tres, conos de níquel o platino colocados en orden secuencial, uno tras otro, cada uno de ellos con un pequeño orificio central a través del cual penetran los átomos, iones y otras especies generadas en el plasma, sólo debido a una caída brusca de presión en esa interfase, donde trabaja el primer sistema de vacío que requiere el sistema, compuesto por una bomba rotativa.

Una vez atravesada la interfase, un conjunto de lentes iónicas acelera los iones formados, separándolos de aquellas otras especies no cargadas que se hayan producido en el plasma, derivadas de la interacción entre los componentes de la matriz y los gases presentes. Los iones ingresan así al analizador de masas, corazón del espectrómetro, donde serán separados de acuerdo a su relación masa/carga. En su modalidad más sencilla este analizador se trata de un cuadrupolo, el cual consiste en cuatro varillas cilíndricas idénticas, equidistantes entre ellas, montadas alrededor de una circunferencia, que se someten a una combinación de potenciales de corriente continua (DC) y radiofrecuencias (RF). Alternando los potenciales aplicados se logra seleccionar una única relación masa/carga cuya trayectoria sea estable en esas condiciones para recorrer el camino hacia la salida del analizador sin colapsar sobre las paredes del mismo. De esta forma secuencialmente se van seleccionando los iones de interés en la muestra, que llegan al detector, el cual con gran frecuencia se trata de un multiplicador de electrones o colector de Faraday según sea el número de cuentas.

Todo el sistema del espectrómetro de masas per se, que inicia a partir de las lentes iónicas se encuentra bajo un segundo sistema de vacío equipado con bombas turbomoleculares, una o dos dependiendo el diseño.

Los últimos modelos de estos equipos de ICP-MS, vienen equipados con softwares de procesamiento de datos muy potentes que ofrecen la posibilidad de hacer análisis semicuantitativos rápidos, barriendo todo el rango de masas que abarca la tabla periódica. Esto convierte a la técnica en una poderosa herramienta de caracterización en matrices

desconocidas, lo que permite definir qué elementos vale la pena cuantificar luego por construcción de una curva de calibración a partir de estándares certificados.

El potencial de aplicación de esta técnica en el ámbito de la radioquímica es muy amplio por su capacidad de análisis isotópico. Si bien, los equipos de tipo cuadrupolares poseen una baja resolución (una unidad de masa atómica), los equipos de alta resolución permiten alcanzar una elevada precisión, que le permite competir con la Espectrometría de masas por termoionización (TIMS por sus siglas en inglés), la cual es hasta el momento la técnica de referencia para el análisis isotópico.

El equipo utilizado en este trabajo es un Espectrómetro de Masas por Plasma Inductivamente Acoplado NexION 300X de Perkin Elmer (Fig. 12), el mismo es un Espectrómetro de masas con analizador cuadrupolar, de baja resolución.



Figura 12. Espectrómetro de masas por plasma inductivamente acoplado NexION 300X Perkin Elmer.

Utilizando ICP-MS se caracterizó el contenido de Pb y Bi en las muestras, así como el de posibles interferentes mediante calibración externa utilizando soluciones certificadas de 1000 mg/L trazables al NIST. Se realizaron mediciones de plomo para evaluar la recuperación de plomo en distintas etapas del proceso y en el proceso total. Todas las mediciones se realizaron en las condiciones instrumentales del modo estándar (*STD mode*) resumidas en la Fig. 13.

STD Mode	KED Mode	DRC Mode	Description
0.89	0.89	0.89	Nebulizer Gas Flow [NEB]
0	0	0	Makeup Gas Flow [MGF]
1.2	1.2	1.2	Auxiliary Gas Flow
16	16	16	Plasma Gas Flow
1250	1250	1250	ICP RF Power
-2350	-2350	-2350	Analog Stage Voltage
1500	1500	1500	Pulse Stage Voltage
13	13	13	Discriminator Threshold
-13	-13	-13	Deflector Voltage
0	-12	-7	Quadrupole Rod Offset [QRO]
-2	-7	-5	Cell Entrance Voltage
-2	-40	-5	Cell Exit Voltage
-17	-13	-1.5	Cell Rod Offset [CRO]

Figura 13. Parámetros instrumentales en la cuantificación por ICP-MS en el modo estándar (STD mode).

Espectroscopia de Absorción Atómica

Si bien la Fluorescencia de Rayos-X permite cuantificar elementos mayoritarios y trazas, no posee buena sensibilidad para la determinación de 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. Por este motivo, la caracterización de elementos livianos en las muestras digeridas se complementó a través de algunas mediciones por la técnica de Absorción Atómica.

Los métodos espectroscópicos analíticos se basan en medir la cantidad de radiación producida o absorbida por las especies moleculares o atómicas de interés. Cuando una fuente externa de radiación incide sobre un analito en forma de vapor atómico. Si la fuente de radiación es de la frecuencia (longitud de onda) adecuada, puede ser absorbida por los átomos del analito y promoverlos hacia estados excitados.

En esta técnica la radiación de una fuente de línea (lámpara) es enfocada sobre la muestra vaporizada y atomizada en una llama. La fuente de radiación atenuada entra entonces a un monocromador que aísla la línea de interés. A continuación el poder radiante de la fuente, atenuado por la absorción de la muestra, es convertido en una señal eléctrica por el tubo fotomultiplicador (PMT, por sus siglas en inglés). Así, la señal es procesada y dirigida hacia un sistema computacional para su procesamiento²⁵. Este esquema instrumental se observa en la Fig. 14.

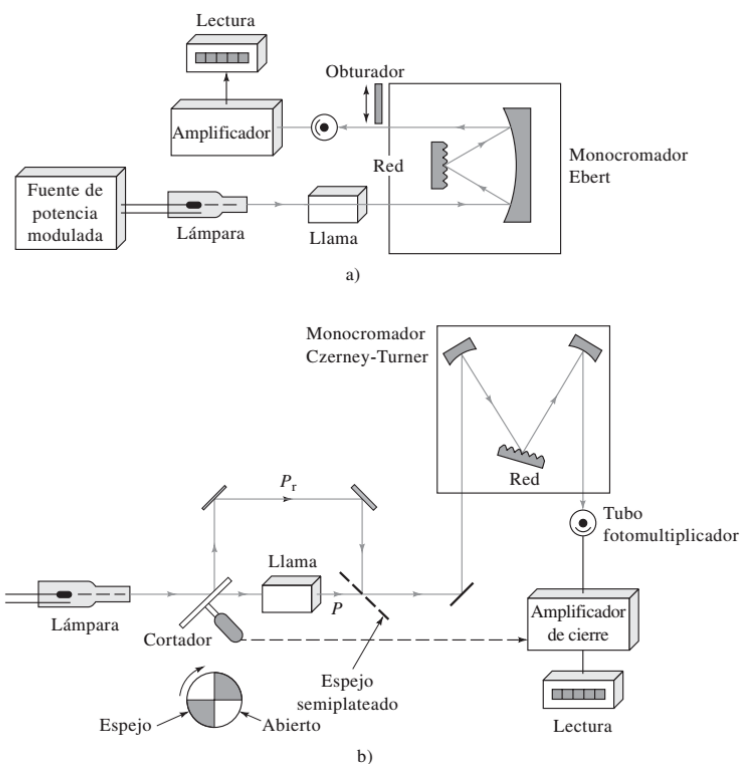


Figura 14. Configuración instrumental de Espectrómetros de llama típicos: a) diseño de un solo haz y b) diseño de doble haz. Fuente: SKOOG Douglas A., HOLLER F. James, CROUCH Stanley R. Principios de Análisis Instrumental.

Esta técnica analítica elemental permite determinar alrededor de 70 elementos de la tabla periódica y fue empleada para la determinación de Na, K, Ca y Mg en la etapa de caracterización de las muestras. Para ello se utilizó un equipo Perkin Elmer modelo PinAAcle 900T (Fig. 15).



Figura 15. Espectrómetro de absorción atómica PinAAcle 900T Perkin Elmer.

Centelleo Líquido

Centelleo líquido o LSC por sus siglas en inglés, *Liquid Scintillation Counting*, es una técnica radiométrica aplicada a la determinación de emisores α y β que ofrece una alta eficiencia y exactitud aun para emisores de baja actividad como el H-3 y C-14.

La técnica se fundamenta en la excitación de átomos y moléculas que se produce por el paso de la radiación ionizante a través de determinados materiales fluorescentes, lo que produce la emisión de radiación infrarroja y visible. Dicha radiación puede ser recogida por medio de tubos fotomultiplicadores que, conectados a dispositivos electrónicos, permiten el análisis de la radiación ionizante inicial.

El proceso de detección ocurre en la misma fuente, que es una mezcla de la disolución que contiene el radionucleido de interés y un líquido centellador orgánico. Las partículas con carga interactúan con el centellador, el cual se excita y al desexcitarse emite fotones que son recolectados por un tubo fotomultiplicador y se traducen en pulsos eléctricos. La geometría de detección es 4π .

El centellador, se encuentra formando parte del llamado “cóctel de centelleo”. Dicho cóctel está compuesto por un solvente, generalmente un compuesto aromático, cuya función es transferir al centellador la energía entregada por las partículas cargadas al medio. Generalmente se requiere un segundo centellador, denominado centellador secundario, cuya función es la de absorber la emisión del centellador primario, reemitiéndola a una mayor longitud de onda a la cual el tubo fotomultiplicador aumente su eficiencia.

La eficiencia del conteo de centelleo líquido para partículas beta depende de la energía original de la desintegración beta. Para la mayoría de las partículas beta con una energía de desintegración superior a 100 keV, la eficiencia de conteo es de 90 a 100%, pero para las desintegraciones beta de energía más baja, la eficiencia está normalmente en el rango de 10 a 60%, dependiendo del grado de interferencias o *quenching* en la muestra. La eficiencia de conteo es aproximadamente del 100% para casi todas las desintegraciones alfa.

Debido al menor tiempo de caída del pulso, las partículas alfa pueden distinguirse de la mayoría de las otras radiaciones utilizando un analizador de pulsos.

Análisis de la Forma de Pulsos (PSA)

El rendimiento de centelleo de partículas alfa es bajo en comparación con el de un electrón, este hecho dificulta la separación de las desintegraciones alfa y beta basada únicamente en la energía de desintegración.

A pesar de que las partículas alfa poseen una energía mucho mayor que las beta, una partícula alfa en una solución centelladora producirá en promedio el mismo número de fotones por MeV de energía que un electrón con aproximadamente una décima parte de su energía, es decir, una partícula alfa de 5 MeV y un electrón de 0.5 MeV producirán el

mismo número de partículas, o sea fotones emitidos desde la solución centelladora²⁶. Esto se debe al hecho de que aproximadamente el 90% de las moléculas excitadas producidas a lo largo de la trayectoria de partículas alfa, en comparación con aquellas a lo largo de la trayectoria de electrones, se apagan por una reacción competitiva antes de que tengan la oportunidad de transferir su energía de excitación a las moléculas del centellador emisor de fotones. La concentración de distintas especies (iones, radicales, moléculas excitadas y fragmentos) a lo largo de la trayectoria alfa es mucho mayor, en comparación con una trayectoria beta, y por lo tanto la probabilidad de reacciones es mayor. Esto explica la considerable superposición de los espectros alfa y los espectros beta de alta energía en LSC y por qué la discriminación alfa / beta a través del análisis de la forma del pulso (o *Pulse Shape Analysis* en inglés) es esencial.

La determinación simultánea de partículas alfa y beta se puede realizar mediante una observación cercana de la forma del pulso de las desintegraciones., el factor más significativo en el análisis de la forma del pulso es la transferencia de energía específica de la partícula. La intensidad de los fotones de un evento de centelleo en función del tiempo se puede dividir en al menos dos componentes, uno rápido (*prompt*) y uno lento (*delayed*). El componente rápido tiene un tiempo de decaimiento igual al tiempo de vida de fluorescencia de la especie fluorescente (el soluto de fluorescencia), unos pocos ns. El componente lento tiene un tiempo de decaimiento controlado por difusión; a temperatura ambiente en un disolvente aromático, es de aproximadamente 200–300 ns²⁷.

La porción inicial (componente prompt) del pulso de luz producido por una partícula alfa contiene una gran cantidad de especies ionizadas que no se convierten en luz. La cola del pulso (componente *delayed*) es mayor en relación con la porción inicial que para los pulsos producidos por partículas beta. El efecto neto es que los pulsos alfa tienen un tiempo de decaimiento más largo que los pulsos beta. Esto constituye la base del análisis de la forma de pulsos.

El análisis de la forma de pulso utiliza una electrónica especial para discriminar tiempos de decaimiento de pulsos con el objetivo de diferenciar los pulsos alfa de los beta, basándose en el tiempo que tarda el pulso en decaer en un dado centellador líquido. Se compara la relación del área de la cola de un pulso, comenzando 50 ns después del inicio del pulso con el área de pulso total para cada pulso. Este valor se compara con un parámetro numérico establecido previamente (el nivel de PSA) y con la ayuda de esta comparación es posible decidir si un pulso se origina a partir de una desintegración alfa, o de una desintegración beta.

El contador de centelleo líquido, equipado con discriminación de forma de pulso (PSD) para el análisis $\alpha - \beta$, está equipado con dos analizadores multicanal (ACM). Todos los eventos que se originan a partir de las emisiones de fotones de centelleo con un tiempo de caída más largo que el ajuste del discriminador se envían al α -MCA y los eventos que tienen una vida más corta se envían al β -MCA.

Durante la etapa de calibración del contador de centelleo se hace necesario hallar la configuración óptima de PSA fijando el discriminador de pulsos en la posición que garantice la mejor separación posible de las actividades de radionucleidos α y β en la muestra. En este proceso de calibración es necesario contar con soluciones estándares certificadas de emisores beta puros y alfa puros, y en concentración de actividad similares. La separación alfa/beta es dependiente del nivel de interferencias, de la relación muestra/cóctel seleccionada y del tipo de vial empleado.

Durante este trabajo se utilizó un Contador de centelleo líquido (LSC) TriCarb 3110TR. Perkin Elmer α/β (Fig. 16).



Figura 16. Contador de centelleo líquido TriCarb 3110TR. Perkin Elmer α/β .

Fenómenos de extinción (*quenching*)

Durante la detección por LSC múltiples mecanismos complejos influyen generando interrupciones en el proceso de transferencia de energía. Estos mecanismos se conocen como fenómenos de extinción. Todos estos contribuyen a un cambio espectral con corrimientos hacia energías más bajas y a una disminución en la tasa de conteo total.

Los principales fenómenos de extinción son:

- Extinción química: la transferencia de energía entre moléculas de solvente puede ser interrumpida por sustancias extrañas que generalmente pertenecen a la matriz de la muestra o son impurezas de los reactivos. Esto puede ocurrir por reacciones directas entre las sustancias extrañas y el centellador (por ejemplo, por transferencia de protones al centellador debido a la presencia de ácidos), o cuando una parte de la energía es transferida a una sustancia extraña a través de interacciones dipolo-dipolo (por ejemplo, iones NO_3^-), que relajan por vía no radiativa.
- Extinción de color: debido a los compuestos coloreados, como los complejos de hierro o los pigmentos orgánicos, una parte de los fotones emitidos puede ser absorbida por la solución centelladora.

A pesar de que estos dos tipos de extinción dan como resultado una disminución de la eficiencia de conteo, es fundamental notar la diferencia entre ambos. La extinción química o quenching químico absorbe energía antes de que ésta se convierta en fotones, mientras que la extinción de color o quenching de color ocurre en el pasaje de los fotones al medio (ver Fig. 17).

