



Universidad
de Huelva



VNIVERSIDAD
D SALAMANCA

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

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

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



Realización: 2013-2016

Proyecto Coordinado

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

Motivación del Proyecto

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

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

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



GENERALIZACIÓN

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

Debemos seguir midiendo los isótopos de Torio

Isótopos de Torio

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

Debemos seguir midiendo los isótopos de Torio

Productos de consumo y aplicaciones

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

Electrodo de W
(2% Th)



Mechas de farol



Debemos seguir midiendo los isótopos de Torio



Industrias NORM

Industria pigmentos (TiO_2)

Industria Tierras Raras

Industria del Circonio

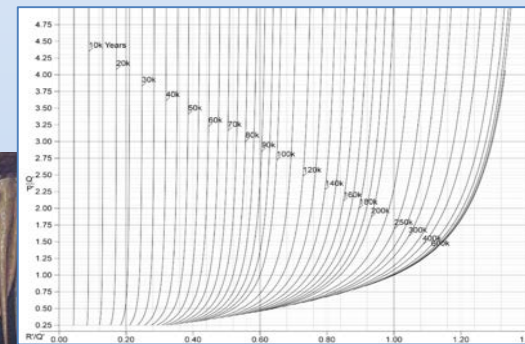
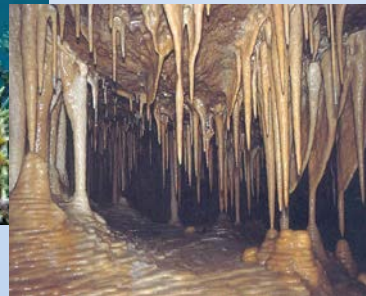
Fertilizantes (fosfoyeso)

Extracción de petróleo y gas

Ciclo del combustible nuclear de Torio (¿futuro?)

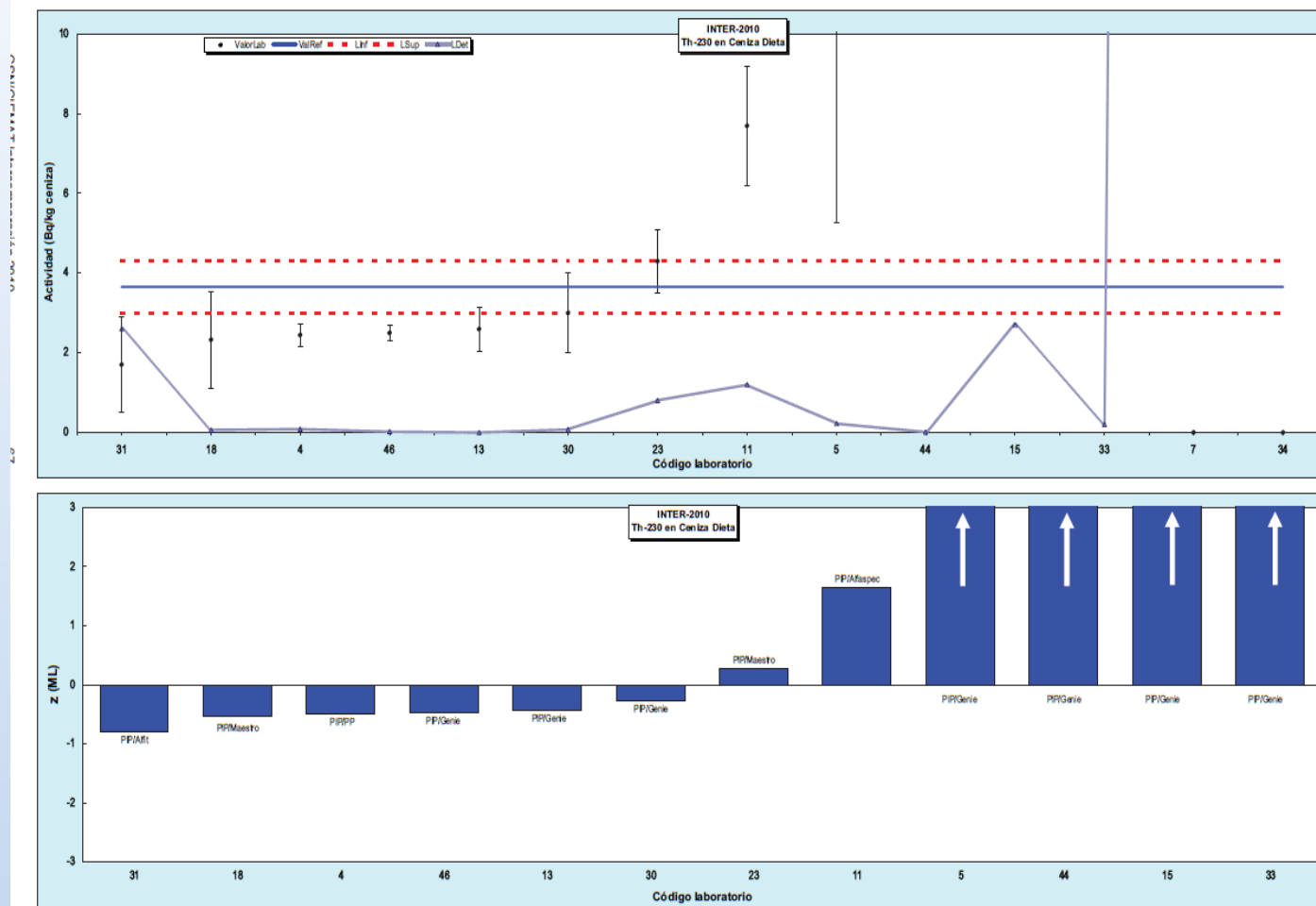
Datación ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$, $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$)

