



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

**TRABAJO FINAL DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

# **DESARROLLO DE UN PROCEDIMIENTO RÁPIDO PARA LA DETERMINACIÓN SECUENCIAL DE URANIO, PLUTONIO Y AMERICIO EN MUESTRAS DE AGUA**

**AUTOR:** PAULA MORENO LÓPEZ  
**TUTOR:** JOSEFINA ORTIZ MORAGÓN  
**COTUTORA:** MARINA SÁEZ MUÑOZ

**CURSO ACADÉMICO: 2019-20**



## **AGRADECIMIENTOS**

Me gustaría darle las gracias a Marina por haberme ayudado en todo lo que he necesitado durante este tiempo. Gracias a ella he aprendido sobre radiactividad, me ha enseñado a trabajar en el laboratorio y me ha apoyado en todo momento. ¡Muchas gracias Marina, sin ti no habría sido posible!

A Pepa, Luisa, Marga y Sebastián por preocuparse por mí y ayudarme a resolver las dudas que me surgían, haciéndome sentir como una más.

A mi familia, amigos y a ti, Joan, quiero agradecer el apoyo que me habéis prestado y por haber confiado en mí cuando más lo he necesitado.

¡Muchísimas gracias de verdad!

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.

## **RESUMEN**

El presente documento pretende abarcar tanto el trabajo experimental realizado como el teórico durante el estudio del “Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua”. Se realizó una profunda búsqueda bibliográfica para determinar las etapas del procedimiento a emplear durante los meses de trabajo experimental. El procedimiento puesto a punto se basa en un pretratamiento de la muestra de agua para su acondicionamiento y la concentración de los elementos de interés. Posteriormente, se lleva a cabo una separación química del uranio, plutonio y americio mediante dos resinas de extracción cromatográfica. Una vez separados los elementos en fracciones, se prepara la fuente de medida. En esta etapa se han comparado la técnica de electrodeposición y la microprecipitación, que se puso a punto para reducir el tiempo de análisis. Finalmente, se emplea la espectrometría alfa como equipo de medida de los actínidos. El procedimiento desarrollado tiene una duración aproximada de 7 horas. Además, se ha demostrado experimentalmente su validez y precisión mediante el análisis de diferentes muestras de agua potable y de intercomparación, por lo que se confirma que se puede implantar en el Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad Politécnica de Valencia y emplearse en situaciones de emergencia radiológica al calificarse como procedimiento rápido.

**Palabras Clave:** Uranio, Plutonio, Americio, Aguas, Emergencias, Microprecipitación.

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.

## RESUM

El present document pretén abastir tant el treball experimental realitzat com el teòric durant l'estudi del "Desenvolupament d'un procediment ràpid per a la determinació seqüencial d'urani, plutoni i americi en mostres d'aigua". Es va realitzar una profunda cerca bibliogràfica per a determinar les etapes del procediment a emprar durant els mesos de treball experimental. El procediment posat a punt es basa en un pretractament de la mostra d'aigua per al seu acondicionament i la concentració dels elements d'interés. Posteriorment, es duu a terme una separació química de l'urani, plutoni i americi mitjançant dues resines d'extracció cromatogràfica. Una vegada separats els elements en fraccions, es prepara la font de mesura. En aquesta etapa s'han comparat la tècnica d'electrodeposició i la microprecipitació, que es va posar a punt per a reduir el temps d'anàlisi. Finalment, s'empra l'espectrometria alfa com a equip de mesura dels actínids. El procediment desenvolupat té una duració aproximada de 7 hores. A més, s'ha demostrat experimentalment la seua validesa i precisió mitjançant l'anàlisi de diferents mostres d'aigua potable i d'intercomparació, per la qual cosa es confirma que es pot implantar en el Laboratori de Radioactivitat Ambiental de la Universitat Politècnica de València i utilitzar-se en situacions d'emergència radiològica en qualificar-se com a procediment ràpid.

**Paraules clau:** Urani, Plutoni, Americi, Aigües, Emergències, Microprecipitació.

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.