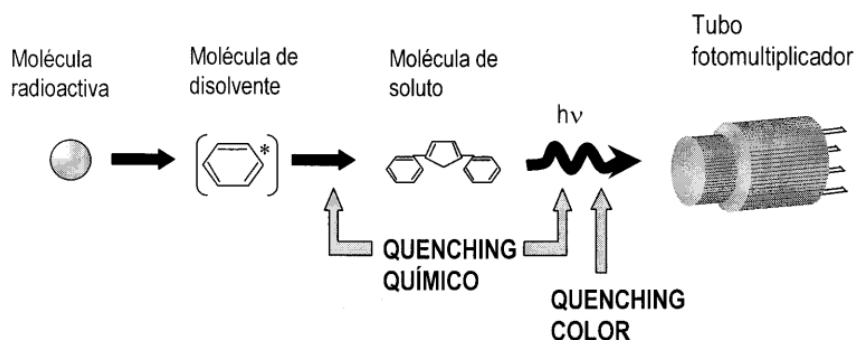


Figura 17. Procesos de extinción. Fuente: Villa, M. (2004). Técnicas experimentales para la medida por centelleo líquido de la actividad de emisores beta en el Medio Ambiente

- Extinción por concentración: el rendimiento de centelleo aumenta inicialmente con la concentración de centellador; A concentraciones muy altas, los fotones son auto absorbidos por los centelladores.
- Extinción de fase: surge por la aparición de varias fases en la solución centelladora.

Existen varias formas de corregir los fenómenos de extinción; método del estándar interno, el método de relación de canales de muestra y la técnica de estándar externo.

El método más antiguo para la corrección es la técnica del estándar interno. Implica la adición de una cantidad conocida del radionucleido en alta actividad específica a la misma muestra que se está midiendo. La eficiencia se calcula tomando la diferencia de las tasas de conteo antes y después de la adición. Las principales desventajas de esta técnica son: que requieren una manipulación adicional de la muestra y una adición precisa de un estándar de actividad trazable con precisión del mismo material que la muestra.

El método de la relación de canales de muestra (SCR) se aplicó a menudo durante las primeras generaciones de contadores de centelleo líquido. En el método SCR se asignan dos ventanas de conteo para el radionucleido de interés, seguido por la medición de dos estándares de extinción diferentes. Al monitorear la proporción de conteos en las dos ventanas, es posible medir la cantidad de extinción. Los métodos SCR se limitan a un rango de extinción relativamente estrecho, y disminuye su precisión con bajas tasas de conteo.

El método de corrección más utilizado implica el uso de fuentes externas de rayos γ , como Ra-226, Ba-133 o Eu-152, que irradian las muestras para crear un espectro Compton en el cóctel de centelleo. El proceso Compton producirá un continuo de electrones (algo así como un continuo beta) con energías desde cero hasta una energía máxima, que solo

depende del rayo γ original. A partir del espectro Compton se extrae un parámetro indicador del grado de extinción, como por ejemplo el parámetro tSIE (*Transformed Spectral Index of the External Standard*).

La corrección del fenómeno de extinción requiere la construcción de una curva de extinción o *quenching*, que surge de incrementar la extinción de un vial a otro mediante la adición de un agente extintor o *quencher*. Los *quenchers* más comúnmente usados son cloroformo, nitrometano, tetracloruro de carbono y acetona.

Pretratamiento de muestras

Muestras de mineral

Las muestras ensayadas durante este trabajo fueron muestras geológicas ambientales con alteración de los equilibrios naturales provenientes de la actividad minera.

La complejidad de estas muestras, hace que el proceso de pretratamiento de las mismas, que incluye las etapas de molienda, digestión, co-precipitación y separación radioquímica, sean las etapas relevantes del desarrollo.

La caracterización precisa del mineral aportó la información necesaria acerca de la matriz para abordar los problemas que presenta el análisis de estas muestras complejas.

Etapas de molienda y homogeneización

La preparación de muestras sólidas requiere de procesos de homogeneización y disminución del tamaño de partícula. Estas etapas pueden ser críticas en cuanto a la variabilidad de los resultados obtenidos y su aporte en la incertidumbre final, y por lo tanto, debe estar bajo control analítico. Para ello, una de las herramientas más importantes es la implementación de equipos comerciales que garanticen la reproducibilidad y baja pérdida de material. Asimismo, es fundamental los protocolos de lavado para evitar la contaminación cruzada.

Para la molienda de las muestras se utilizó un molino **mono planetario Pulverisette6 de Fritsch** (Fig. 18) operado en las siguientes condiciones:

-Tiempo de molienda: 17 min

-Revoluciones: 350 rpm

-Cantidad de bolas: 10

Previo a la molienda, la olla y las bolas a utilizar fueron lavadas con agua desionizada, enjuagadas con etanol y llevadas a estufa a 60°C durante 5 min para su secado. Este procedimiento se repite con cada muestra.



Figura 18. Molino mono planetario Pulverisette6 de Fritsch utilizado para la molienda y homogeneización de las muestras de mineral.

Etapa de digestión

Las muestras complejas sólidas requieren por lo general la destrucción del material que puede realizarse por vía húmeda con el uso de reactivos en forma alternada a alta temperatura logrando un ambiente fuertemente oxidante. Habitualmente para sólidos, esta etapa requiere de al menos varios días, lo que implica el aumento de las fuentes de incertidumbre total. Se ha seleccionado para la etapa de digestión el uso del equipo microondas, que permite trabajar a temperatura y presión controlada, en pequeños volúmenes, con recipientes adecuados.

El equipo empleado fue un digestor por microondas Milestone Ethos UP (Fig 19).



Figura 19. Digestor por microondas Mileston Ethos UP utilizado para la digestión de las muestras sólidas.

Se ensayó la digestión utilizando tres ácidos (HNO_3 , HF, HCl), un primer ciclo con HNO_3 , HF y un segundo ciclo agregando HCl para la conversión de las especies a cloruro. Y luego

se ensayó el ataque sólo con un ciclo de HNO_3 , HF, para luego evaporar repetidas veces retomando siempre en HCl 2M.

Se pesó alrededor de 0.5 g de las muestras en balanza analítica y se adicionó 5 mg de Pb estable, a partir de 1 g de solución certificada de 5000 ppm de Pb (trazable al NIST).

El perfil de temperatura requerido para lograr las reacciones específicas necesarias alcanzó los 180 ± 5 °C en aproximadamente menos de 6 minutos y permaneció a 180 ± 5 °C durante 9,5 minutos para completar la digestión.

Los volúmenes de ácidos empleados fueron aquellos que garantizan la destrucción total del material sin residuos, y en el caso del ácido fluorhídrico fue calculado a partir del porcentaje de silicio en las muestras, que se estimó en promedio en el sólido mediante análisis semicuantitativo por WDXRF.

Ya sea que se utilice la digestión con los tres ácidos o sólo HNO_3 , HF, las muestras digeridas, luego de enfriado el recipiente, se trasvasaron a vasos de teflón para ser evaporadas a sequedad mediante sucesivos agregados de HCl 2M, finalmente se llevó a un volumen de 25 mL de HCl 2M en un tubo de polipropileno de 50 mL para proceder a la coprecipitación.

El método de digestión tiene margen para aumentar la masa de muestra a digerir hasta un máximo de 1,0 g. Sin embargo, es necesario considerar que esto aumenta considerablemente el efecto de la matriz en la separación radioquímica.

Método de Preconcentración por Coprecipitación

La coprecipitación es el proceso por el cual una especie que normalmente es soluble se separa de la solución durante la formación de un precipitado. La coprecipitación puede producirse por: adsorción superficial, el precipitado queda en parte como partículas coloidales (partículas cargadas) por lo que adsorbe impurezas también cargadas; por oclusión, cuando las impurezas quedan atrapadas al crecer el precipitado; por formación de cristales mixtos, cuando alguno de los iones de la red cristalina se sustituye por otro elemento de tamaño y carga similar o finalmente, por atrapamiento mecánico, cuando dentro del precipitado queda parte de la solución.

El proceso de coprecipitación resulta una estrategia útil de preconcentración de analitos, pues es posible capturar los analitos de interés mediante una reacción de coprecipitación con el agente adecuado.

Los métodos propuestos para la determinación de Pb-210 y Po-210 utilizan reacciones de coprecipitación con hidróxido de hierro o dióxido de manganeso. La completa precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ produce la coprecipitación de plomo, bismuto, polonio y actínidos, dejando al radio (posible interferente) y otros elementos en solución.

Debido a que el hierro puede interferir en los procesos posteriores de deposición del Po-210 sobre metales o incluso en los procesos de separación que siguen a la coprecipitación, para la determinación de Po-210 por espectrometría alfa suele preferirse el dióxido de manganeso. Sin embargo la gran mayoría de los métodos reportados para la posterior medición por centelleo líquido utilizan la coprecipitación con hidróxido de hierro.

Algunos métodos comerciales de separación recomiendan que esta coprecipitación con hidróxido de hierro, se realice utilizando hidróxido de sodio para el ajuste de pH pues hablan de una baja recuperación al utilizar hidróxido de amonio para tal fin. Sin embargo, dada la gran cantidad de publicaciones que utilizan este último, se decidió utilizar hidróxido de amonio y verificar la recuperación obtenida.

De manera que, la coprecipitación se realizó sobre las muestras digeridas siguiendo la siguiente secuencia de pasos:

-Agregado de 20 mg de hierro* sobre la muestra digerida. Para ello se preparó una solución de hierro al 10% en HCl 2M, a partir de hierro metálico, y se agregaron 200 μ L de esta solución sobre la muestra.

-Ajuste del pH por agregado de hidróxido de amonio hasta completa precipitación del hidróxido de hierro (pH mayor a 8.5).

-Centrifugado de la muestra a 2800 rpm durante 10 minutos.

-Descarte del sobrenadante.

-Enjuague con agua y nueva centrifugación.

-Descarte del sobrenadante y redisolución del precipitado en 5 mL de HCl 2M.

* El proceso de coprecipitación se evaluó con dos masas distintas de hierro, 50 mg y 20 mg.

Separación radioquímica por cromatografía de extracción

La separación química constituye varios pasos en la etapa de preparación de muestra, comprende la eliminación de los componentes mayoritarios inactivos de la matriz (como por ejemplo el calcio, el magnesio y los iones férricos) y los radionucleidos interferentes. Sirve como una etapa de reducción del volumen de la muestra y, por supuesto, separa los distintos radionucleidos de interés.

Existe una amplia variedad de métodos de separación disponibles, incluida la extracción por solventes, la cromatografía de intercambio iónico y la cromatografía de extracción.

La extracción cromatográfica es la combinación de la extracción líquido-líquido y cromatografía en columna. Se basa en el reconocimiento/retención selectiva de especies cargadas o neutras en moléculas orgánicas soportadas en *carriers* sólidos inertes.

El proceso de separación es la extracción por solvente donde el reactivo es adsorbido en un soporte inerte (polímero orgánico por ejemplo) formando la fase estacionaria. La fase móvil (solución acuosa) pasa a través de la columna y el nucleído se transfiere a la fase estacionaria de forma selectiva. Luego se eluye el mismo, cambiando el tipo de ácido y/o la concentración de éste. Esta técnica, por lo general, es más rápida y eficiente que la extracción por solvente o el intercambio iónico, por tener mayor superficie de contacto.

La extracción en fase sólida, especialmente utilizando éteres corona adsorbidos en un polímero inerte (por ejemplo, Amberchrom), ha encontrado un uso creciente en la separación de Pb-210 y Po-210. Horwitz et al.²⁸ desarrollaron dos resinas de extracción en fase sólida, principalmente para la extracción extremadamente selectiva de estroncio (Sr-Spec) y plomo, utilizando el 4,4'(5')-di-t-butilciclohexano-18-crown-6 éter, abreviado como DtBuCH18C6 (ver Fig. 20).

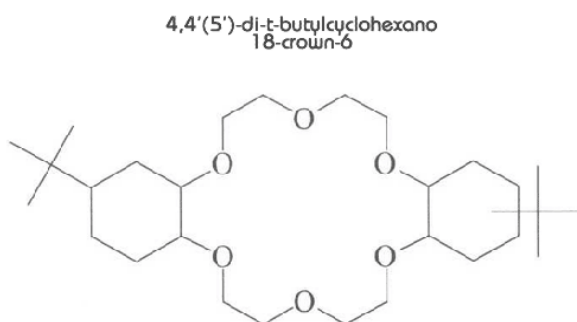


Figura 20. Estructura de la fase orgánica extractante de la resina Sr-Spec comercializada por Eichrom. Fuente Eichrom.

Los iones en la solución de la muestra, en este caso Pb^{2+} , Bi^{3+} y Po^{4+} , forman complejos neutros estables con el éter corona, DtBuCH18C6, junto con un contraión adecuado proporcionado por la solución ácida (por ejemplo, Cl^- o NO_3^-). La estabilidad de los complejos varía con el contraión y su concentración. También existe una selección estérica del éter corona; solo los iones de cierto tamaño son capaces de formar complejos estables con la corona de éter²⁹.

En este trabajo la separación de los radionucleidos de interés se realizó, utilizando una columna comercial pre-empacada Sr-Spec – SR12D (Eichrom®) de 2 mL de lecho (100-150 μm , densidad 0.35 g/mL), siguiendo el protocolo de activación, lavado y elución que se esquematiza en la Fig. 21 y trabajando a un flujo de entre 0.7 y 0.8 mL/min.

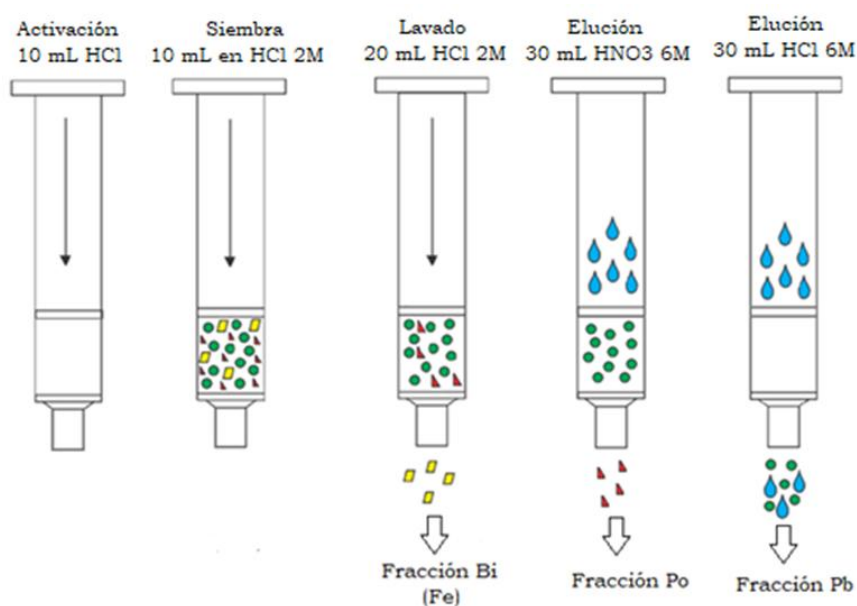


Figura 21. Esquema de separación de los radionucleidos Pb-210, Bi-210 y Po-210 en la resina Sr-Spec.

Este esquema ya optimizado se fue ajustando a lo largo del desarrollo tal como se describe en la sección de resultados, donde se detallan otros esquemas ensayados que surgieron de la amplia bibliografía consultada.

Al momento de la siembra de la solución en la columna se registró la hora y fecha de separación, y así debe realizarse cada vez, para calcular luego el crecimiento del Bi-210 en la fracción de Pb-210. La detección beta de Pb-210 que se propone en el método puede verse interferida por el crecimiento de Bi-210 aun cuando este trabajo propone la medición justo luego de la separación radioquímica.

Luego de su utilización las columnas se reactivaron, lavando con 20 mL de agua desionizada, 10 mL de solución de EDTA 0.1 M pH 7 y finalmente otros 20 mL de agua. Este proceso permite la reutilización de las columnas manteniendo una capacidad de retención similar.