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



Curvas de concordia

Necesidad de realizar el proyecto



Necesidad de realizar el proyecto

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

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

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

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

NO NECESARIAMENTE

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

Razones para su baja “popularidad” Se me ocurren:

Sus isótopos son naturales

No está vinculado a eventos o accidentes nucleares

Su presencia en la fase soluble del agua es muy baja

PERO SE EVIDENCIA QUE SU DETERMINACIÓN PRESENTA DIFICULTADES

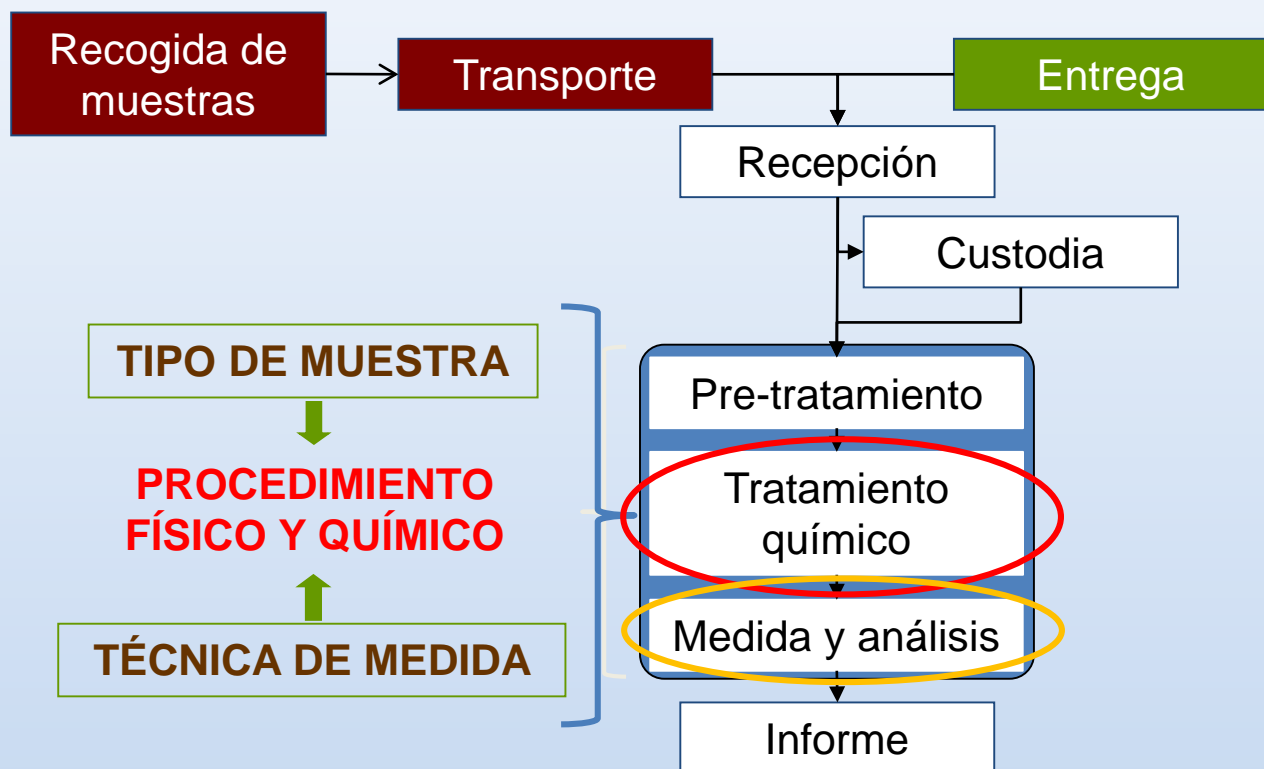
Elemento químicamente muy inmóvil

Por ser natural, está distribuido desigualmente en la muestra

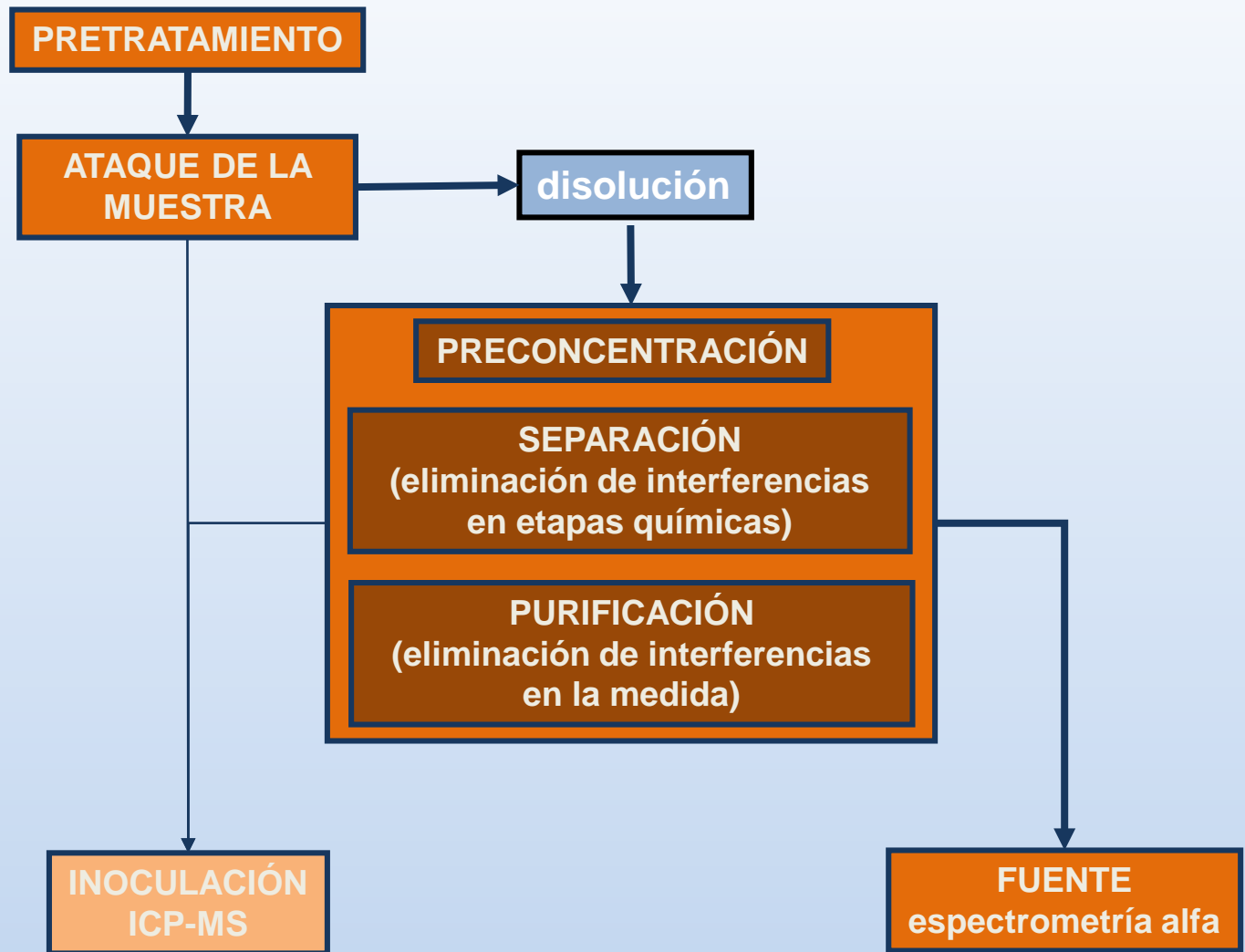
Partes lábiles

Partes recalcitrantes

Implementar un procedimiento para la determinación de isótopos de torio



Técnicas de determinación que requieren procesamiento químico



Tipos de muestra

❑ Muestras líquidas acuosas

- Fase líquida

❑ Muestras sólidas inorgánicas