## **ABSTRACT**

This project is intended to cover both experimental and theoretical work carried out during the study of the "Development of a rapid procedure for the sequential determination of uranium, plutonium and americium in water samples". A deep bibliographic search was carried out to determine the stages of the procedure to be used during the months of experimental work. The procedure is based on a pre-treatment of the water sample for conditioning and the concentration of the relevant elements. Subsequently, a chemical separation of uranium, plutonium and americium was conducted using two chromatographic extraction resins. Once the elements have been separated into fractions, the measurement source is prepared. At this stage, the electrodeposition technique was compared with micro-precipitation, which was tuned to reduce analysis time. Ultimately, alpha spectrometry is used to measure actinides. The procedure developed takes approximately 7 hours. In addition, its validity and precision have been experimentally demonstrated through the analysis of different samples of drinking water and inter-comparison. As a result, it is confirmed that it can be implemented in the Environmental Radioactivity Laboratory of the Polytechnic University of Valencia (UPV) and used in radiological emergency situations as it is qualified as a rapid procedure.

**Keywords:** Uranium, Plutonium, Americium, Water, Emergency, Micro-precipitation.

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.

# ÍNDICE

## ÍNDICE GENERAL

- Memoria
- Presupuesto
- Anexos

## ÍNDICE DE LA MEMORIA

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN .....	17
1.1. OBJETIVO .....	17
1.2. MOTIVACIÓN Y JUSTIFICACIÓN .....	17
1.3. ANTECEDENTES .....	18
1.3.1. RADIATIVIDAD .....	18
1.3.2. ACTÍNIDOS .....	21
1.3.3. PROCEDIMIENTO RADIOQUÍMICO .....	23
1.4. NORMATIVA .....	32
CAPÍTULO 2: TRABAJO EXPERIMENTAL .....	35
2.1. PRETRATAMIENTO DE MUESTRAS .....	35
2.1.1. PRECIPITACIÓN CON HIERRO .....	35
2.2. SEPARACIÓN QUÍMICA .....	37
2.2.1. SELECCIÓN DE LA RESINA .....	37
2.2.2. PROCEDIMIENTO .....	41
2.3. PREPARACIÓN DE LA FUENTE .....	43
2.3.1. ELECTRODEPOSICIÓN .....	43
2.3.2. MICROPRECIPITACIÓN .....	45
2.4. ESPECTROMETRÍA ALFA .....	47
CAPÍTULO 3: DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	53
3.1. EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO QUÍMICO .....	53
3.2. ACTIVIDAD .....	56
3.3. VALIDACIÓN DEL MÉTODO .....	58
3.4. RESOLUCIÓN .....	62
3.5. ANÁLISIS DE TIEMPOS DE DETERMINACIÓN .....	65

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES .....	67
CAPÍTULO 5: BIBLIOGRAFÍA .....	69

### **ÍNDICE DEL PRESUPUESTO**

1. INTRODUCCIÓN AL PRESUPUESTO .....	73
2. PRESUPUESTOS PARCIALES .....	73
2.1. PERSONAL .....	73
2.2. EQUIPAMIENTO .....	74
2.3. FUNGIBLES.....	74
2.3.1. REACTIVOS .....	74
2.3.2. TRAZADORES.....	75
2.3.3. MATERIAL FUNGIBLE.....	76
2.3.1. OTROS MATERIALES .....	76
3. PRESUPUESTO TOTAL.....	77

### **ÍNDICE DE LOS ANEXOS**

ANEXO I: ESPECTROS .....	81
ANEXO II: TABLAS DE RESULTADOS .....	83

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características de los isótopos principales del U, Pu y Am. ....	22
Tabla 2. Pretratamientos típicos. ....	25
Tabla 3. Tipos de separaciones químicas. ....	26
Tabla 4. Datos para la realización de la microprecipitación. ....	28
Tabla 5. Preparación de las muestras para microprecipitación [24]. ....	28
Tabla 6. Preparación del filtro para la microprecipitación. ....	29
Tabla 7. Tolerancias máximas de contaminación radiactiva de los alimentos [29]. ....	32
Tabla 8. Valores de referencia según el RD 314/2016. [31]. ....	33
Tabla 9. Incertidumbres según la pipeta empleada. ....	49
Tabla 10. Rendimientos químicos del U, Pu y Am en muestras de agua potable mediante la electrodeposición. ....	53
Tabla 11. Rendimientos de deposición de los trazadores de U, Pu y Am para la puesta a punto de la microprecipitación. ....	54
Tabla 12. Rendimientos químicos del U, Pu y Am para muestras de agua potable e intercomparación empleando el procedimiento completo de microprecipitación. ....	55
Tabla 13. Rendimiento químico del uranio en la regeneración de la UTEVA y la DGA. ....	55
Tabla 14. Actividad del U-238 y U-234 en muestras de agua potable. ....	56
Tabla 15. Actividad de los isótopos de U, Pu y Am en la muestra de agua MAPEP-01-W9. ....	59
Tabla 16. Resolución del U, Pu y Am empleando la electrodeposición como preparación de la fuente. ....	62
Tabla 17. Resolución del U, Pu y Am empleando la microprecipitación como preparación de la fuente. ....	63
Tabla 18. Presupuesto parcial del personal. ....	73
Tabla 19. Presupuesto parcial del equipamiento. ....	74
Tabla 20. Coste de los reactivos empleados. ....	75
Tabla 21. Coste de los trazadores. ....	75
Tabla 22. Coste del material fungible. ....	76
Tabla 23. Coste del resto de material de laboratorio. ....	76
Tabla 24. Presupuesto parcial de los fungibles. ....	77
Tabla 25. Presupuesto total. ....	77
Tabla 26. Cálculo completo del RQ del trazador de U en los diferentes ensayos. ....	83
Tabla 27. Continuación cálculo completo del RQ del trazador de U en los diferentes ensayos. ....	84
Tabla 28. Cálculo completo del RQ del trazador de Pu en los diferentes ensayos. ....	85