Cada fracción eluida de la columna se llevó a sequedad y se retomó en 5 mL de HNO₃ 0.5 M, en viales de polietileno de 20 mL, para luego agregarles 15 mL de coctel Ultima Gold AB y medirlas por centelleo líquido. Se eligió trabajar con viales de plástico con el fin de minimizar el fondo para la determinación de radionucleidos beta.

Reactivos empleados

Reactivos líquidos: HNO₃ 65% (14 M) Suprapure Merck, HCl 30% (10 M) Suprapure Merck, Amoníaco en solución 28-30% p.a. Merck, agua ultra pura de 18.2 MΩ.cm⁻¹, estándares monoelementales de 1000 mg/L de Fe, U, Ba, Sr, Pb, Bi, Na, Mg, Ca, K, Si y Al de la marca ChemLab, solución de Pb-210 de 103 ± 2 Bq/g, fecha de referencia: 6/9/2014, Cóctel de Centello UltimaGold AB.

Reactivos sólidos: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (p.a. Merck), EDTA (p.a. Merck). Fe en polvo (p.a. Carlo Erba).

Resumen del método propuesto

Los pasos más relevantes del método propuesto en este trabajo se resumen en el esquema de la Fig 22.

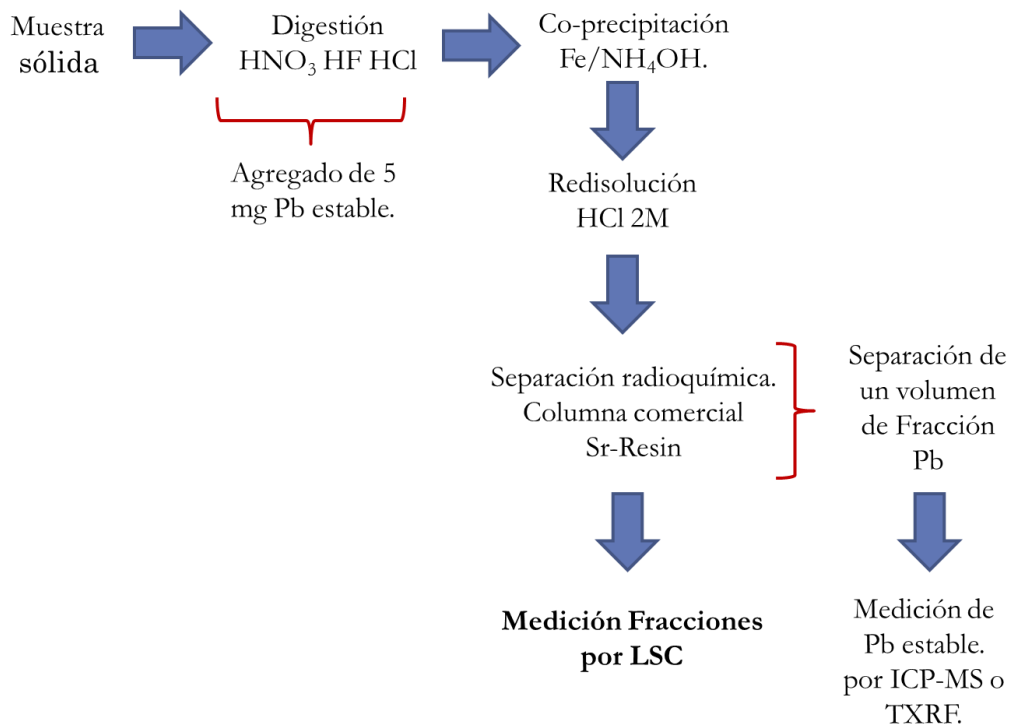


Figura 22. Esquema resumen del método propuesto.

Cada etapa relevante ha sido ya descrita con mayor detalle a lo largo de esta sección de materiales y métodos. Cabe mencionar que la optimización de cada una de estas etapas ha sido parte de este trabajo en el cual se discuten también cada una de ellas como fuentes que contribuyen a la incertidumbre global del método.

CAPÍTULO III

Resultados y Discusión

Caracterización de las muestras

El empleo de las técnicas no destructivas permite la caracterización de las muestras y facilita la toma de decisiones en el proceso de optimización del método analítico. El conocimiento de la composición elemental de muestras complejas permite definir los pasos en la destrucción del material y en la selección de las técnicas de separación y/o concentración en función de los interferentes presentes.

Se midieron 20 muestras sólidas molidas y compactadas en prensa automática en el espectrómetro de fluorescencia de rayos X dispersivo en longitud de onda (WDXRF) calibrado (S8 Tiger Bruker®).

Se presentan aquí (Fig. 23) los resultados más relevantes, como la composición mayoritaria promedio y los elementos que resultaron de interés durante el desarrollo del método. El desvío estandar de la mediciones (SD) y el desvío estandar relativo porcentual (RSD).

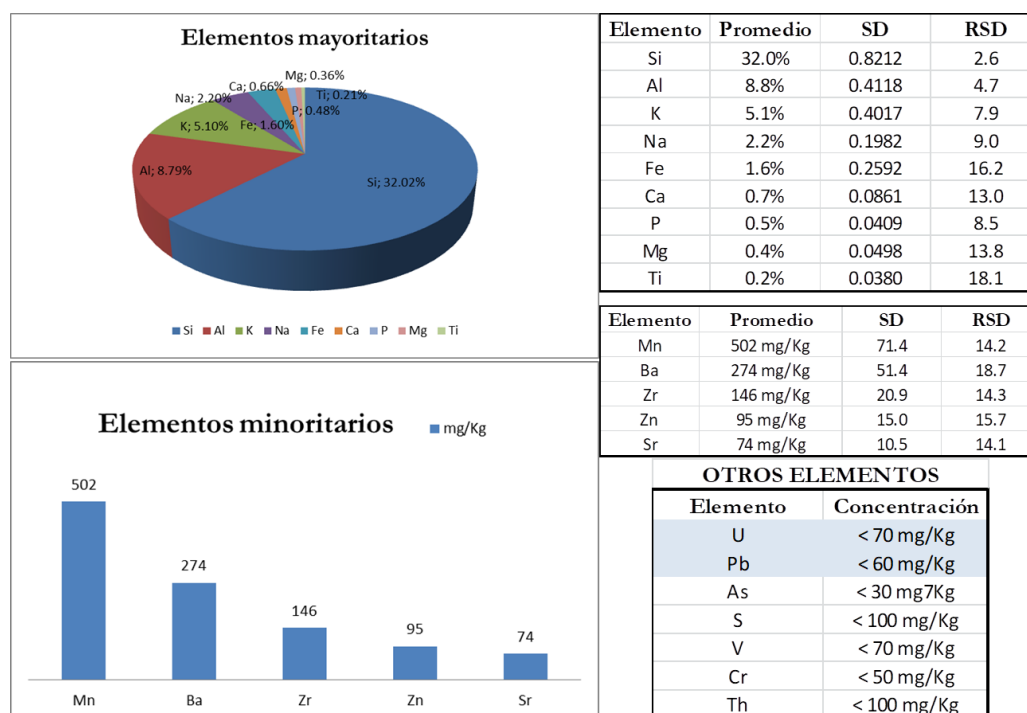
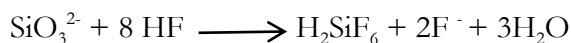


Figura 23. Composición promedio de las muestras geológicas en elementos mayoritarios y minoritarios obtenida mediante análisis semicuantitativo por WDXRF.

El análisis mediante WDXRF si bien es de carácter semicuantitativo, ofrece información necesaria para simular la matriz en los ensayos de elución en columna, y arrojó como dato importante la composición promedio de 32% de silicio. Con este valor se realizó el cálculo de concentración de HF requerida (ver tabla 2) para el proceso de digestión de la muestra considerando la reacción entre el HF y el Si formando parte de silicatos en la matriz:



Datos de la muestra				
% Si	µg/g	masa de muestra (g)	masa de Si (g)	
32	320000	0.5	0.16	
			Relación estequiométrica	
	g/mol	g SiO ₃ ²⁻ en la muestra	moles SiO ₃ ²⁻	moles HF
SiO ₃ ²⁻	76	0.4343	0.0057	0.0457
Si	28			
HF	20			
	%	moles cada 100 ml de HF	mL de HF	A utilizar
HF	40	2	2.2857	3 mL

Tabla 2. Cálculo del volumen de HF a utilizar en la digestión según el dato de porcentaje de Si en la muestra.

El volumen calculado fue redondeado a 3 mL finales de HF y se combinó con 9 mL de HNO₃ para el proceso de digestión, teniendo en cuenta que la masa de muestra a atacar es baja.

Los resultados de esta caracterización previa aportaron valores de Pb y U por debajo del límite de cuantificación de la técnica de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda. El interés en estos dos elementos en particular se debe a consideraciones distintas, el U es uno de los elementos habituales en este tipo de muestras con concentraciones variables, y una posible interferencia en las determinaciones de Po-210 como alfa total; mientras que el plomo estable es el trazador empleado en las estimaciones de los rendimientos por ICP-MS o gravimetría, por lo que es necesario conocer la concentración inicial en la muestra.

El ensayo no destructivo de la WDXRF aportó los datos de caracterización del material y los elementos U, Pb y Bi se determinaron mediante la técnica de ICP-MS previa destrucción del material.

En tal caso, se procesaron 4 muestras sólidas complejas previamente molidas, cada una de ellas por triplicado, digeridas en microondas a 180° C.

Dentro de las muestras caracterizadas por el espectrómetro de FRX, se seleccionaron dos muestras que exhibían mayor señal (no cuantificable) en la región de Pb y U y se identificaron como “con mayor contenido de Pb y U” y dos muestras más que representan la composición promedio en este *pool* de muestras y se identificaron como “con menor contenido de Pb y U”. La idea fue acotar los valores entre los cuales se mueven las concentraciones de estos elementos en las muestras a ensayar. Los valores de concentración en el líquido y en el sólido se presentan en la tabla 3.

Para su medición por ICP-MS, las muestras fueron retomadas en HNO₃ 1% (v/v) y diluidas para que su concentración quedase dentro del rango de calibración habitual de la técnica, entre 1 y 50 µg/L. Si bien el ámbito dinámico lineal de esta técnica es muy amplio, trabajar a bajas concentraciones disminuye los problemas que el efecto memoria puede introducir.

Los triplicados se realizaron con el fin de analizar la homogeneidad de las muestras molidas, lo cual sirvió para validar el proceso de molienda aplicado en la etapa de pretratamiento de la muestra.

Muestras con mayor contenido de Pb y U.							
Concentración en el líquido				Concentración en el sólido			
Muestra	Bi 209 (ug/L)	Pb 208 (ug/L)	U 238 (ug/L)	Muestra	Bi (ug/g)	Pb (ug/g)	U (ug/g)
1-a	< 10	221 ± 33	291 ± 49	1-a	< 1	22 ± 3	29 ± 5
1-b	< 10	218 ± 33	313 ± 53	1-b	< 1	22 ± 3	31 ± 5
1-c	< 10	216 ± 32	298 ± 51	1-c	< 1	22 ± 3	30 ± 5
Media	< 10	218 ± 33	301 ± 51	Media	< 1	22 ± 3	30 ± 5
2-a	< 10	231 ± 35	532 ± 90	2-a	< 1	23 ± 3	53 ± 9
2-b	< 10	201 ± 30	525 ± 89	2-b	< 1	20 ± 3	52 ± 9
2-c	< 10	208 ± 31	473 ± 80	2-c	< 1	21 ± 3	47 ± 8
Media	< 10	213 ± 32	509 ± 87	Media	< 1	21 ± 3	51 ± 9
Muestras con menor contenido de Pb y U.							
Concentración en el líquido				Concentración en el sólido			
Muestra	Bi 209 (ug/L)	Pb 208 (ug/L)	U 238 (ug/L)	Muestra	Bi (ug/g)	Pb (ug/g)	U (ug/g)
3-a	1.6 ± 0.3	64 ± 9	109 ± 18	3-a	0.16 ± 0.03	6.4 ± 0.9	11 ± 2
3-b	1.7 ± 0.3	68 ± 10	83 ± 14	3-b	0.17 ± 0.03	6.8 ± 1.0	8 ± 1
3-c	1.5 ± 0.3	66 ± 10	94 ± 16	3-c	0.15 ± 0.03	6.6 ± 1.0	9 ± 2
Media	1.6 ± 0.3	66 ± 10	95 ± 16	Media	0.16 ± 0.03	6.6 ± 1.0	9.5 ± 1.6
4-a	1.2 ± 0.2	77 ± 11	19 ± 3	4-a	0.12 ± 0.02	7.7 ± 1.1	1.9 ± 0.3
4-b	1.5 ± 0.3	80 ± 12	18 ± 3	4-b	0.15 ± 0.03	8.0 ± 1.2	1.8 ± 0.3
4-c	1.3 ± 0.3	80 ± 12	20 ± 3	4-c	0.13 ± 0.03	8.0 ± 1.2	2.0 ± 0.3
Media	1.3 ± 0.3	79 ± 12	19 ± 3	Media	0.13 ± 0.03	7.9 ± 1.2	1.9 ± 0.3

Tabla 3. Concentraciones de Pb, Bi y U medidas en el líquido por ICP-MS y calculadas en el sólido para las muestras promedio y con mayor contenido de Pb y U.

En las cuatro muestras ensayadas, considerando la incertidumbre asociada a cada uno de los valores medidos, no existen diferencias significativas entre los triplicados realizados. Esto es indicativo de un proceso de molienda que ha homogeneizado la muestra correctamente.

El contenido de Pb total en la muestra varía entre 7 y 22 µg/g. Este dato fue considerado al momento de definir el uso de Pb estable como trazador y la cantidad de masa a agregar. Si se considera la masa de muestra a atacar (0.5 g), y la concentración máxima de plomo en la muestra de 22 µg/g, la masa de plomo total es de 11 µg. Este valor resulta despreciable frente al agregado de 5 mg de plomo estable, masa de trazador a agregar.

Por otro lado, el análisis de los elementos livianos como Na, Ca, K y Mg se realizó mediante Espectroscopía de Absorción Atómica teniendo en cuenta que la sensibilidad de estos elementos en FRX es baja. La verificación de la concentración de estos elementos puede ser relevante en el estudio de las potenciales interferencias químicas en la columna de extracción cromatográfica *Sr-resin* como es el caso de Na, Ca y K.

Las dos muestras digeridas y analizadas (Tabla 4) no presentan diferencias significativas con los valores proporcionados por el estudio preliminar mediante FRX.

Muestra	% Ca	% Na	% K	% Mg
1a	0.28 ± 0.04	2.9 ± 0.4	4.5 ± 0.7	0.07 ± 0.01
1b	0.22 ± 0.03	2.3 ± 0.3	4.6 ± 0.7	0.09 ± 0.01
1c	0.27 ± 0.04	2.5 ± 0.4	5.0 ± 0.8	0.12 ± 0.02
Media 1	0.26 ± 0.04	2.6 ± 0.4	4.7 ± 0.7	0.10 ± 0.01
2a	0.14 ± 0.02	2.5 ± 0.4	4.6 ± 0.7	0.08 ± 0.01
2b	0.12 ± 0.02	2.4 ± 0.4	4.4 ± 0.6	0.10 ± 0.01
2c	0.14 ± 0.02	2.6 ± 0.4	4.6 ± 0.7	0.06 ± 0.01
Media 2	0.13 ± 0.02	2.5 ± 0.4	4.5 ± 0.7	0.08 ± 0.01

Tabla 4. Composición porcentual de Na, Ca, K y Mg en la muestra sólida.

Considerando que se digiere una masa de 0.5 g de muestra inicialmente, la información recopilada durante el proceso de caracterización de las muestras, permite definir la matriz y los valores de concentración dentro de los cuales se pueden utilizar las columnas comerciales pre-empacadas de 2ml de *Sr-resin* hasta aquí ensayadas.