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

❑ Muestras orgánicas o biológicas

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

❑ Otras (desechos de tratamiento industrial)

- Suspensiones acuosas inorgánicas
- Suspensiones acuosas orgánicas
- Suspensiones orgánicas

Procesamiento químico

NATURAL

MINERALIZADA

ATAQUE DE LA MUESTRA
(extracción del analito)

disolución

DISOLUCIÓN COMPLETA

- extracción total

DISOLUCIÓN PARCIAL

- extracción total
- extracción parcial

PRECONCENTRACIÓN

SEPARACIÓN
(eliminación de interferencias en etapas químicas)

PURIFICACIÓN
(eliminación de interferencias en la medida)

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

PREPARACIÓN DE LA FUENTE PARA MEDIDA

- ELECTRODEPOSICIÓN
- MICROPRECIPITACIÓN

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

Estudio exhaustivo de las etapas que conforman un proceso radioquímico completo

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

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

Se buscan soluciones para

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

PROPUESTA MOTIVADA DE UN PROCEDIMIENTO GLOBAL

A.- Aislamiento de Th

■ 4 opciones:

- 3 clásicas (bien establecidas), 1 novedosa
- Valorar la más robusta

ENCUESTA

B.- Extracción total del Th de la muestra

■ 4 opciones de disolución total

- ensambladas a cada método asignado en A
- ensambladas al método considerado más robusto

■ Lixiviación (2 opciones)

C.- Preparación de la fuente para espectrometría alfa

■ 2 técnicas:

- Electrodeposición
- Microprecipitación

D.- Valoración del procedimiento completo (ensamblado)

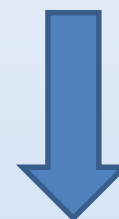
Versatilidad, robustez, valoración económica (recursos, sencillez, materiales, tiempo, etc.)

MÉTODOS DE AISLAMIENTO

Muestras ensayadas

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

Disoluciones obtenidas de muestras reales (matriz).



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

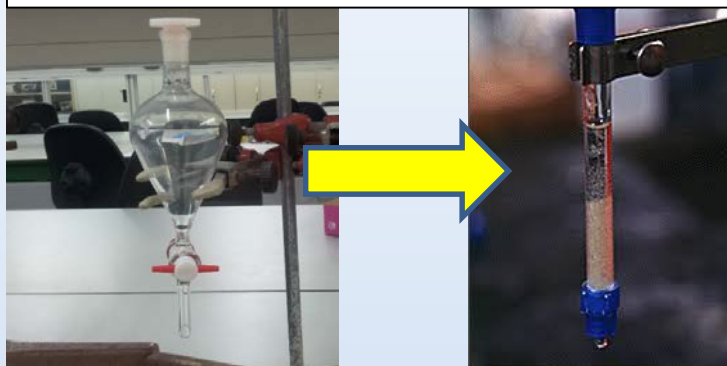


MÉTODOS DE AISLAMIENTO

Métodos analizados

TBP + II-aniónica

Tributil fosfato + amina cuaternaria



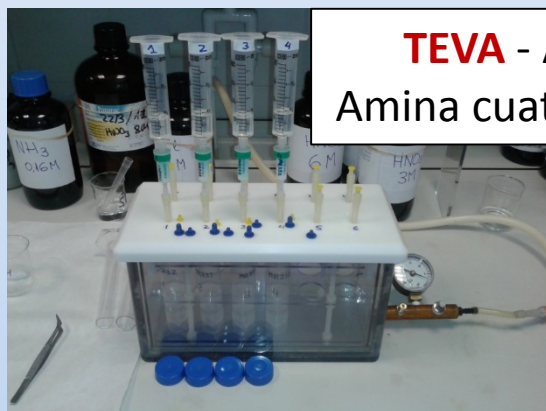
II-aniónica

Amina cuaternaria



TEVA - Aliquat® 336

Amina cuaternaria alifática



UTEVA - DP[PP]