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.

Tabla 29. Cálculo completo del RQ del trazador de Am en los diferentes ensayos.....	86
Tabla 30. Continuación cálculo completo del RQ del trazador de Am en los diferentes ensayos. .....	87
Tabla 31. Cálculo completo de la actividad de $^{238}\text{U}$ en muestras de agua potable.....	88
Tabla 32. Cálculo completo de la actividad de $^{234}\text{U}$ en muestras de agua potable.....	89
Tabla 33. Cálculo completo de la actividad del $^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}$ en la muestra de intercomparación.	90
Tabla 34. Cálculo completo de la actividad del $^{239/240}\text{Pu}$ en la muestra de intercomparación. ..	91
Tabla 35. Cálculo completo de la actividad del $^{241}\text{Am}$ en la muestra de intercomparación.....	91
Tabla 36. Cálculo completo del RQ del trazador de U en la regeneración de las muestras P5 y P6.....	92
Tabla 37. Cálculo completo de la actividad del $^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}$ en la regeneración de las muestras P5 y P6.....	92

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Capacidad de penetración de las radiaciones. [3].....	18
Figura 2. Proceso de desintegración de una partícula alfa. [4].....	20
Figura 3. Diagrama de bloques del procedimiento radioquímico.....	24
Figura 4. Partes del espectrómetro alfa. [19] .....	30
Figura 5. Espectro de un isótopo de emisión alfa. ....	31
Figura 6. Diagrama de bloques del pretratamiento.....	35
Figura 7. Precipitación de los hidróxidos de hierro.....	37
Figura 8. Filtración del precipitado de hierro.....	37
Figura 9. Grado de retención ( $k'$ ) en función del medio. [33].....	38
Figura 10. Extractante de la resina DGA. [21] .....	39
Figura 11. Valores de $k'$ para Pu, Th, U y Am en la DGA Normal. [21] .....	39
Figura 12. Valores de retención para diferentes elementos en la DGA Normal en $\text{HNO}_3$ . [21] .	40
Figura 13. Procedimiento del proceso de separación química .....	41
Figura 14. Montaje experimental de la UTEVA y DGA en serie. ....	42
Figura 15. Montaje experimental de la UTEVA.....	42
Figura 16. Montaje experimental de la DGA.....	43
Figura 17. Diagrama de bloques de la electrodeposición. ....	44
Figura 18. Equipo de electrodeposición (soporte, celdas y fuente de alimentación).....	45
Figura 19. Procedimiento del proceso de microprecipitación. ....	45
Figura 20. Equipo del proceso de filtración (unidad de filtrado y cámara y bomba de vacío). ..	46
Figura 21. Proceso de desmontaje de la unidad de filtración y pegado del filtro. ....	47
Figura 22. Procedimiento para calcular la resolución.....	51
Figura 23. Espectro de uranio en el ensayo P1. ....	57
Figura 24. Cadena de desintegración del uranio. [36] .....	58
Figura 25. Espectro de uranio en el ensayo MI2.....	60
Figura 26. Espectro de plutonio en el ensayo MI2.....	61
Figura 27. Espectro de americio en el ensayo MI2. ....	61
Figura 28. Pico del trazador de U en la electrodeposición (izquierda) y en la microprecipitación (derecha). ....	64
Figura 29. Pico del trazador de Pu en la electrodeposición (izquierda) y en la microprecipitación (derecha). ....	64

**Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.**

Figura 30. Pico del trazador de Am en la electrodeposición (izquierda) y en la microprecipitación (derecha).....	64
Figura 31. Esquema de las etapas del procedimiento experimental y sus respectivos tiempos.....	66
Figura 32. Espectro regeneración UTEVA muestra P5. ....	81
Figura 33. Espectro regeneración UTEVA muestra P6. ....	81



## ***MEMORIA***

---

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.

## CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

### 1.1. OBJETIVO

El principal objetivo del presente trabajo consiste en la elaboración de un procedimiento experimental con el que se consiga la obtención, secuencialmente, de las actividades de los principales isótopos de uranio ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}$ ), plutonio ( $^{239+240}\text{Pu}$  y  $^{238}\text{Pu}$ ) y americio ( $^{241}\text{Am}$ ) presente en muestras de agua, en este caso, se analizará agua potable. Además, es importante que las diferentes etapas de dicho procedimiento se realicen en el menor tiempo posible, ya que se pretende emplear en caso de que exista una emergencia radiológica, por lo que se van a estudiar y seleccionar aquellas técnicas que optimicen el tiempo de ensayo, para finalmente, validar el procedimiento elegido.

Por otra parte, se pretende ampliar los conocimientos sobre radiactividad, conocer las características de los tres actínidos estudiados (uranio, plutonio y americio), así como los equipos, técnicas y materiales empleados en su medida.

### 1.2. MOTIVACIÓN Y JUSTIFICACIÓN

El estudio se ha llevado a cabo en el Laboratorio de Radiactividad Ambiental (LRA) de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), donde se realizan controles radiológicos, así como análisis de muestras tanto dentro de la UPV como provenientes de organismos públicos y empresas externas. Entre los programas en los que participa el laboratorio destacan la Red de Estaciones de Muestreo (REM) del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), el Control de calidad del Plan de Vigilancia Radiológica Ambiental (P.V.R.A.) de la Central Nuclear de Cofrentes y el Contraste de las balsas de vertidos de la Central Nuclear de Cofrentes. El alcance es muy amplio, pues las matrices analizadas son muy diversas (agua, aire, suelo, alimentos, etc.), por ello constantemente actualizan los procedimientos e investigan nuevos y más eficaces.

El agua es una matriz muy importante, además de por ser una fuente necesaria para la vida de todos los seres vivos, por ser la principal receptora de todos los contaminantes, ya que llegan a ella directa o indirectamente a través de las plantas, el suelo, el aire, etc. Además, existe normativa específica que limita la actividad de dichos radionucleidos en aguas de consumo. De esta forma, se justifica que sea tan importante el control y análisis a este bien natural y escaso.

Por otro lado, y pese a la baja probabilidad de que se produzca una catástrofe radiológica debido a las buenas medidas de seguridad que existen hoy en día, es imprescindible tener los recursos necesarios para afrontarla. Para ello, se investigan procedimientos similares a los empleados normalmente en los análisis de muestras rutinarias, pero que sean más rápidos y permitan reducir el tiempo de determinación. En estos casos es crucial saber lo antes posible cual es el nivel de contaminación, para poder actuar y determinar el impacto que va a producir sobre el medioambiente y la salud y seguridad de las personas. El laboratorio está revisando sus procedimientos para adaptarlos a este tipo de situaciones y desarrollando otros nuevos dentro del “Convenio de colaboración entre la Agencia Valenciana de Seguridad y Respuesta a Emergencias y la Universitat Politècnica de València para el Desarrollo del Plan de Vigilancia Radiológica en Emergencias”, que comenzó en 2016 y continúa hasta la actualidad. En este

marco se ha llevado a cabo la puesta a punto de un procedimiento rápido para la obtención de uranio, plutonio y americio en muestras de agua de forma secuencial, ya que al obtenerse a la vez, se reduce el tiempo de determinación de los mismos.

### 1.3. ANTECEDENTES

A continuación se explicarán los conceptos básicos sobre radiactividad, las leyes de desintegración radiactiva y los tipos de radiación que pueden existir. Posteriormente se van a comentar los actínidos de interés que se han estudiado para este trabajo (uranio, plutonio y americio), desde su origen hasta los usos más comunes. Para terminar, se mostrarán las diferentes etapas del procedimiento radioquímico encontradas en la literatura.

#### 1.3.1. RADIATIVIDAD

La radiactividad es el fenómeno producido cuando un cuerpo se desintegra emitiendo por ende radiaciones y originando durante el proceso de transición diferentes especies nucleares. Esta propiedad la descubrió accidentalmente Henry Becquerel en 1896, que junto con el descubrimiento de Röntgen de los Rayos X hacía tan solo un año, inició la investigación de las estructuras nucleares.