En el caso de emplear una masa mayor u otro tipo de muestras sólidas, se deberá considerar la posibilidad de trabajar con la resina comercial y realizar el empacado en columnas de mayor lecho activo (mayor volumen activo).

Evaluación del proceso de digestión

La caracterización realizada sobre el sólido fue utilizada como información de base para elegir un material de referencia certificado de matriz que permitiese evaluar el proceso de digestión y la recuperación de plomo a partir de este tipo de matriz.

Los materiales de referencia certificados permiten optimizar el método con una mayor fortaleza estadística que las muestras reales dopadas. Para ello se pesaron por triplicado 0,5 g de material de referencia NIST *Montana soil* 2711 con la composición certificada detallada en la tabla 5.

Composición certificada (µg/g)			
Sb	19.4 ± 1.8	Ni	20.6 ± 1.1
As	105 ± 8	Se	1.52 ± 0.14
Ba	726 ± 38	Ag	4.63 ± 0.39
Cd	41.70 ± 0.25	Sr	245.3 ± 0.7
Cu	114 ± 2	Ta	2.47 ± 0.15
Pb	1162 ± 31	V	81.6 ± 2.9
Mn	638 ± 28	Zn	350.4 ± 4.8
Hg	6.25 ± 0.19		
Composición certificada (%)			
Al		6.53 ± 0.09	
Ca		2.88 ± 0.08	
Fe		2.89 ± 0.06	
Mg		1.05 ± 0.03	
P		0.086 ± 0.007	
K		2.45 ± 0.08	
Si		30.44 ± 0.19	
Na		1.14 ± 0.03	
S		0.042 ± 0.001	
Ti		0.306 ± 0.023	

Tabla 5: Composición elemental del material de referencia certificado de matriz *Montana soil* 2711 NIST.

Las muestras fueron digeridas siguiendo el procedimiento de digestión detallado en la sección: materiales y métodos. Y sobre las muestras retomadas en HCl 2M se determinó por ICP-MS la concentración de plomo recuperada.

µg/g Pb medidos		
Triplicados	1099	n = 3
	1152	t _{0.025,2} = 4.3027
	1144	µg/g Valor certificado
Media	1131	1162 ± 31
SD	28.9	

Tabla 6: Concentración de plomo medida por ICP-MS en triplicados del material de referencia *Montana soil* 2711 NIST y el valor certificado en dicho material.

Utilizando los datos de la tabla 6 se calculó el intervalo de confianza para la media de las determinaciones realizadas por ICP-MS:

$$\mu = \bar{x} \pm t_{0.025,2} \frac{S}{\sqrt{n}} = 1131 \pm 72$$

El intervalo de confianza contiene al valor certificado (1162 µg/g) del material de referencia. Esto significa que no existen diferencias estadísticas significativas entre el valor certificado y la media de los valores medidos por ICP-MS para un nivel de confianza del 95%.

Este ensayo nos confirma que ni durante el proceso de digestión por microondas, ni en las sucesivas evaporaciones que se deben realizar luego, para desplazar el HF y recuperar la muestra en medio clorhídrico, existen pérdidas significativas de plomo. Se obtuvo una buena recuperación (97% aproximadamente) y esto era muy importante de verificar dada la naturaleza térmicamente lábil del elemento en determinadas condiciones.

El mismo ensayo debería ser llevado a cabo para el polonio, considerando su gran volatilidad, pero dada la imposibilidad de trabajar con un isótopo estable para este elemento, el ensayo ha quedado pendiente para una siguiente etapa del desarrollo, donde se deberán emplear materiales de referencia certificados. De todas formas el programa de digestión se llevó a cabo a temperaturas bajas y en microondas para minimizar las posibles pérdidas de polonio en esta etapa.

Separación radioquímica

El procedimiento inicial de separación ensayado (Fig. 24), buscaba minimizar los volúmenes de elución de cada fracción. Con este procedimiento se determinó el perfil de elución de plomo en la columna a partir de soluciones sintéticas y en la matriz.

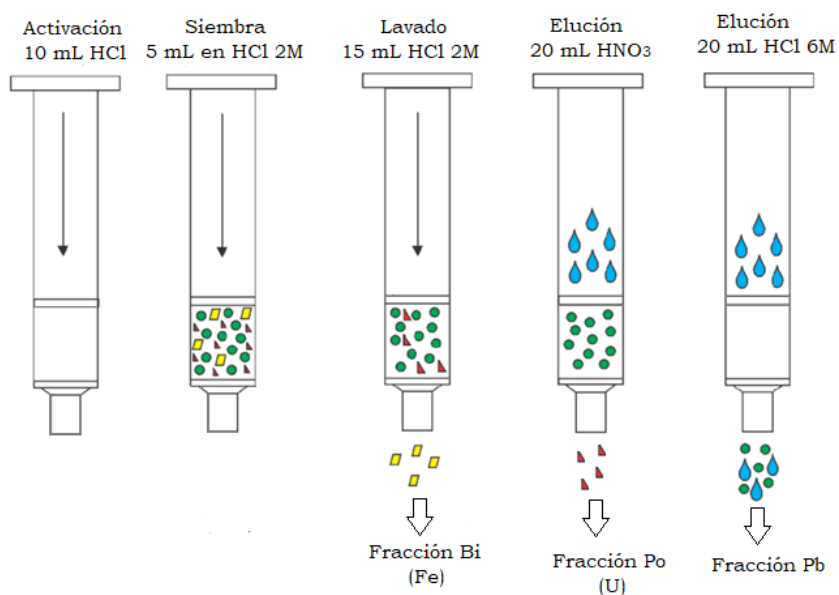


Figura 24. Esquema de separación inicial ensayado.

Y se evaluó la recuperación de plomo y bismuto estable en los primeros ensayos. Los volúmenes aquí utilizados fueron luego ajustados a lo largo del proceso para finalmente quedar optimizados tal como se explicó en la sección de materiales y métodos en el apartado Separación Radioquímica.

Recuperación de plomo estable por coprecipitación y su perfil de elución

La evaluación de los porcentajes de recuperación de plomo estable resulta de gran relevancia, ya que el plomo estable será utilizado como trazador en la determinación de

plomo-210. Con el fin de estudiar esa recuperación en las columnas cromatograficas se realizaron los siguientes ensayos:

Se pesaron aproximadamente 5 mL de un estándar comercial de plomo de 1000 mg/L, con el objetivo de obtener una masa de 5 mg de plomo. La solución se llevó a sequedad y se retomó en 25 mL de HCl 2M. Este ensayo se realizó por duplicado. A una de las soluciones se le agregaron 20 mg de hierro, mientras que a la otra se le agregaron 50 mg de hierro. Se realizó la coprecipitación siguiendo el esquema descrito en la sección de Materiales y Métodos.

Durante el proceso de separación radioquímica se colectaron fracciones de 2 mL, que fueron llevadas a sequedad y retomadas en 1 mL de HNO₃ 0,3 M para ser medidas por TXRF con galio (III) como estándar interno (1 mg Ga/L) durante 300 s. En la Fig. 25 se pueden observar los perfiles de elución y porcentajes de recuperación obtenidos.

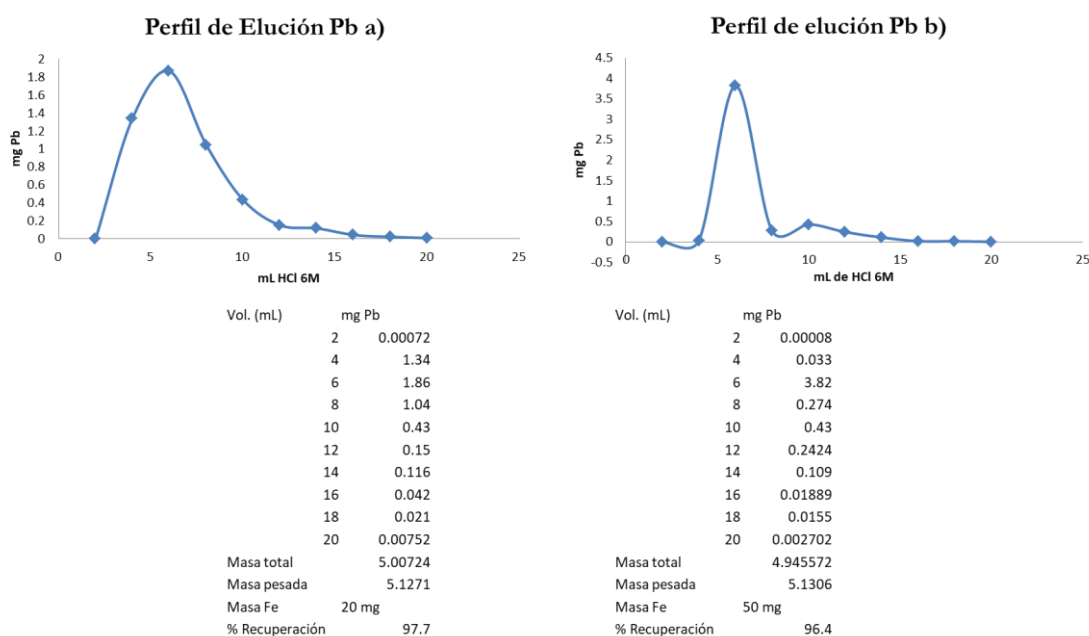


Figura 25. Perfiles de elución y porcentajes de recuperación luego de coprecipitar y pasar por columna una solución sintética de plomo estable.

Los resultados indican una recuperación del 98 y 96%. Este ensayo se realizó variando la masa de hierro con el objetivo de trabajar luego con márgenes variables de concentración del mismo, según el tipo de muestra y el volumen de muestra a analizar, evaluando también la posible interferencia del hierro en el proceso de separación. Considerando que la incertidumbre de medición para el plomo en agua por TXRF es de 8% estos resultados sugieren que la recuperación de plomo no se ve afectada por el aumento en la concentración de hierro en este rango.

En lo que respecta a la recuperación de bismuto, el cual se esperaba que no fuese retenido en la columna, se realizó el mismo procedimiento pero con una masa 2.6150 mg de Bi en solución sintética que fue coprecipitada y luego recuperada en fracciones de a 2 mL durante

el pasaje por columna. Estas fracciones fueron llevadas a un volumen final de 50 mL y diluidas para su medición por ICP-MS.

mL HCl 2M	(mg/L) Bi	mg Bi	u
2	14.67	0.73	0.12
4	8.30	0.41	0.07
6	10.57	0.53	0.09
8	6.59	0.33	0.06
10	1.15	0.06	0.01
12	7.23	0.36	0.06
14	2.10	0.11	0.02
16	1.41	0.07	0.01
18	1.85	0.09	0.02
mg totales		2.7	0.2

Tabla 7. Fracciones de bismuto estable eluidas de la columna medidas por ICP-MS. Confirman su recuperación en los primeros 18 mL en la etapa de siembra y lavado.

Tal como podemos observar en la tabla 7 la totalidad del Bi se recupera en los primeros 18 mL que comprenden la siembra (5 mL) y los primeros 13 mL aproximadamente de los 15 mL totales de lavado. De acuerdo al color amarillo verdoso de la solución dado por la presencia de hierro en medio clorhídrico, se estima que el hierro de la coprecipitación requiere de un volumen mayor de 15 mL de lavado para abandonar la columna. De manera que el volumen de lavado se ajustó a 20 mL de HCl 2M.

Por otro lado, para evaluar la recuperación del plomo en la etapa de coprecipitación con hidróxido de hierro (III), se realizaron tres ensayos en muestras sintéticas (agua desionizada ultra pura $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) y tres ensayos de coprecipitación en las muestras ya digeridas habiéndoles agregado 5 mg de plomo. Las muestras fueron disueltas en HCL 2M y se determinó la concentración mediante ICP-MS.

	mg/L Pb en solución	mg Pb recuperados	% de Recuperación
En agua	95.00	4.75	95.00
	95.08	4.75	95.08
	94.17	4.71	94.17
Media	94.75	4.74	94.75
SD	0.50	0.03	0.50
En muestra	101.76	5.09	101.76
	102.87	5.14	102.87
	98.92	4.95	98.92
Media	101.18	5.06	101.18
SD	2.04	0.10	2.04
Masa agregada		5 mg	
Volumen		0.05 mL	
Factor de dilución		0.005	

Tabla 8. Ensayos de coprecipitación en agua y en la muestra. Cálculo de la recuperación para plomo estable (trazador).

Según los datos de la tabla 8, la media obtenida para la recuperación de los ensayos de coprecipitación en agua es menor que para los realizados en la matriz.

Test F homogeneidad de varianzas	
$H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2$	
F calculado	16.64
$F_{2,2,0,025}$ (tabla)	19
$F_{calculado} < F_{2,2,0,025}$	
No se rechaza H_0	
Test comparación de medias	
$H_0 : \mu_1 = \mu_2$	
S	2.2058
$t_{calculado}$	3.57
$t_{4,0,025}$ (tabla)	2.7764
Se rechaza H_0	

Tabla 9. Test de homogeneidad de varianzas y comparación de medias experimentales en muestras independientes con igualdad de varianzas.

Efectivamente se comprueba a partir del test estadístico para comparación de medias experimentales en muestras independientes con igualdad de varianzas (tabla 9) que existen diferencias significativas entre los valores obtenidos en agua y en la matriz de la muestra. Estas diferencias pueden estar asociadas a un sesgo propio de la técnica que se manifiesta en la matriz más compleja de la muestra y no en agua donde solo se encuentra presente, el plomo agregado y el hierro de la coprecipitación. La presencia de trazas de materia orgánica que podría haber sobrevivido al proceso de digestión ácida, podría exaltar la señal modificando los procesos de transferencia de energía en el plasma, por citar algún fenómeno como ejemplo.

Sin embargo, lo más importante es destacar que considerando la incertidumbre de la técnica (15%) para la determinación de Pb en agua, los porcentajes de recuperación luego de la coprecipitación resultaron muy buenos, a pesar de ser una etapa complicada que siempre conlleva a pérdida de material. Solo resta por evaluar la recuperación luego de la separación por columna y en un paso final la recuperación luego de todo el proceso.

La primera evaluación de la etapa de separación radioquímica se realizó utilizando una solución patrón de Pb-210 en equilibrio con sus hijas Bi-210 y Po-210, de manera de empezar a evaluar también el comportamiento del Po. Para ello fue necesario realizar la calibración del Contador de centelleo.

Optimización de parámetros del Contador de centelleo

Separación alfa-beta

Como un primer paso de calibración del contador se realizó la separación alfa-beta utilizando para ello soluciones patrón de Sr-90/Y-90 (1149 Bq) y Am-241 (1242 Bq), emisores beta y alfa puros respectivamente, que fueron medidos junto a un blanco de reactivos (5 mL HNO₃ 0.5M más 15 mL cóctel Ultima Gold AB).