Dipentil pentilfosfonato

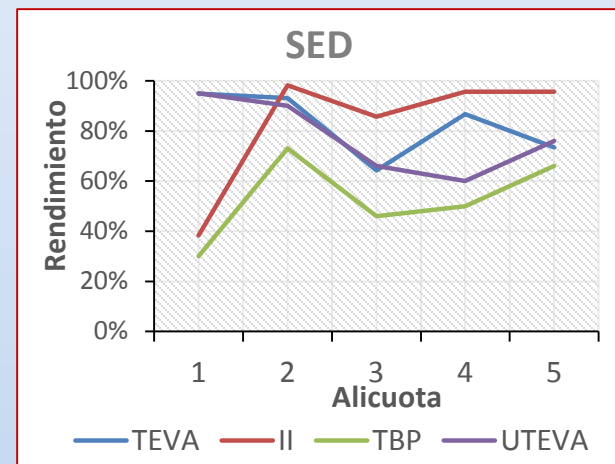


MÉTODOS DE AISLAMIENTO

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

Para ello :

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

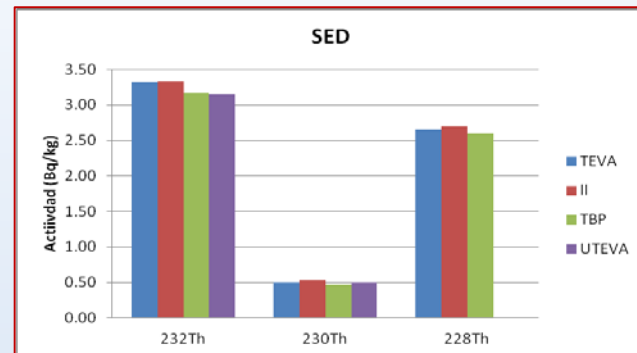


MÉTODOS DE AISLAMIENTO

CONCLUSIONES

- Los cuatro métodos coinciden en las concentraciones de actividad de los isótopos ^{232}Th , ^{230}Th y ^{228}Th

- Total congruencia en las relaciones isotópicas desde los cuatro métodos



- Ningún método es infalible, pero todos son idóneos*

El ensamblaje con las otras etapas es determinante.

* Con el método TEVA los rendimientos para aguas fueron bajos
Introducir pequeñas cantidades de Zr(IV) solucionaron el problema

- Todos los métodos de aislamiento probados eliminan eficazmente los posibles interferentes químicos

No depende del tipo de muestra

- El método de II-aniónica presentó resultados más robustos para todo tipo de muestras

Escogido como método común para el aislamiento de Torio

MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DEL TORIO DE LA MUESTRA

Análisis de los métodos para extraer el Torio de la muestra

4 métodos de disolución total de la muestra

2 métodos de disolución parcial de la muestra

- La disolución debe representar isotópicamente a la muestra

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

- La disolución debe ser compatible con:

El método de aislamiento II-aniónica

El método de aislamiento originalmente asignado a cada laboratorio

Para ello:

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

MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DEL TORIO DE LA MUESTRA

Disolución total de la muestra

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



Disolución parcial de la muestra

- Procedimiento EPA3050A
- Procedimiento EPA3050B

Muestras analizadas

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

MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DEL TORIO DE LA MUESTRA

CONCLUSIONES

❑ Métodos de disolución total de la muestra:

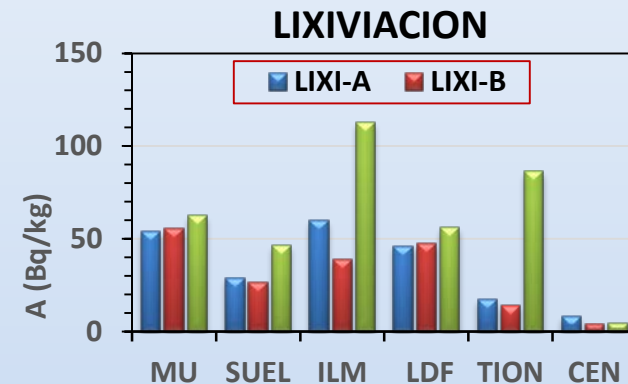
- Todos proporcionaron resultados coherentes
- Proporcionaron disoluciones isotópicamente representativas de la muestra original
- Su conveniencia se liga más a sus características operativas