Se puede diferenciar entre nucleidos estables e inestables. Antes de explicar cada tipo, se define nucleido como nombre asociado a los átomos cuyo número atómico ( $Z$ ) y másico ( $A$ ) es el mismo. [1] Los nucleidos estables a no ser que sufran alguna acción que provenga del exterior, no se producen transformaciones nucleares en ellos, mientras que los núcleos inestables o radionucleidos sufren transformaciones espontáneas a lo largo del tiempo originando diferentes nucleidos. Además, se pueden distinguir entre núcleos de origen natural que son los que existen en la naturaleza desde que se formó La Tierra y los de origen artificial, generados de forma antropogénica a partir de pruebas experimentales.

Se puede distinguir según su penetrabilidad, tres tipos de radiación: alfa, beta y gamma. Como se puede comprobar en la Figura 1, la radiación  $\alpha$  posee carga positiva y las partículas no pueden cruzar a través de una hoja de papel; la radiación  $\beta$  está formada por cargas negativas y las partículas no pueden atravesar una lámina fina de aluminio; por último, la radiación  $\gamma$  no posee carga y para que se absorba es necesario un espesor considerable de plomo u hormigón. [2] Se explicarán con más detalle en el apartado 1.3.1.2. *Tipos de Radiación*.

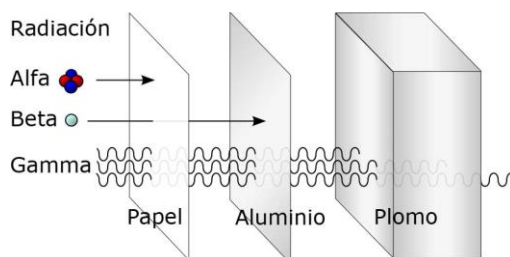


Figura 1. Capacidad de penetración de las radiaciones. [3]

### 1.3.1.1. LEY DE DESINTEGRACIÓN RADIATIVA

Como se ha explicado en el apartado anterior, los radionucleidos se transforman espontáneamente y dan lugar a otros nucleidos distintos. Este proceso en el que los núcleos se desintegran según sus propiedades ocurre siguiendo la ley de desintegración radiactiva que se enuncia del siguiente modo:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda \cdot N \quad (1)$$

donde  $dN$  es la desintegración de los átomos en el intervalo de tiempo  $dt$ ,  $N$  los núcleos que existen y  $\lambda$  es la constante de desintegración, que es particular de cada radionucleido.

Si se integra la expresión (1) se obtiene la ley de decrecimiento exponencial:

$$N(t) = N_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t) \quad (2)$$

donde  $N_0$  se define como los núcleos que existen en el momento de tiempo inicial  $t=0$ .

Por otra parte, la Actividad de una muestra ( $A$ ) se define como las transformaciones que sufren los núcleos por unidad de tiempo. El bequerelio o bequerel (Bq) se corresponde con una desintegración por segundo y en el Sistema Internacional es la unidad en la que se mide. Antes de medirse en bequerel, la Actividad se medía en curie (Ci), en la actualidad todavía se emplea esta unidad de medida en Estados Unidos. La equivalencia entre Bq y Ci es:  $1 \text{ Ci} = 3.7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$ . Hay que tener en cuenta que los núcleos que existen en una muestra radiactiva en cada instante son proporcionales a la actividad. Por eso, la expresión de actividad sería:

$$A = \frac{dN}{dt} = -\lambda \cdot N \quad (3)$$

Esta expresión se puede representar en forma exponencial como la ecuación (2):

$$A(t) = A_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t) \quad (4)$$

donde  $A_0$  es la actividad que existen en el momento de tiempo inicial  $t=0$ , y  $\exp(-\lambda \cdot t)$ , se suele denominar con el término inglés "Decay".

Por último se explica el concepto de periodo de semidesintegración ( $T_{1/2}$ ) como el periodo de tiempo que ha de pasar para que el valor de la Actividad inicial de la muestra sea la mitad. Aplicando logaritmos neperianos a la ecuación (4) y sabiendo que  $A = A_0/2$  [2], se obtiene la siguiente relación:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (5)$$

### 1.3.1.2. TIPOS DE RADIACIÓN

Los núcleos inestables sufren transformaciones espontáneas emitiendo partículas con diferente capacidad de penetración, la radiación emitida puede ser alfa, beta o gamma. A continuación se van a comentar los tres tipos de radiación, proporcionando mayor importancia al tipo alfa, debido a que ha sido la estudiada para el desarrollo del trabajo.