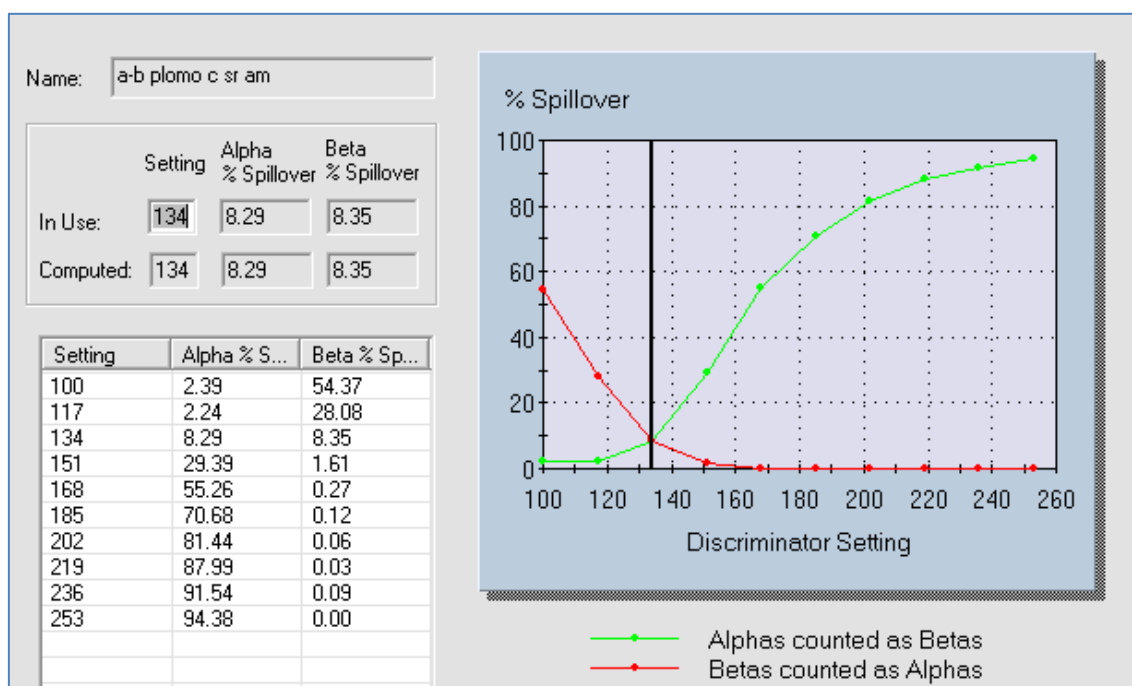


Figura 26. Separación alfa-beta realizada como parte de la calibración del contador de centelleo.

Al realizar la separación alfa-beta se tuvo en cuenta que las fuentes alfa y beta puras fuesen medidas en las mismas condiciones en que serían medidas las muestras a posteriori, ya que la separación es dependiente de: la relación muestra-cóctel, el tipo de vial empleado y el nivel de extinción o *quenching*.

El valor de corte para el discriminador quedó fijado en 134 (ver Fig. 26). El criterio de separación adoptado para la selección óptima del nivel de PSA fue la minimización de la interferencia total. Esto es que el % de alfas contados como betas sea igual al % de betas contados como alfas, dándoles el mismo peso, puesto que se pretende medir ambos en las muestras.

Definición de las regiones de interés

Con el objetivo de definir las regiones de interés para cada uno de los radionucleidos se midió una dilución de solución patrón de plomo-210 en equilibrio con bismuto y polonio-210. La medición se realizó sin separación cromatográfica previa para observar el espectro completo de los radionucleidos en equilibrio. El espectro obtenido se observa en la Fig. 27.

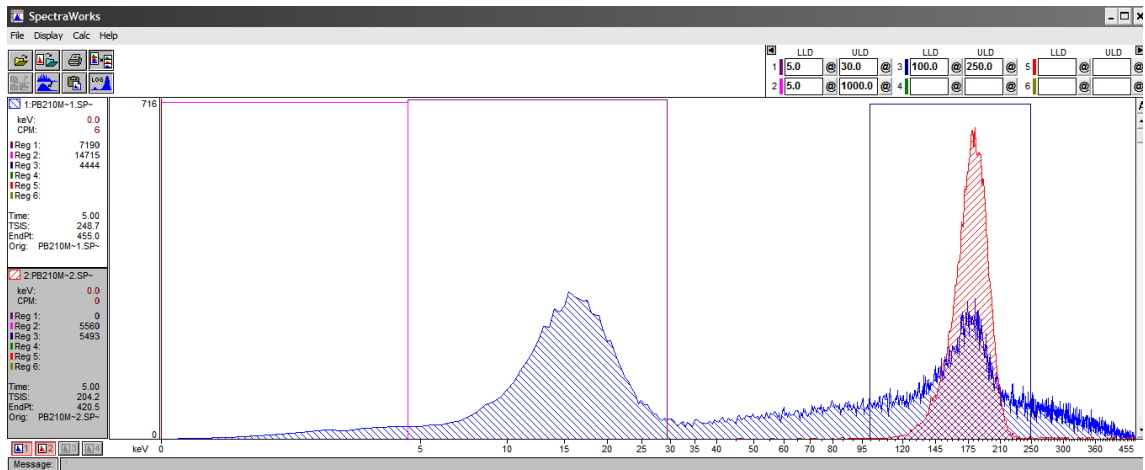
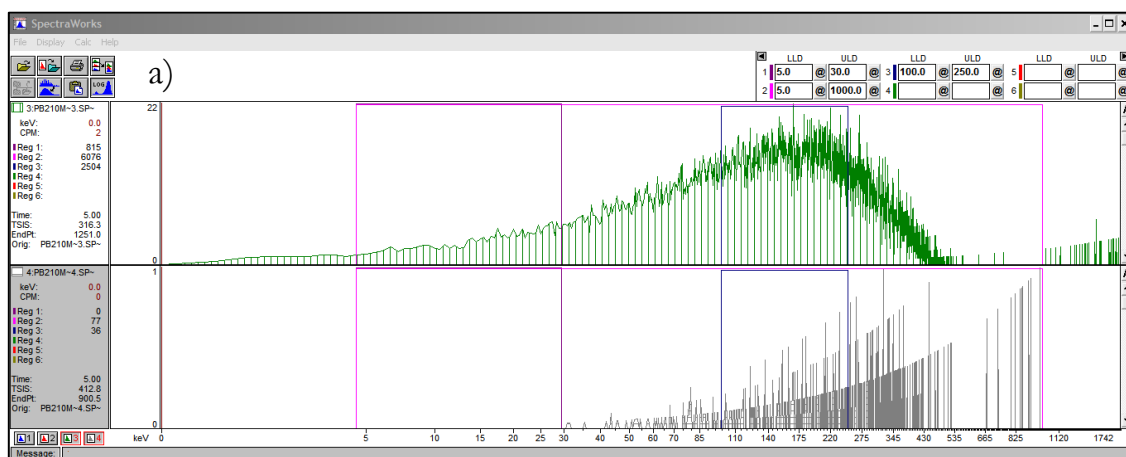


Figura 27. Espectro completo de los tres radionucleidos Pb-210, Bi-210 y Po-210 en equilibrio obtenido experimentalmente. Tiempo de conteo de 5min.

Este espectro completo corresponde a una solución preparada a partir de 1,2851 g de solución patrón de plomo-210 de 103 ± 2 Bq/g, fecha de referencia: 6/9/2014. Lo cual corresponde a una actividad de 91 Bq (5459 dpm) considerando la corrección de actividad correspondiente.

Paralelamente se preparó una solución de 109 Bq (6561 dpm), pesando 1,2017 g de la solución patrón a la cual se le agregaron 5 mg de plomo estable como *carrier*, se llevó a sequedad y se retomó en 5 mL de HCl 2M para su siembra de acuerdo al procedimiento de separación hasta aquí ensayado. Cada una de las fracciones eluidas de la columna, correspondientes al plomo-210, bismuto-210 y polonio-210, se llevaron a sequedad y se retomaron en 5 mL de HNO₃ 0.5 M más 15 mL de cóctel Ultima-Gold AB en un vial de polietileno de 20 mL para su medición inmediata por LSC con un tiempo de conteo de 5 min.

Los espectros obtenidos se presentan en el mismo orden en que eluyen los radionucleidos durante la separación (ver Fig. 28). La ventana superior en los espectros muestra el conteo beta total mientras que la inferior muestra el conteo alfa. Para el caso del polonio se muestra la superposición de ambos.



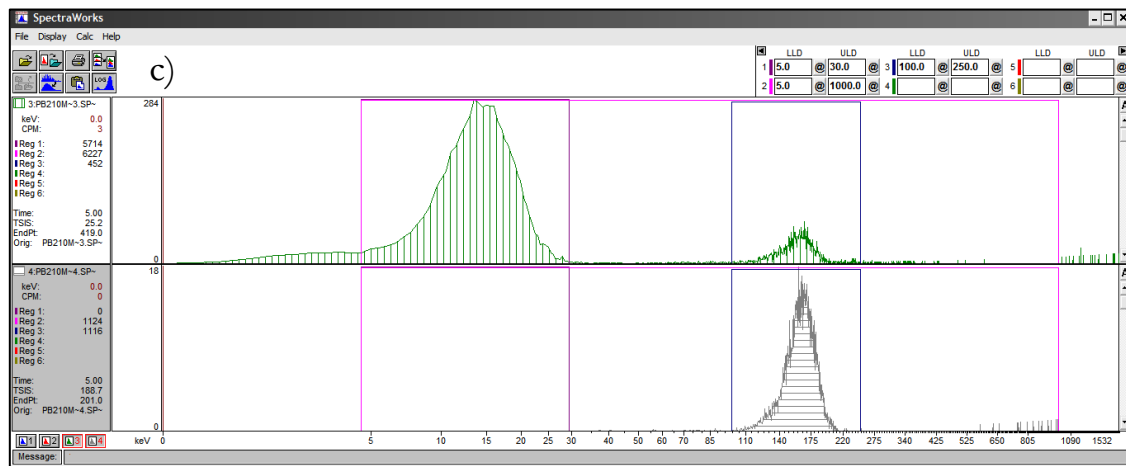
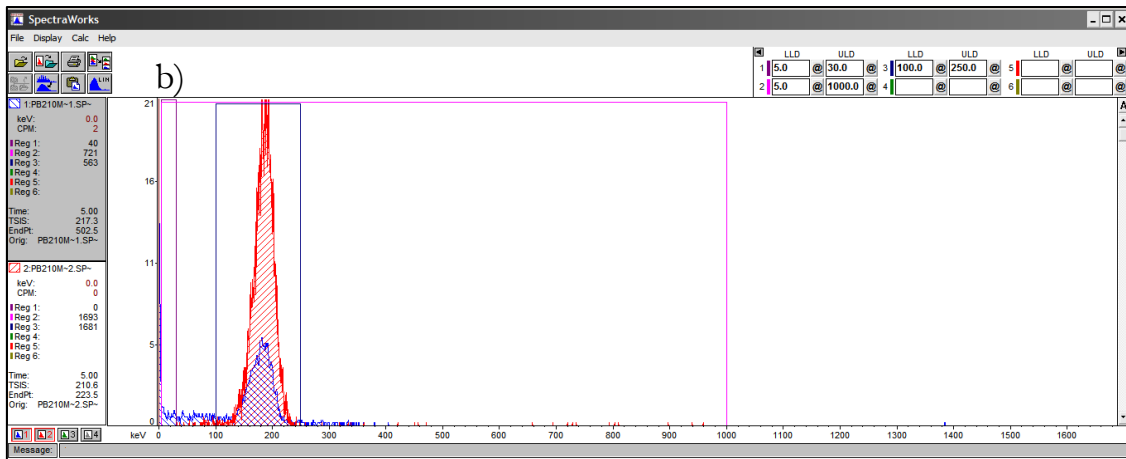


Figura 28. Espectros de centelleo líquido obtenidos para las fracciones separadas por columna a partir de una solución patrón de 109 Bq. Bi-210 (a), Po-210 (b) y Pb-210 (c).

El análisis de estos espectros permitió definir las regiones espectrales de interés para cada radionucleido según: plomo-210 beta: (5-30), bismuto-210 beta: (5-1000), polonio-210 alfa: (100-250).

Cálculo de la figura de mérito

La correcta selección de la región de interés (ROI en inglés) puede ser verificable con la estimación de la figura de mérito (FOM en inglés). Es la relación entre el conteo del fondo (B) y la eficiencia del radionucleido en esa ventana de interés (ϵ).

$$FOM = \epsilon^2 / B \quad (1)$$

A modo de ejemplo, se toma la sección para Pb-210.

Utilizando el conteo del fondo (Fig. 29) en la región de interés calculada para el Pb-210, la eficiencia (tabla 11) y la ecuación (1) se calculó la FOM en cpm^{-1} .

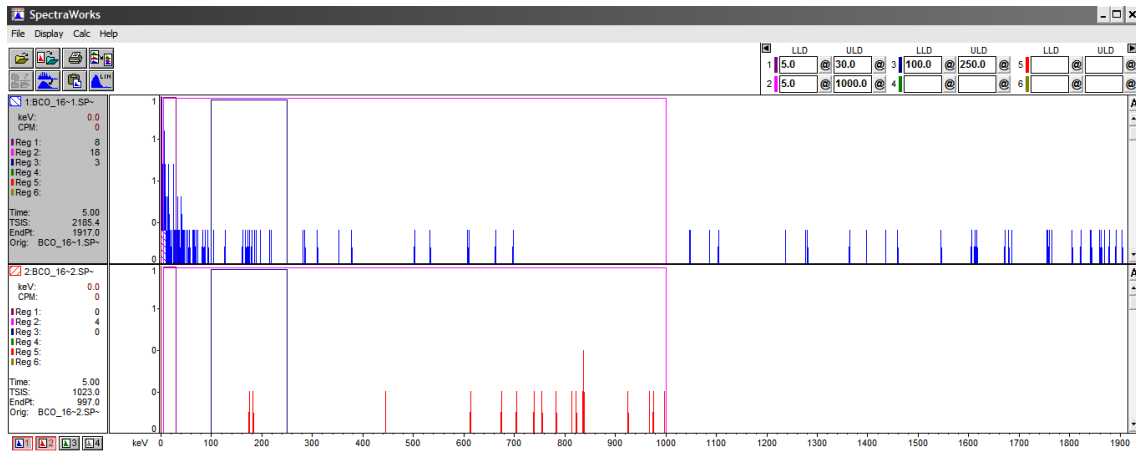


Figura 29 Conteo del blanco en las distintas regiones de interés definidas.

El valor obtenido se observa en la tabla 12.

cpm Región A (5 a 30) blanco	8
Eficiencia %	89
FOM	995
u	352

Tabla 12: Figura de mérito en cpm^{-1} para el Pb-210.

Cálculo del factor de *tailing*.

Observando el espectro del Bi-210 (Fig. 27 a) puede verse claramente que la región de energía del Pb-210 (ventana A: 5-30) se encuentra interferida con las cuentas del Bi-210 en crecimiento. La interferencia se compensa mediante el uso de la relación de cuentas en la ventana A y las cuentas en la ventana B en un espectro de Bi-210 puro: dicha relación es el llamado "factor de *tailing*": $f_{A/B}$, y el método de calibración se llama "método de la doble ventana para centelleo líquido".

Este factor $f_{A/B}$, es independiente del nivel de actividad de Bi-210 en la muestra, pero depende del nivel de extinción o *quenching*. Los niveles de extinción de la solución de calibración, la muestra y el blanco de reactivos deben mantenerse constantes dentro de una desviación estándar relativa de $\pm 2\%$ ³⁰. El factor de *tailing* se puede calcular mediante la siguiente fórmula:

$$f_{A/B} = \frac{r_{nA, std, Bi-210}}{r_{nB, std, Bi-210}} \quad (2)$$

$$r_{nA, std, Bi-210} = r_{gA, std, Bi-210} - r_{0A} \quad (3)$$

$$r_{nB, std, Bi-210} = r_{gB, std, Bi-210} - r_{0B} \quad (4)$$

Es decir que a partir del espectro obtenido para la fracción de bismuto puro se calculó el factor de *tailing* $f_{a/b}$, restándole a las cuentas en la región 5-30 (A) las cuentas del blanco en esa misma región (ecuación (3)), y a las cuentas en la región 30-100 (B) las cuentas del blanco en esa misma ROI (ecuación (4)). Se eligió la ventana B para el Bi de 30-100, de manera de evitar la región en la cual aparece el aporte del Po, y las cuentas de este que son contadas como beta.