❑ Métodos EPA3050A y EPA3050B:

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

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

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



PREPARACIÓN DE FUENTES (espectrometría alfa)

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

Electrodeposición

Método de Hallstadius

Microprecipitación

Fluoruros de Ce y Nd

} No son específicos de Torio

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

Para ello:

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

PREPARACIÓN DE FUENTES (espectrometría alfa)

ELECTRODEPOSICIÓN



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

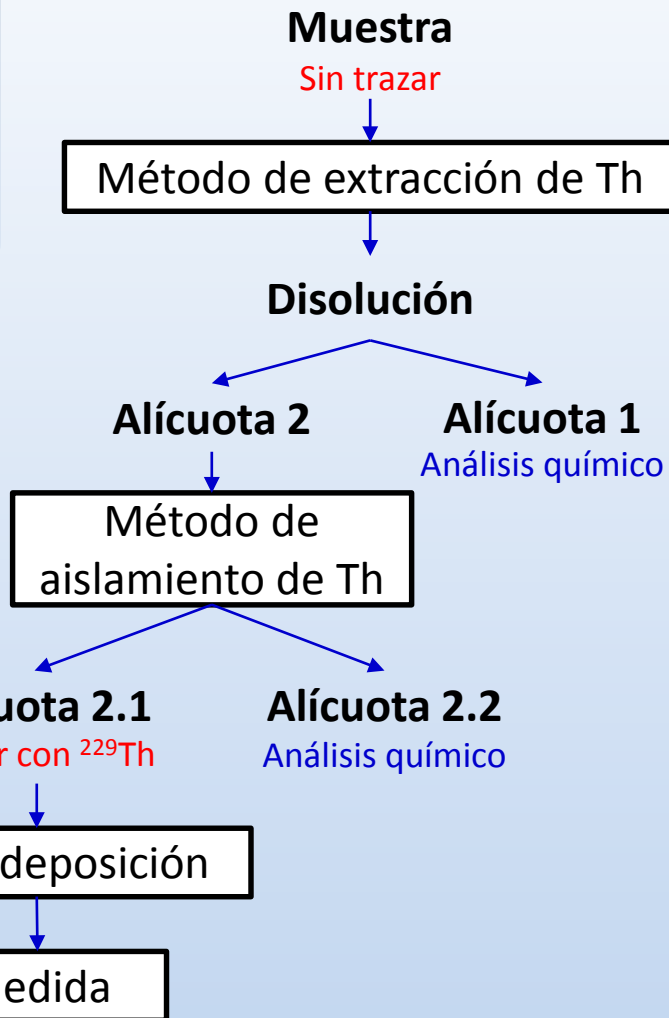


Muestras analizadas

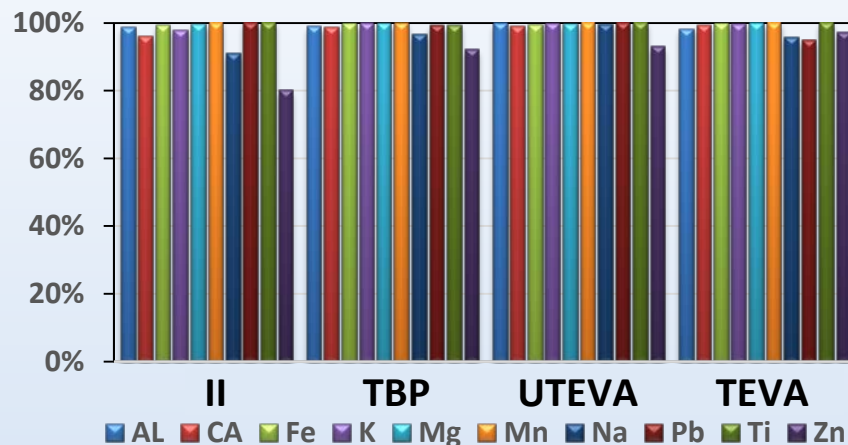
- Mineral de uranio (MU)
- Ilmenita (ILM)
- Suelo (SUE)
- Fango de potabilizadora (LDF)
- Cenizas vegetales (CEN)
- Tionite (TIO)

PREPARACIÓN DE FUENTES (espectrometría alfa)