## DESINTEGRACIÓN ALFA

El núcleo de las partículas alfa ( $\alpha$ ) está formado por dos protones y dos neutrones, por lo que Rutherford demostró que la desintegración de estas partículas se basaba en la emisión de un átomo de Helio (Figura 2). Se originan de la desintegración de isótopos radiactivos pesados ( $A > 140$ ) como el uranio, radio, torio, etc., por lo que aunque poseen mucha energía, al ser tan pesados, la capacidad de penetración es pequeña. Su energía se pierde en distancias cortas no pudiendo separarse demasiado del átomo.

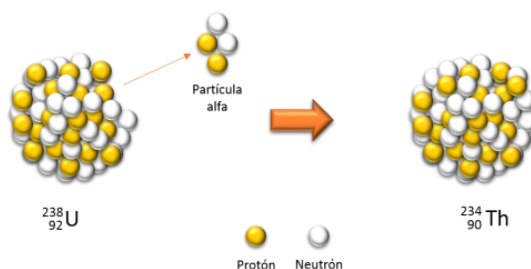


Figura 2. Proceso de desintegración de una partícula alfa. [4]

La desintegración de una partícula  $\alpha$  se puede expresar de forma esquemática mediante la siguiente expresión:



donde  $A$  representa el número másico,  $Z$  el número atómico,  $X$  el núcleo emisor e  $Y$  el núcleo residual.

La energía de desintegración ( $E_\alpha$ ) se corresponde con el decremento másico que tiene lugar en el proceso, siendo la ecuación:

$$E_\alpha = (M_X - M_Y - m_\alpha) \cdot c^2 \quad (7)$$

donde  $M_X$  es la masa atómica del nucleido emisor,  $M_Y$  es la del nucleido residual,  $m_\alpha$  la masa de la partícula alfa y  $c$  es la velocidad de la luz. Esta energía solo posee valores positivos para radioisótopos pesados, ya que para nucleidos ligeros, el valor es negativo y no se produce desintegración  $\alpha$ . [2]

En cuanto al efecto de las partículas sobre la salud de las personas, no es preocupante la exposición al cuerpo ya que no son capaces de atravesar la capa externa de la piel. Sin embargo, una vez dentro del cuerpo pueden ser muy peligrosas. Hay que evitar la inhalación, ingestión o la incorporación de emisores alfa a través de una herida porque podrían dañar tejido vivo. [5]

## DESINTEGRACIÓN BETA

La radiación beta ( $\beta$ ) se basa en la emisión de un electrón, que puede ser positivo o negativo, desde el núcleo del átomo durante el proceso de desintegración radiactiva. Las partículas  $\beta$  provienen de átomos inestables como el tritio (hidrógeno 3), debido al exceso o defecto de

neutrones en comparación al que tienen los núcleos estables. Su energía no se deposita tan fácilmente como la de las alfa, pudiendo alcanzar mayores distancias.

La desintegración  $\beta$  en la que se emite un electrón ( $e^-$ ) y un antineutrino ( $\nu^*$ ) se denomina beta negativa ( $\beta^-$ ) y se representa así:



Y la desintegración en la que se emite un positrón ( $e^+$ ) y un neutrino ( $\nu$ ) se denomina beta positiva ( $\beta^+$ ) y se expresa del siguiente modo:



En cuanto al efecto que producen sobre la salud de las personas, cabe destacar que estas poseen mayor capacidad de penetración que las alfa, y por tanto, mayor riesgo de exposición. Sin embargo, son menos peligrosas en cuanto al daño producido al tejido vivo y el ADN, debido a que la ionización no se produce en distancias tan cortas y por tanto, no libera toda su energía sobre unas pocas células como lo hacen las partículas alfa. [2][5]

#### DESINTEGRACIÓN GAMMA

Las partículas gamma ( $\gamma$ ) se emiten en forma de fotones cuando el núcleo queda excitado después de una transformación nuclear para eliminar esa excitación. Suelen acompañar a partículas alfa o beta durante la desintegración. Se asemejan a la luz visible aunque los rayos  $\gamma$  poseen una gran cantidad de energía. La desintegración  $\gamma$  se esquematiza de la siguiente forma:



Respecto a los efectos sobre la salud, estos rayos son muy peligrosos para todo el cuerpo, ya que penetran con facilidad tanto la ropa como la piel, pudiendo atravesar todo el cuerpo dañando tejidos y el ADN. Para detenerlos sería necesario, como se ha comentado anteriormente, un espesor considerable de plomo u hormigón. [2][5]

#### 1.3.2. ACTÍNIDOS

El uranio (U), plutonio (Pu) y americio (Am) son los elementos radiactivos que se van a determinar mediante un procedimiento secuencial aplicado a muestras de agua, como se explicará más adelante. Para ello, primero hay que realizar un estudio bibliográfico con la finalidad de conocer las características principales de estos elementos, así como las razones que dan lugar a este estudio, debido al aumento de ellos en la naturaleza desde mitad del siglo XX por su uso principalmente en la industria nuclear.