El cálculo a partir de la ecuación (2) utilizando los datos de la tabla 10 arrojó un $f_{a/b} = 0,42 \pm 0,02$.

	cpm Bi + Blanco	cpm Blanco	cpm Bi	Incertidumbre
Region A (5 - 30)	815	8	807	29
Region B (30-100)	1915	7	1908	44
		f a/b	0.423	0.018

Tabla 10. Conteo en las regiones A y B para el Bi-210 y el blanco utilizadas en el cálculo del factor a/b. Tomadas del espectro de la fracción de Bi-210 aislada (Fig. 24 a).

Este factor resulta imprescindible para corregir el conteo de Pb-210, de acuerdo al crecimiento del Bi-210. Aunque este desarrollo plantea la medición inmediata del Pb-210, de manera que este crecimiento resulte despreciable, deberá estimarse de acuerdo al caso y de ser necesario corregir el conteo para el Pb-210 utilizando este factor de *tailing*.

Eficiencia del Pb-210

A partir del espectro completo (Fig. 27) para la solución patrón trazada y corrigiendo el conteo del plomo mediante el uso del factor de *tailing* calculado para el Bi-210, se estimó la eficiencia para el Pb-210. La corrección se realizó según:

$$\text{cpm Pb-210} = \text{cpm totales ventana (5-30)} - \text{cpm ventana (30-100)} * f_{a/b} \quad (5)$$

Y la eficiencia se calculó como:

$$\text{Eff}_{\text{Pb-210}} = \text{cpm Pb-210} / \text{dpm certificadas} \quad (6)$$

El valor obtenido fue $\text{Eff}_{\text{Pb-210}} = 89 \pm 2 \%$. Los valores implicados en el cálculo a partir de las ecuaciones (5) y (6), se resumen en la tabla 11.

	cpm	cpm-Blanco	u
Región A (5 a 30) Pb-210	7190	7182	85
Región B (30 a 100) Bi-210	2215	2208	47

f a/b	u	f a/b * cpm Bi	u
0.423	0.018	934	44

	cpm corregidas	u	dpm patrón	u
Región A (5 a 30) Pb-210	6248	96	7016	130
Eficiencia Pb-210	0.891	0.021		

Tabla 11: Valores obtenidos a partir del espectro de la solución patrón de Pb-210 y su uso en el cálculo de eficiencia para este radionucleido. (u): incertidumbre

Según literatura es posible alcanzar eficiencias entre el 97 y 75%, y dado que el Pb-210 tiene una eficiencia de recuento suficientemente alta, ligeros cambios en la relación muestra-cóctel, vial e incluso cóctel no deberían afectar de manera significativa a la eficiencia¹. De manera que el valor de eficiencia obtenido para el Pb-210 está dentro de lo esperado para este emisor beta.

La eficiencia para el Bi-210 ronda el 88% si se trabaja con todo el espectro completo (ventana 5-1000). Por tratarse de un emisor beta de energía mayor a 100 KeV es esperable que la eficiencia se acerque al 100%.

En lo que respecta al Po, en el caso de emisores alfa mono energéticos, todas las partículas se emiten con la misma energía, por lo tanto se espera que todos los eventos alfa sean contados, siempre que la energía de la partícula esté por encima del umbral del tubo fotomultiplicador. Sin embargo, no se observó una eficiencia del 100%, sino del 78%. Esto puede deberse a diversas causas que son difíciles de determinar al no contar con un trazador. Por ejemplo, podría haberse perdido parte del Po por volatilización durante la evaporación del solvente para su posterior recuperación en HNO₃ 0.5 M, lo cual no puede verificarse sin contar con una solución patrón certificada de Po-210, ni un trazador que permita evaluar el rendimiento de recuperación.

Recuperación de la columna

Mediante el análisis de los espectros obtenidos para las fracciones separadas por columna a partir de la solución patrón, descontando las cuentas del blanco en cada región de interés se estimó la recuperación de la columna para cada radionucleido.

Esta estimación no es indicativa de la recuperación del método, sino que aporta una idea acerca de la eficiencia de la columna en el proceso de separación y fue aplicada a la optimización de los volúmenes de elución principalmente. Y permitió observar el comportamiento del sistema por fuera de la matriz de la muestra para luego poder evaluar los posibles efectos de ésta.

	Fracción Pb
cpm Región A (5 a 30)	5106
Eficiencia	0.89
dpm Patrón	6561
Recuperación	87.4
u	2.9

Tabla 13. Recuperación de Pb-210 en la fracción eluida.

La recuperación de Pb-210 fue del $87 \pm 3\%$ luego de la separación cromatográfica (ver tabla 13). Tal como se aclarara previamente, el valor medido para Pb-210 será corregido a partir del rendimiento del trazador (plomo estable) en la muestra. Sin embargo en este caso es analizado como un parámetro que indica un buen desempeño de la columna.

	Fraccion Bi
cpm Región B (30 a 100)	1908
Eficiencia	0.3157
dpm Patrón	6561
Recuperación %	92.1
u	6.7

Tabla 14. Recuperación de Bi-210 en la fracción eluida.

En la tabla 14 vemos que la recuperación de Bi-210, es del $92 \pm 7\%$. Era esperable una buena recuperación ya que este radionucleido no es retenido en la columna, sino que es recuperado en las fracciones de siembra y lavado. Sin embargo el resultado sirvió para confirmar que en estos volúmenes de siembra y lavado (5 mL + 20 mL) eluye todo el bismuto, sin que aparezca en la siguiente fracción (fracción Po).

	Fracción Pb	Fracción Po	suma
cpm Región C (100 a 250) α	1116	1681	2797
Eficiencia	1		
dpm Patrón	6561		
Recuperación %	42.6		
u	1.4		

Tabla 15. Recuperación de Po-210 en la fracción eluida.

En el caso del Po-210 si asumimos una eficiencia del 100%, tal como en la tabla 15, obtenemos un porcentaje de recuperación del $43 \pm 1\%$. Como se discutió previamente la eficiencia que surge de evaluar el espectro de la solución patrón con los tres radionucleidos en equilibrio sugería que el Po podría estarse perdiendo por volatilización. Aun si calculamos la recuperación utilizando la eficiencia aparente del Po de un 78%, el rendimiento de recuperación sigue siendo bajo de alrededor del 55%.

En el espectro obtenido para la fracción de plomo, último radionucleido en eluir de la columna, aparece un número de cuentas de polonio muy alto (ver Fig. 30). Esto sugiere que utilizando 20 mL de HNO₃ 6M como eluyente no se logra recuperar todo el polonio de la columna, motivo por el cual aparece en la fracción de plomo que se eluye a continuación con HCl 6M. Esta información resultó de mucha relevancia en la optimización del método de separación radioquímica, pues los ensayos previos con especies estables no permitieron el análisis de recuperación y perfil de elución del polonio. Debido a esta observación en ensayos posteriores el volumen de HNO₃ 6M se amplió a 30 mL para la elución del polonio.

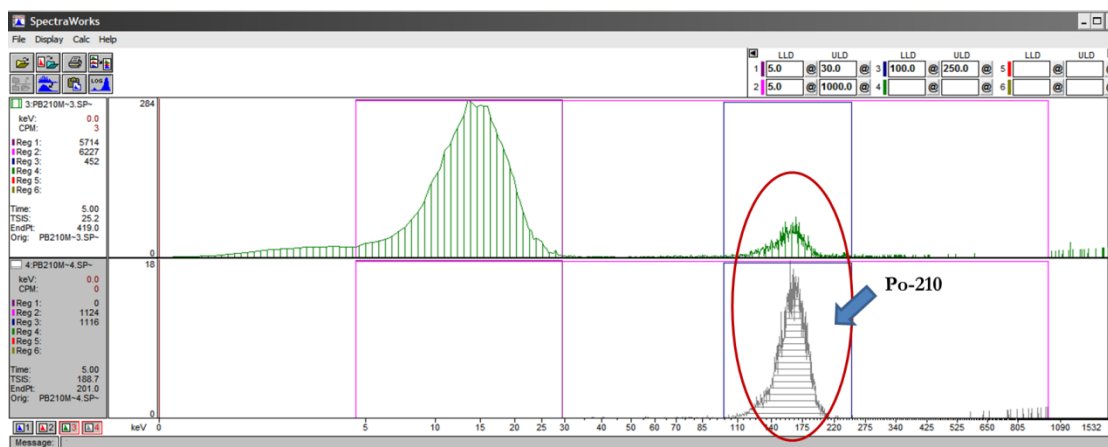


Figura 30. Espectro obtenido para la fracción Pb-210 luego de la separación por columna. Se encuentra contaminada por Po-210.

Los datos hasta aquí obtenidos permitieron la selección de la ROI (en canales del LSC) para cada radionucleido, la verificación de la separación alfa/beta. Y la validación de los volúmenes de elución del Pb y Bi, evidenciando la elución incompleta del Po de manera que se ajustó el volumen para este elemento.

Ensayos con muestras contaminadas

Hasta este punto se ha trabajado con soluciones sintéticas, excepto al verificar el rendimiento de coprecipitación sobre las muestras, a partir de aquí se estudiarán los efectos que puedan llegar a surgir de la matriz compleja de las muestras geológicas a analizar.

Para ello se digirió y coprecipitó una muestra siguiendo los procedimientos ya descritos. Luego de la coprecipitación se agregaron 5 mg de plomo estable y 0,5192 g de solución patrón de Pb-210, se llevó a sequedad para retomar en 10 mL de HCl 2M. Con respecto a esto, si bien se venía sembrando en 5 mL, la cantidad de sólidos en la muestra y el hierro de coprecipitación se disuelven y recuperan mejor en 10 mL, por este motivo se aumentó este volumen.

Notar que en este caso, el paso de coprecipitación se realizó antes del agregado de una cantidad conocida de actividad de Pb-210. En la Fig. 31 se observa la fracción Bi luego de haber sido evaporada y retomada en HNO₃ 0.5 M para su conteo por LSC.

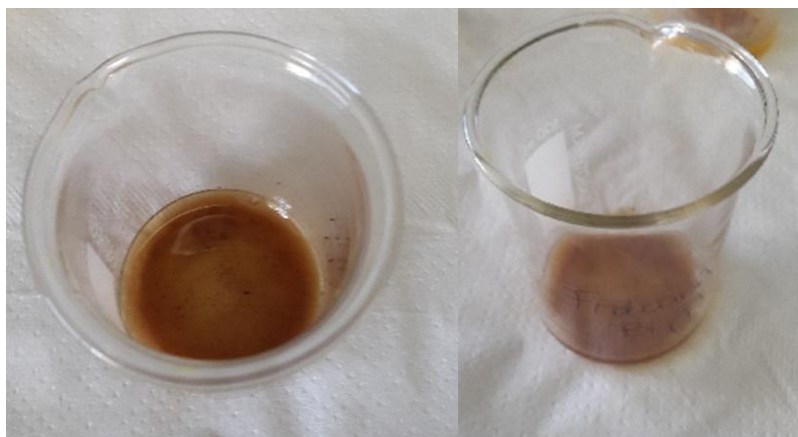


Figura 31. Fracción Bi eluida de la columna, evaporada a sequedad y retomada en HNO₃ 0.5 M sin completa disolución.

En la fracción del Bi eluyen casi la totalidad de los componentes de la matriz de la muestra, además de la importante masa de hierro utilizada en la coprecipitación. La redisolución en HNO₃ 0.5 M no fue completa, aun calentando suavemente para promoverla durante varios minutos. La presencia de sólidos no disueltos y la coloración marrón oscura de la solución dificultan la medición por LSC, la cual demandaría realizar una curva de eficiencia que corrija por extinción de color. Dada la dificultad que esto implica en esta etapa del desarrollo, y que la medición de Bi-210 no tiene la misma relevancia que la de Pb-210 y Po-210, este trabajo a partir de este momento fue enfocado al estudio y medición de estos radionucleidos.

Para el cálculo de la recuperación a partir de la muestra contaminada, se corrigió la actividad del patrón según los datos de la tabla 16.

	dpm/g	U	Fecha de referencia	Fecha del ensayo
Patron Pb 210	6156	114	6/9/2014	31/1/2019
Bq	102.6	1.9		
τ Pb	22.3 años		Días	Años
λ	0.03108283 años ⁻¹		1608	4.41
Actividad corregida	5368.2 dpm/g			
	89.5 Bq/g			

Tabla 16. Corrección de actividad de la solución patrón de Pb-210 a la fecha del ensayo.

Habiendo corregido la actividad de la solución patrón y considerando la masa pesada y agregada a la muestra, la actividad en esta es de 46.5 Bq o 2787 dpm.

En la Fig. 32 se observa el espectro correspondiente a la fracción Po, cuyo rendimiento de recuperación se calculó considerando una eficiencia del 100%. El valor que se obtuvo fue de $47 \pm 2\%$ (ver tabla 17).

Fracción Pb	
cpm Región A (5-30)	255
cpm netas	247
Eficiencia	0.89
Actividad (dpm)	2787
Recuperación %	9.96
u	0.07
Fracción Po	
cpm Región C (100-250)	1303
cpm netas	1303
Eficiencia	1
Actividad (dpm)	2787
Recuperación %	46.7
u	1.6

Tabla 17: Valores de recuperación en la muestra contaminada. La actividad corresponde a la agregada a partir de la solución patrón.

Esto coincide con lo calculado previamente para el polonio a partir de la solución sintética. De manera que la matriz no pareciera estar modificando el comportamiento cromatográfico del Po, para el cual no se cuenta con un trazador ni *carrier* indicado. Es decir, que si bien no podemos evaluar el rendimiento químico para el Po, hasta aquí podríamos decir que se espera que sea el mismo en la matriz de la muestra que en las soluciones sintéticas.

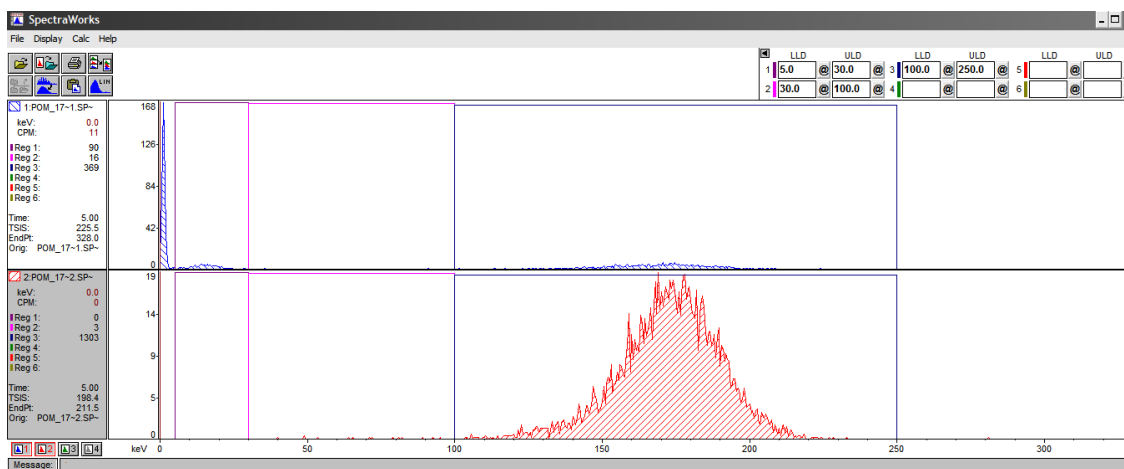


Figura 32. Espectro de la fracción Po de la muestra contaminada. Tiempo de conteo 5 min.