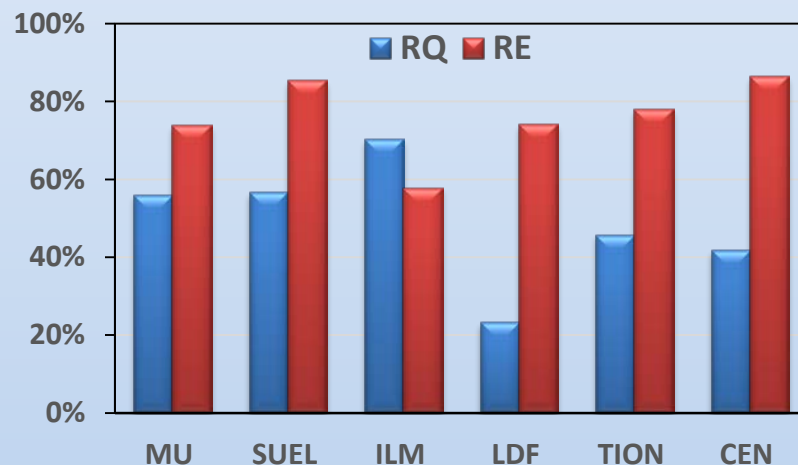
Factores que afectan a la electrodeposición



Capacidad de limpieza por método

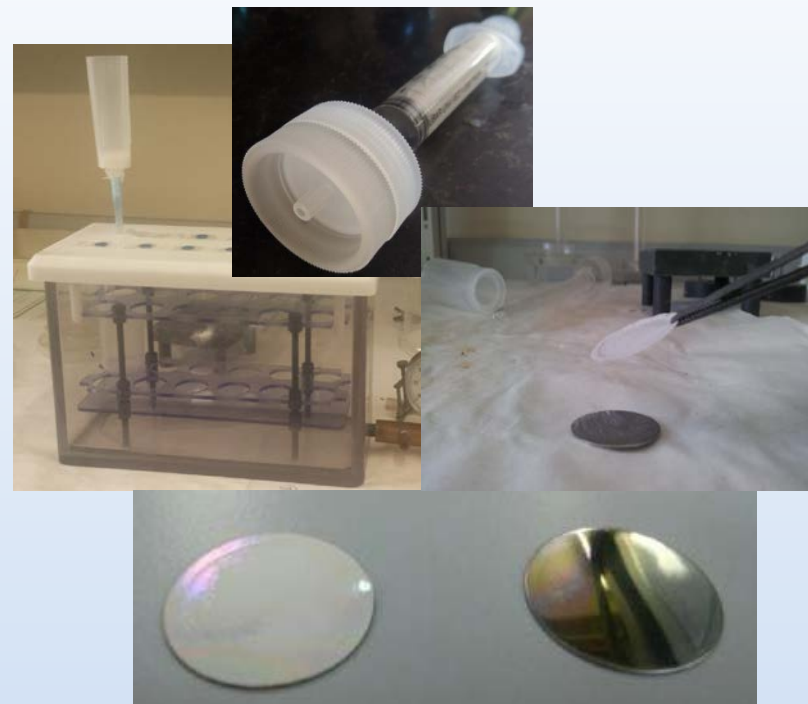
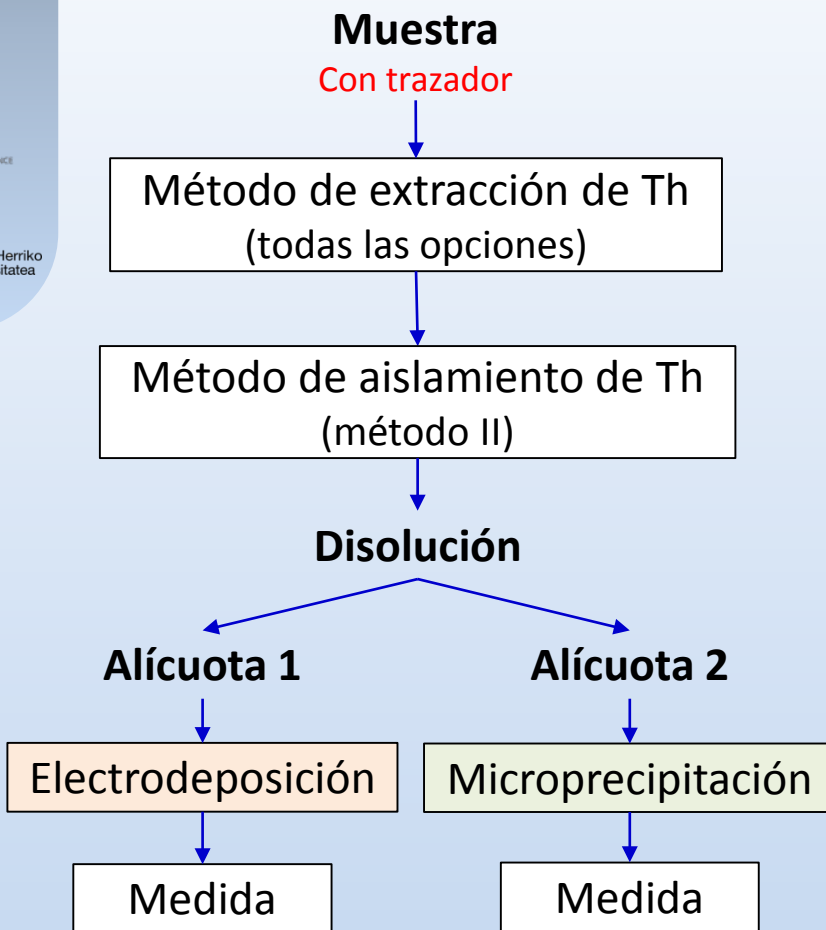