Todos ellos pertenecen al grupo de los actínidos, quince elementos que se sitúan uno tras otro en la tabla periódica desde el actinio (Ac) cuyo número atómico es 89 hasta el laurencio (Lw) de número atómico 103. La característica principal de este grupo metálico es su inestabilidad, por lo que son radiactivos y la mayoría son emisores de partículas  $\alpha$ . Esta característica produce que solo unos pocos permanezcan de forma natural en la naturaleza por tener largos

periodos de semidesintegración. Otros, ya han desaparecido de la naturaleza o se han originado artificialmente. [6]

El uranio se descubrió en forma de óxido en 1789 gracias a M. H. Klaproth. Se origina a partir de procesos naturales como las explosiones estelares y se encuentra en pequeñas concentraciones en el agua, suelo y rocas, principalmente. Al ser un material muy reactivo está presente en compuestos minerales y no como forma elemental, por lo que en contacto con el agua estos compuestos se disuelven produciendo una dispersión del uranio por la naturaleza. [7]

Todos sus isótopos son radiactivos, pero hay que destacar tres de ellos ya que son los que forman parte de la mezcla natural del uranio. Estos son el  $^{238}\text{U}$  que forma el 99,27% de la mezcla, el  $^{235}\text{U}$  se encuentra en un 0,72% y el  $^{234}\text{U}$  en 0,006%. [8] Hay que destacar el largo periodo de semidesintegración de estos isótopos, que han sido eficaces para conocer la edad en la que se formó la Tierra y que todos ellos son emisores de partículas  $\alpha$  como se muestra en la Tabla 1. [9]

**Tabla 1. Características de los isótopos principales del U, Pu y Am.**

	Isótopos	$T_{1/2}$ (años)	Energía de emisión $\alpha$ (MeV)
U	$^{234}\text{U}$	2,45E+05	4,77 (72,5%), 4,72 (27,5%)
	$^{235}\text{U}$	7,04E+08	4,39 (55%), 4,36 (11%)
	$^{238}\text{U}$	4,47E+09	4,19 (77%), 4,14 (23%)
Pu	$^{238}\text{Pu}$	8,77E+01	5,49 (71,6%), 5,45 (28,3%)
	$^{239}\text{Pu}$	2,41E+04	5,15 (73,2%), 5,14 (15,1%)
	$^{240}\text{Pu}$	6,56E+03	5,16 (73,5%), 5,12 (26,4%)
Am	$^{241}\text{Am}$	4,33E+02	5,48 (85,2%), 5,44 (12,8%)

El principal uso del uranio es como combustible en los reactores nucleares. El  $^{235}\text{U}$  posee una alta probabilidad para ser fisionado durante el bombardeo con neutrones en comparación con el  $^{238}\text{U}$ , produciendo una reacción en cadena con gran producción de calor. Además el uranio se emplea en armas nucleares, blindaje de tanques, etc.

Por otro lado, las personas están en contacto constantemente con pequeñas cantidades de uranio al estar presente de manera natural en la comida, agua y medioambiente en general. Sin embargo, hay personas que por razones geográficas, de trabajo o de exposición tras un accidente nuclear, las radiaciones recibidas son elevadas. La prolongación de estas radiaciones puede afectar a ciertos órganos del cuerpo produciendo enfermedades. [7]

En cuanto al plutonio, fue producido por primera vez gracias a la investigación que realizaban unos científicos estadounidenses en la Universidad de California (1941), en la cual se bombardeó en un ciclotrón, isótopos de  $^{238}\text{U}$  con deuterio obteniendo así  $^{238}\text{Pu}$ . Todos sus isótopos se han originado de manera artificial aunque puede haber trazas en minerales que contengan un gran porcentaje de uranio [10]. Los accidentes en los reactores nucleares como Chernóbil, los efluentes en plantas de reprocesado de combustible nuclear y las armas atómicas han sido las principales vías de entrada al medio ambiente de este radionucleido.