A partir del análisis del espectro de la fracción Pb (Fig. 33) y conociendo la actividad agregada se calculó el porcentaje de recuperación en la muestra, que fue del $10 \pm 1\%$. Un rendimiento realmente bajo si se tiene en cuenta que para los ensayos con muestras sintéticas se obtuvo previamente un 87% luego del pasaje por columna. En este punto hubiese sido de gran relevancia medir por ICP-MS o TXRF la recuperación del plomo estable agregado, para tenerlo en cuenta en el cálculo, sin embargo en esta etapa este ensayo sirvió para empezar a considerar una posible variabilidad en el rendimiento químico del plomo, lo cual los ensayos realizados al inicio con soluciones sintéticas de plomo no mostraron (Recordar que el pasaje por columna de soluciones de 5 mg de plomo

presentaron un rendimiento de recuperación del 96-97% en los ensayos preliminares sin haber incluido la matriz).

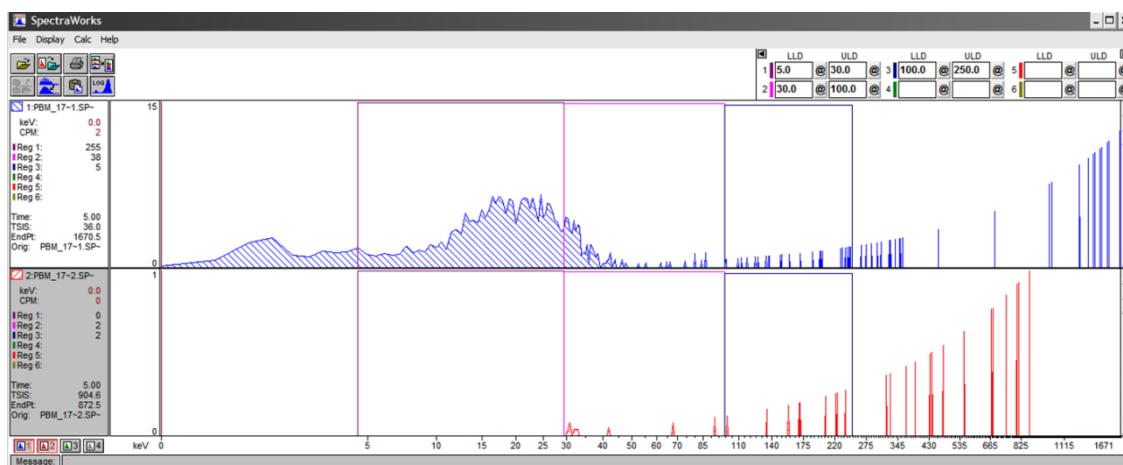


Figura 33. Espectro de la fracción Pb de la muestra contaminada. Tiempo de conteo 5 min.

Al haber saltado el paso de coprecipitación se sospecha que la matriz tiene un efecto importante sobre el comportamiento cromatográfico del Pb en la columna, y con esta idea en mente se abordó el estudio de los efectos de la matriz en el perfil de elución y por lo tanto en la recuperación de plomo estable.

Perfiles de elución y efectos de matriz

Con el objetivo de conocer el comportamiento de otros elementos presentes en la matriz de la muestra, y sus efectos sobre el proceso de separación y elución se preparó una solución multielemental de 10 mg/L conteniendo los siguientes elementos: Pb, Bi, U, Ba, Sr, Mg, K, Na, Ca, Fe, Al y Si a partir de soluciones estándar certificadas trazables al NIST. Fueron sembrados 5 mL de esta solución y eluidos según el esquema ya descrito. Se recolectaron a lo largo del proceso, fracciones de 2 mL en tubos tipo Eppendorf® a los cuales se le agregaron 20 µL de solución de galio (100 mg/L) como estándar interno para lograr una concentración final de 1 mg/L del mismo y ser sembradas y medidas por TXRF durante 300s.

Algunos de los elementos agregados cumplen sólo la función de simular la matriz y no han sido medidos debido a limitaciones de la técnica, como por ejemplo el silicio, que es parte del fondo debido a que las mediciones se realizaron sobre reflectores de vidrio, y el aluminio y otros elementos livianos para los cuales esta técnica no presenta una buena sensibilidad.

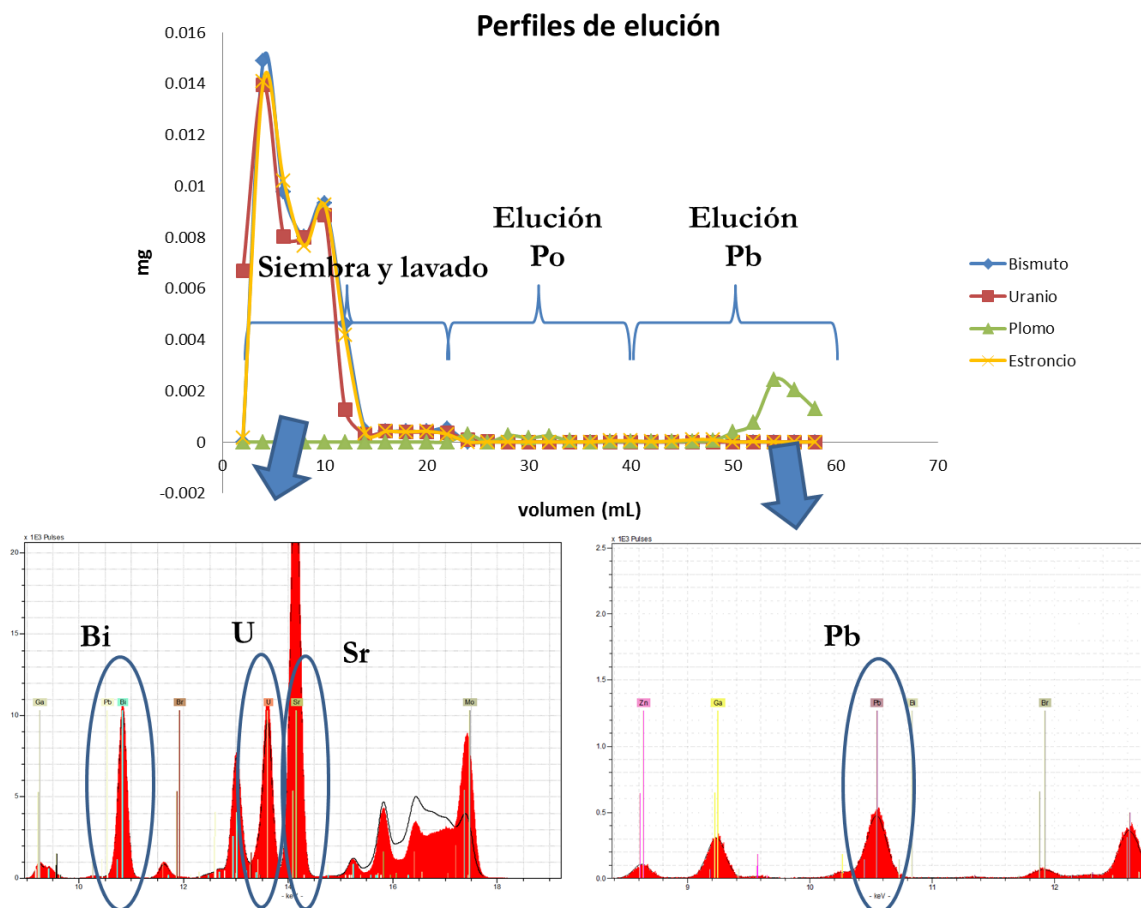


Figura 34: Perfil de elución a partir de la solución simuladora de la matriz. Se muestran en la parte inferior los espectros obtenidos por TXRF para una de las alícuotas en la fracción de lavado y una alícuota en la fracción de elución del plomo.

Este perfil de elución (ver Fig. 34) evidenció dos hechos importantes para el desarrollo, por un lado, confirmó que el uranio, presente en concentraciones importantes en las muestras y posible interferencia en el proceso de medición por tratarse de un emisor alfa, eluye de la columna completamente durante la etapa de siembra y lavado con HCl 2M. Este dato resulta de gran relevancia pues en la bibliografía consultada^{28 31} se indicaba la posible elución del uranio en la fracción que contiene al polonio constituyendo un gran desafío que requeriría de un paso más de separación a la hora de medir por LSC.

Por otro lado no se reprodujo la elución esperada para el plomo de acuerdo a los primeros ensayos, los resultados sugieren una fuerte retención del plomo y la necesidad de aumentar el volumen de elución de HCl 6M o modificar el eluyente.

Este comportamiento para el plomo fue verificado reproduciendo el ensayo y midiendo por ICP-MS la cantidad de plomo recuperada en 30 mL de HCl 6M, es decir que se incrementó el volumen de eluyente en 10 mL esperando así aumentar la recuperación. Estos ensayos se realizaron por triplicado sembrando 5 mL previamente pesados de la solución que se utilizó para los perfiles de elución. La concentración de plomo en ella fue medida también por ICP-MS luego de su preparación. En la tabla 17 se muestran los valores de recuperación obtenidos para la fracción plomo.

Ensayo	($\mu\text{g/L}$) Pb en solución	(mg/L) Pb en solución	mg Pb	Recuperación %
1	268	0.27	0.0134	26.8
2	456	0.46	0.0228	45.6
3	20	0.02	0.0010	2.0
Masa Pb (mg)	0.05			

Tabla 17: Porcentajes de recuperación de plomo a partir de solución de matriz simulada en 30 mL de HCl 6M.

La recuperación de plomo fue baja en general, con un coeficiente de variación realmente grande (88%), lo cual representa una gran variabilidad en la recuperación a partir de la columna. Se verificó la existencia de plomo en el posterior lavado de la columna para las tres réplicas, midiendo sobre las fracciones de descarte que correspondían al proceso de reacondicionamiento de la columna.

Estos resultados indican que en presencia de una matriz un poco más compleja, el comportamiento cromatográfico del plomo y por lo tanto su recuperación presentan una importante variabilidad, esto nos lleva inevitablemente a evaluar la recuperación o rendimiento químico total de plomo estable (trazador) a lo largo de todo el proceso pero ya en la muestra misma.

Rendimiento químico del proceso en las muestras reales

A lo largo del desarrollo se ha estimado la recuperación de plomo estable en cada etapa por separado, luego del proceso de digestión a partir del uso de un material de referencia certificado. Luego de la coprecipitación en soluciones sintéticas, y adicionando plomo sobre la muestra. Y luego de la separación radioquímica en soluciones sintéticas de plomo estable y de plomo-210. Cada una de estas etapas presentó altos rendimientos. Sin embargo, el análisis de las muestras contaminadas ha mostrado un bajo rendimiento evidenciado por la baja recuperación de Pb-210 y Po-210, el cual puso en discusión tanto el proceso de coprecipitación como el de separación radioquímica.

En una primera aproximación a entender el comportamiento del sistema, y el porqué de estos bajos rendimientos, se simuló la matriz en una solución sintética y se siguió el perfil de elución de plomo y bismuto. El perfil, que se describió en la sección anterior, evidencia cambios con respecto al obtenido en solución de plomo, de manera que resulta evidentemente que han de existir efectos de matriz que influyen el comportamiento del plomo dentro de la columna durante la separación.

De acuerdo a esto, se estudió el rendimiento del plomo estable en la muestra luego de completar todo el proceso (digestión, coprecipitación, separación radioquímica). Se pesaron por duplicado dos porciones de 0.5 g de una misma muestra, a cada una de ellas se les agregó 5 mg de plomo estable. Las muestras se digirieron, coprecipitaron y se pasaron por columna siguiendo el procedimiento ya finalmente ajustado de la Fig. 35.

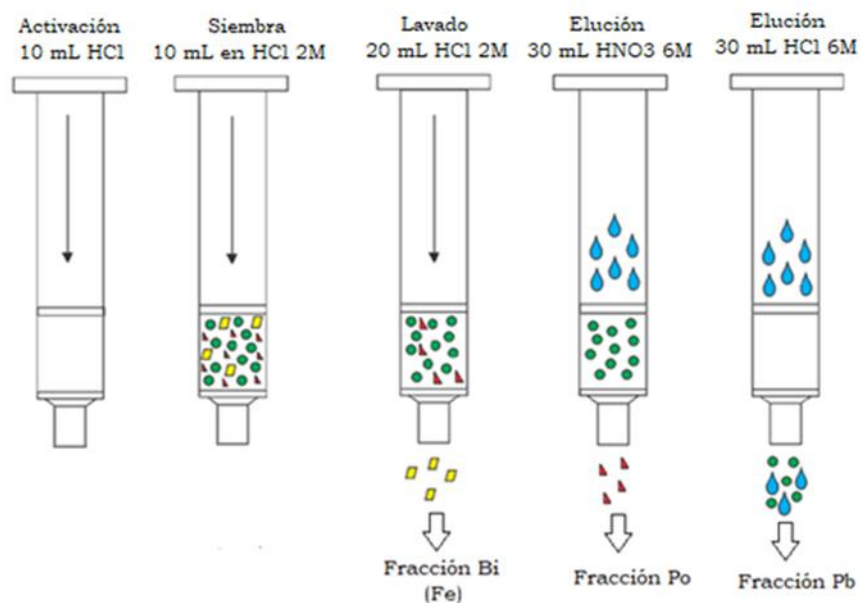


Figura 35. Perfil de elución final, con este se evaluó el rendimiento químico del método.

Las fracciones de plomo eluidas de la columna en 30 mL de HCl 6M, se llevaron a 50 mL y se diluyeron 1 en 100. La concentración de plomo se midió por ICP-MS. Con los resultados de baja recuperación de plomo en estos 30 mL en los ensayos con solución simuladora de matriz como antecedente, y habiendo medido su presencia en el descarte posterior, luego de coleccionar los 30 mL de la fracción plomo y separarlos para su medición, se agregaron 30 mL más de HCl 6M y se coleccionaron en una fracción aparte que también fue medida por ICP-MS. A continuación se discuten los resultados obtenidos (ver tabla 18).

	% Recuperación primeros 30 mL	% Recuperación segundos 30 mL
Ensayo 1	63 ± 9	0.08 ± 0.01
Ensayo 2	95 ± 13	1.8 ± 0.3

Tabla 18. Rendimiento químico a lo largo de todo el proceso para plomo.

Los ensayos 1 y 2 corresponden a una misma muestra ensayada de principio a fin tal como ya fue descrito, para una de ellas (ensayo 2) observamos una recuperación de plomo estable del 95% en la fracción de 30 mL de HCl 6M, lo cual se acerca a los ensayos realizados con soluciones sintéticas conteniendo solo plomo. Sin embargo, obtenemos para el ensayo 1 una recuperación del 63%, sin comprobar elución posterior en la segunda fracción de 30 mL de eluyente.

En la búsqueda del plomo restante, el cual podría haberse perdido en cualquiera de las etapas del proceso, se midieron también por ICP-MS las fracciones correspondientes al Po y el Bi obtenidas de la columna en el ensayo 1.

Ensayo 1	mg/L Pb	mg Pb recuperados
Fraccion Bi	12.15	0.61
Fraccion Po	4.61	0.23
	Total	0.84
	% Recuperación	17 ± 3

Tabla 19. Miligramos de plomo recuperados en las fracciones Bi y Po del ensayo 1.

Sumando los miligramos de plomo en cada fracción (ver tabla 19), se recupera en total un 17% más de plomo, que sumado al 63% recuperado en la fracción de plomo, da un total de $80 \pm 9\%$ de recuperación. Si consideramos la incertidumbre asociadas a este valor y la asociada al rendimiento del ensayo 2 ($95 \pm 13\%$) podríamos decir que la diferencia obtenida para la recuperación de plomo en estos ensayos es totalmente explicada por la variabilidad en el comportamiento cromatográfico del Pb durante el proceso de separación radioquímica puesto que esto valores no presentan una diferencia significativa estadísticamente, en principio se comprueba que el plomo no se perdió en las etapas de digestión y coprecipitación, sino que llegó a la etapa de siembra en la columna y eluyó en todas las fracciones del proceso en mayor o menor medida.