Rendimientos: químico y electrodeposición



PREPARACIÓN DE FUENTES (espectrometría alfa)

ELECTRODEPOSICIÓN vs MICROPRECIPITACIÓN



Alícuota 1 y 2: idénticas

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

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

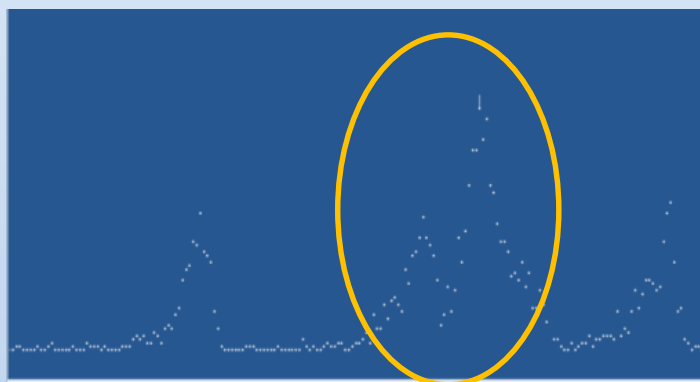
PREPARACIÓN DE FUENTES (espectrometría alfa)

MICROPRECIPITACIÓN vs. ELECTRODEPOSICIÓN

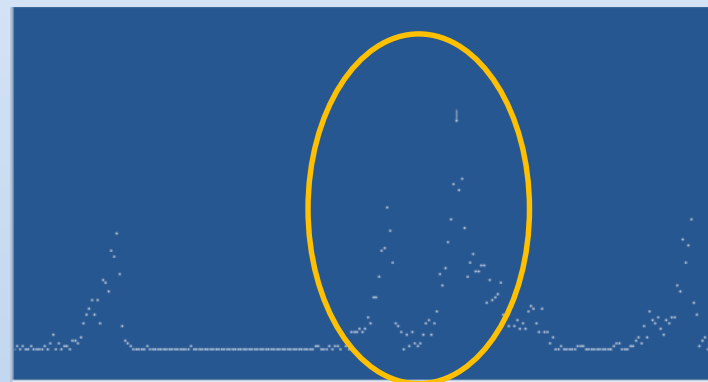
CONCLUSIONES:

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

microprecipitación



electrodeposición



VALORACIÓN ECONÓMICA DEL PROCEDIMIENTO

PREMISAS

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

Personal: Se considera que un técnico realiza un solo análisis

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

El coste aparece normalizado con fines solo comparativos

COSTE RELATIVO POR ETAPA

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

CONCLUSIONES GENERALES

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

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

Difusión de resultados

□ PONENCIAS

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

□ PUBLICACIONES

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

□ CURSO

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

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

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

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

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

Miembros de los equipos de investigación

Universidad de Sevilla:

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

Universidad de Huelva:

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

Universidad de Salamanca:

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

Universidad del País Vasco:

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

Gracias por la
atención