En literatura se encontraron reportados ensayos de recuperación de plomo estable utilizado como trazador para la cuantificación de Pb-210 en muestras de agua de mar utilizando las columnas Sr-Spec (ver referencia³¹). El estudio del proceso de separación a través de la evaluación del porcentaje de recuperación en cada una de las fracciones eluidas de la columna indica que la capacidad de retención y separación de la columna cromatográfica varía fuertemente al modificar parámetros como el volumen de siembra, volumen de elución, tipo matriz y concentración de hierro total presente en la matriz. En los valores reportados se observan recuperaciones en un rango de entre 37 y 100 % en la fracción de HCl 6M. Estos resultados concuerdan con lo obtenido para las muestras ensayadas donde pequeñas variaciones en los volúmenes de solvente utilizados durante el proceso, o diferencias leves en el contenido de hierro de la muestra pueden explicar los diferentes porcentajes de recuperación. Como conclusión preliminar, la separación cromatográfica no resulta un método robusto para la recuperación de plomo y esto demandará la medición de plomo estable en la fracción eluida para cada una de las muestras a ensayar, puesto que de este valor dependerá la corrección de los valores medidos para Pb-210 en la muestra.

Evaluación de otra alternativa de elución del plomo

La variabilidad en el rendimiento de recuperación del plomo utilizando HCl 6M como eluyente, sugirió probar otra alternativa. El método comercial de *Eichrom* para la medición de Pb-210 en agua por LSC utilizando sus columnas, propone el citrato de amonio 0.05 M como eluyente. De manera que se realizaron dos ensayos reemplazando los 30 mL de HCl 6M por 30 mL de citrato de amonio 0.05 M (ver Fig. 35), para ello se sembraron 5 mL de la solución sintética simuladora de matriz, lo cual corresponde a una masa de 0.05 mg de plomo.

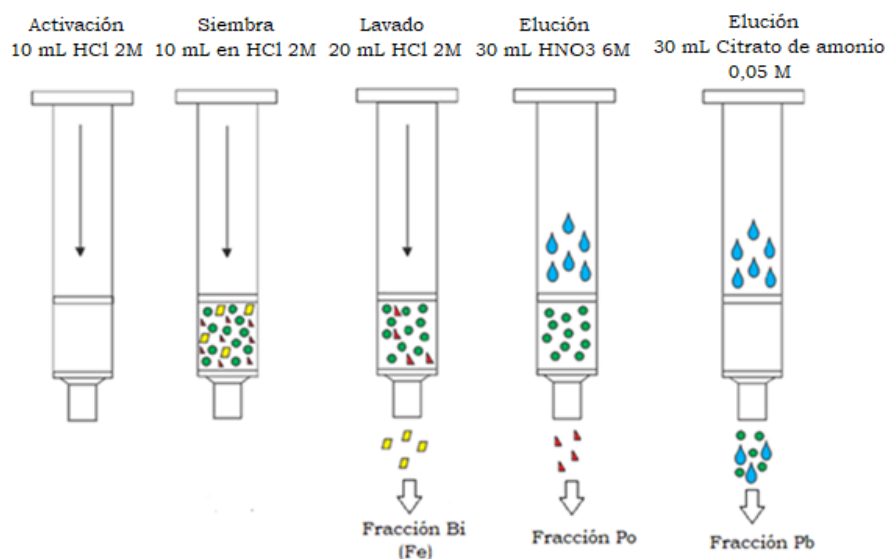


Figura 35. Esquema de elución utilizando citrato de amonio como eluyente alternativo del plomo.

En este caso, el volumen de la fracción se redujo por evaporación para luego retomarlo en medio nítrico y medirlo por ICP-MS.

(mg/L) Pb	mg Pb	% Recuperación
Fracción citrato	Fracción citrato	
0.121	0.006	12 ± 2
0.529	0.026	53 ± 8

Tabla 20. Porcentajes de recuperación de plomo utilizando citrato como eluyente.

Los porcentajes de recuperación en la fracción citrato 0.05 M (tabla 20) son bajos, para uno de los duplicados, incluso del mismo orden de lo que se obtuvo para Pb-210 en el ensayo de contaminación de muestras que rondaba el 10%, aunque en este caso el ensayo fue realizado con solución sintética y no sobre la muestra. El plomo faltante se encontró en parte en el eluido posterior, junto al agua y EDTA de reacondicionamiento de la columna.

Esto sugiere que aun utilizando el citrato como eluyente, la separación cromatográfica sigue presentando la misma variabilidad que al utilizar HCl 6M. Si bien este procedimiento no fue ensayado en la matriz propia de la muestra se esperaba que los resultados fuesen muy similares a los ya obtenidos. La elución del plomo con citrato no fue elegida inicialmente debido a que no permitía llevar a sequedad la fracción eluida y retomar en ácido nítrico previo a la medición por centelleo, sino que implicaba la medición directa sobre la fracción de citrato, tanto al medir el Pb-210 por centelleo como el plomo estable por ICP-MS, lo cual constituye una matriz más compleja e incluso invalida la posible medición de plomo estable por TXRF pues no permite el secado de la gota sobre el reflector, debido al alto punto de ebullición del citrato. De todas maneras estos ensayos demuestran que no se trataba de una mejor opción que el HCl 6M.

CAPÍTULO IV

Conclusiones

El análisis de Pb-210, Bi-210 y Po-210 resulta sumamente importante en muestras ambientales por su alta radiotoxicidad y porque se encuentran naturalmente presentes en el medio ambiente al formar parte de la cadena del U-238.

El desarrollo de un método analítico en el área de la radioquímica ambiental, presenta varios desafíos, entre los cuales se encuentran, la determinación de concentraciones de actividad en bajos niveles, el análisis de muestras con matrices de alta variabilidad en composición elemental, y en muchos casos la ausencia de trazadores activos o materiales de referencia certificados. Esta situación, obliga a establecer estrategias durante la optimización que faciliten la resolución de las etapas del método, y una de ellas es el empleo de varias técnicas complementarias para los ensayos químicos y radioquímicos.

El método propuesto involucra la preparación inicial de las muestras a partir de un proceso de molienda y posterior digestión ácida en combinación de HNO₃, HCl y HF que garantizó la destrucción total del material. Luego la coprecipitación con hidróxido de hierro (III) para la concentración del plomo y la eliminación de potenciales interferencias, y la separación mediante extracción cromatográfica de Pb-210, Bi-210 y Po-210, para su análisis alfa y beta en un contador de centelleo líquido. El método utiliza plomo estable como trazador, de manera que fue necesario comprobar, y así se hizo, que la concentración de plomo estable en las muestras es considerablemente menor que el adicionado como trazador y con una gran variabilidad muestra a muestra.

Las técnicas de ICP-MS y TXRF para el análisis de elementos en bajas concentraciones resultaron eficientes, las calibraciones y verificaciones de los equipos se realizaron con estándares certificados bajo protocolos previamente definidos.

La caracterización inicial de las muestras sólidas empleando la fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda, a través de un ensayo no destructivo, fue relevante para estimar las concentraciones de los elementos mayoritarios y posibles interferentes, facilitando la toma de decisiones en los pasos siguientes.

A partir de los ensayos se demostró que los elementos livianos contenidos en la matriz con una masa inicial de 0,5g, no interfieren en la separación por cromatografía en columna Sr-resin (Eichrom ®) de 2ml. Asimismo, se evidenció que en el proceso de digestión no hay pérdidas significativas de plomo con rendimientos mayores al 97% que fueron evaluados por ICP-MS.

Conjuntamente, la aplicación de la TXRF permitió estimar los perfiles de elución de plomo en la columna, junto con los interferentes más comunes, definiendo los volúmenes adecuados para la efectiva separación, teniendo recuperaciones en el ámbito de 98%-96% para el plomo en muestras sintéticas.

Se propuso el uso del contador de centelleo líquido como herramienta de análisis para los emisores beta usando el método de la doble ventana y para emisores alfas empleando la calibración alfa/beta. Las calibraciones se realizaron con radioisótopos certificados, estableciendo las regiones de interés, incluyendo la medición de los blancos de reactivos y estimación de las eficiencias de medición para cada radionucleido.

El método de la doble ventana propuesto con la estimación experimental del factor a/b es imprescindible para el conteo de Pb-210 en presencia de Bi-210.

Durante el trabajo se comprobó que la recuperación de la columna de extracción cromatográfica *Sr-resin* es similar para el plomo estable y para Pb-210. Conjuntamente, se evidenció la presencia de Po-210 en la fracción de Pb-210 por lo que se ajustaron los volúmenes de elución para permitir la completa elución del polonio antes de eluir el plomo de la columna.

Es importante destacar que la separación cromatográfica que propone este método permite acondicionar la fracción de Po mediante el agregado de ácido ascórbico para su posterior deposición sobre plata y medición por espectrometría alfa con el uso de un trazador adecuado (Po-208, Po-209), ya que el ajuste del volumen de lavado que se llevó a cabo durante el desarrollo minimiza la cantidad de hierro que puede quedar en la fracción de polonio e interferir en el proceso de deposición.

Finalmente, el trabajo demostró que resulta imprescindible el uso de un trazador para plomo en las muestras reales por la alta variabilidad en el rendimiento químico de la columna de extracción y que debe ser medido muestra a muestra. Considerando la posibilidad de emplear gravimetría, ICP-MS o TXRF como técnicas de análisis para la corrección de la recuperación del Pb-210.

El análisis de cada uno de los pasos que componen el método, encarado como herramienta de estudio de la robustez de cada uno de ellos, y por lo tanto del método, durante la etapa de optimización de éste, ofrece la información necesaria de los puntos críticos que aportaran mayor incertidumbre al resultado final. De aquí la importancia a de este trabajo, que es el punto de partida en la validación de la metodología propuesta con el uso de materiales de referencia certificados necesarios para obtener los parámetros analíticos más relevantes que garanticen su aplicabilidad en las muestras reales.

Este trabajo ha sabido aprovechar la complementariedad de las técnicas analíticas químicas y radioquímicas, demostrando la importancia de cada una de ellas en la toma de decisiones para el diseño y la optimización de un nuevo método de análisis en muestras ambientales.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Villa, M. (2004). Técnicas experimentales para la medida por centelleo líquido de la actividad de emisores beta en el Medio Ambiente (Tesis Doctoral, Sevilla).
- ² International Commission on Radiological Protection (ICRP) (1994): Dose Coefficients for Intakes of Radionuclides by Workers. ICRP Publication 68. In: Ann. ICRP 24 Issue 4.
- ³ Gibson, W. M. (1961). The radiochemistry of lead (Vol. 3040). National Academy of Sciences.
- ⁴ Pfennig, G.; Klewe-Nebenius, H.; Seelmann-Eggebert, W. (1995) Chart of the nuclides, 6th Ed. Revised reprint 1998.
- ⁵ Appleby, P. G.; Oldfield, F.: Application of Lead-210 to sedimentation studies. En: Ivanovich, M.; Harmon, R. S. (1992): Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences. 2nd Ed. Oxford: Clarendon Press.
- ⁶ Bhatki, K. S. (1977). Radiochemistry of bismuth. Nuclear Science Series. National Academy of Sciences.
- ⁷ Figgins, P. E. (1961). The radiochemistry of polonium (Vol. 3037). National Academy of Sciences.
- ⁸ Bagnall, K. W. (1962). The chemistry of polonium. In Advances in inorganic chemistry and radiochemistry (Vol. 4, pp. 197-229). Academic Press.
- ⁹ Jia, G., Belli, M., Blasi, M., Marchetti, A., Rosamilia, S., & Sansone, U. (2001). Determination of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in mineral and biological environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 247(3), 491-499.
- ¹⁰ International Atomic Energy Association. (1999, September). Technologically enhanced natural radiation (TENR II). In Proceedings of an International Symposium held in Rio de Janeiro, Brazil (p. 3).
- ¹¹ United Nations. Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. (2000). Sources and effects of ionizing radiation: sources (Vol. 1). United Nations Publications.
- ¹² El Afifi, E. M., & Borai, E. H. (2006). Performance characteristics of sequential separation and quantification of lead-210 and polonium-210 by ion exchange chromatography and nuclear spectrometric measurements. *Journal of environmental quality*, 35(2), 568-574.
- ¹³ Momoshima, N., Song, L. X., Osaki, S., & Maeda, Y. (2002). Biologically induced Po emission from fresh water. *Journal of environmental radioactivity*, 63(2), (p.188).
- ¹⁴ UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR 1988): Sources and Effects of Ionizing

Radiation: UNSCEAR 1988, Report the General Assembly, with Annexes. New York, NY: UNSCEAR.

¹⁵ Wallström, M. (2001). On the protection of the public against exposure to radon in drinking water supplies. Commission Recommendation C(2001) 4580. The Commission of the European Communities, Brussels.

¹⁶ Persson, B. R. & Holm E. (2011). Polonium-210 and lead-210 in the terrestrial environment: a historical review. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102(5), 420-429.

¹⁷ Marten, R. (1992). Procedures for routine analysis of naturally occurring radionuclides in environmental samples by gamma-ray spectrometry with HPGe detectors. Internal report 76, Supervising Scientist for the Alligator Rivers Region, Canberra. Unpublished paper.

¹⁸ Medley, P. (2016). Pb-210 determination using liquid scintillation counting (LSC). Internal Report 627, Supervising Scientist, Darwin.

¹⁹ Lariviere, D., Reiber, K. M., Evans, R. D., & Cornett, R. J. (2005). Determination of ²¹⁰Pb at ultra-trace levels in water by ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 549(1-2), 188-196.

²⁰ Sethy, N. K., Sutar, A. K., Rath, P., Jha, V. N., Ravi, P. M., & Tripathi, R. M. (2015). A review of radio chemical analysis and estimation of ²¹⁰Po in soil matrices. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 8(4), 590-596.

²¹ International Atomic Energy Association (2009). A Procedure for the Determination of Po-210 in Water Samples by Alpha Spectrometry. IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series N^o. 12. Vienna, Austria. pp. 3-11.

²² Shakhashiro, A., Sansone, U., Trinkl, A., Kim, C. K., Kis-Benedeck, G., Forte, M. & Tarjan, S. (2009). World wide open proficiency test: determination of naturally occurring radionuclides in phosphogypsum and water IAEA-CU-2008-03. International Atomic Energy Agency, Seibersdorf.

²³ Shakhashiro, A., & Mabit, L. (2009). Results of an IAEA inter-comparison exercise to assess ¹³⁷Cs and total ²¹⁰Pb analytical performance in soil. *Applied radiation and isotopes*, 67(1), 139-146.

²⁴ Klockenkämper, R. & Von Bohlen A. (2015). Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods. Second Edition. John Wiley & Sons..

²⁵ Harris Michelson, Daniel C. Análisis químico cuantitativo. Tercera edición (sexta edición original). Editorial Reverté, SA.

²⁶ Horrocks, D. (1974). Applications of liquid scintillation counting. New York and London: Academic Press, Inc.

²⁷ Birks, J. B. (1964). The theory and practice of scintillation counting. International Series of Monographs in Electronics and Instrumentation (Vol. 27). Pergamon Press, Oxford, (pp. 219–227).

²⁸ Philip Horwitz E., Chiarizia, R., & Dietz, M. L. (1992). A novel strontium-selective extraction chromatographic resin. *Solvent extraction and ion exchange*, 10(2), 313-336.

²⁹ Johansson, L. Y. (2008). Determination of Pb-210 and Po-210 in aqueous environmental samples (Doctoral dissertation).

³⁰ International Atomic Energy Association (2014, Abril). A Procedure for the Sequential Determination of Radionuclides in Phosphogypsum. *IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series N°*. 34. Vienna, Austria. (p. 12) 2

³¹ Villa-Alfageme, M., Mas, J. L., Hurtado-Bermudez, S., & Masqué, P. (2016). Rapid determination of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in water and application to marine samples. *Talanta*, 160, 28-35.