Todos los isótopos de este radionucleido también son radiactivos. Los que pueden encontrarse en la naturaleza han sido estudiados para la realización del trabajo y son los expuestos en la Tabla 1 ( $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{238}\text{Pu}$ ). Se puede observar que las energías de sus emisiones alfa son elevadas en comparación a los isótopos de uranio estudiados y aunque el periodo de semidesintegración no es tan elevado como el del uranio, siguen siendo valores muy grandes.

El  $^{238}\text{Pu}$  se emplea para generar energía térmica debido a que la radiación emitida produce gran cantidad de calor. Por otra parte, el isótopo de  $^{239}\text{Pu}$  se utiliza como combustible para producir radioisótopos en las plantas nucleares y en la construcción de armas atómicas, a causa de que este isótopo es de los pocos fisionables. [11]

Como la mayoría de sus emisiones son partículas alfa que no son capaces de atravesar la piel, puede parecer inocuo, pero en realidad se caracteriza por ser muy radiotóxico. Esto se debe a la facilidad para absorberse y acumularse en la médula ósea, además de irradiar internamente los órganos en caso de ingerirse o inhalarse. [11]

El americio es el último actínido que se va a analizar en el trabajo y sus isótopos también son de origen artificial. El  $^{241}\text{Am}$  se sintetizó por primera vez en 1944 por Glenn T. Seaborg y su equipo en la Universidad de Chicago, al bombardear  $^{239}\text{Pu}$  con neutrones en un reactor nuclear. Está presente en la naturaleza debido a los accidentes nucleares, la liberación durante su fabricación y debido a las pruebas nucleares y al uso de armas nucleares. En este último caso, el americio se dispersó por el aire y sedimentó en diferentes partes de todo el mundo acumulándose en el suelo y en el agua.

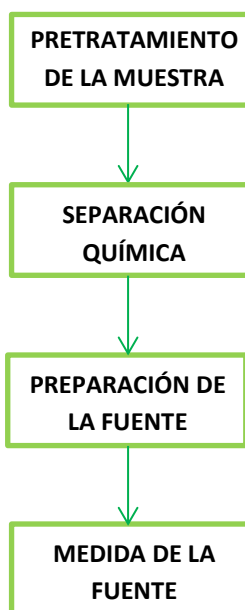
El isótopo más importante es el  $^{241}\text{Am}$  ya que se produce en el combustible nuclear facilitando su disponibilidad. Su vida media es aproximadamente de 433 años y junto con el  $^{243}\text{Am}$ , son los isótopos más destacables de este radionucleido. Se emplea en la industria para medir densidades de fluidos, espesores, el combustible en los aviones, en equipos de medición de distancias e incluso en detectores de humo. Estos últimos funcionan gracias a las partículas alfa que emite al desintegrarse, cuya energía puede verse en la Tabla 1.

Las personas pueden estar en contacto con el americio a través de la piel, de los alimentos o por el aire mediante la respiración. Lo más perjudicial es el efecto que produce exponerse a las radiaciones que emite cuando se absorbe, debido a su acumulación en los huesos durante periodos de tiempo elevado y a la alteración del material genético que puede llegar a darse [12].

### 1.3.3. PROCEDIMIENTO RADIOQUÍMICO

Para la determinación de los actínidos mencionados en el apartado anterior es necesario llevar a cabo un procedimiento radioquímico en el que se separen cada uno de los elementos de interés del resto de interferentes de la matriz. Dicho procedimiento consta en general de las siguientes etapas tal y como se muestra en la Figura 3: pretratamiento de la muestra, separación química, preparación y medida de la fuente. Hay que tener en cuenta que el procedimiento se va a aplicar a muestras de agua, y para ello se han estudiado las diferentes

alternativas obtenidas en la bibliografía dependiendo de los reactivos, técnicas o equipos elegidos, como se explicará a continuación.



**Figura 3. Diagrama de bloques del procedimiento radioquímico.**

#### ***1.3.3.1. Pretratamiento***

Con el pretratamiento de la muestra se pretende acondicionar el agua que se va a analizar y preconcentrar los elementos de interés para que la obtención de los actínidos sea lo más eficiente posible. Esta agua puede ser de cualquier tipo: de río, potable, subterránea e incluso residual. Se ha realizado un estudio bibliográfico de los procedimientos de pretratamiento de los actínidos en agua para comprobar las diferentes opciones, con el fin de elegir el que más se adecúe al trabajo experimental que se va a realizar. A continuación, se muestra un resumen de ello (Tabla 2).

**Tabla 2. Pretratamientos típicos.**

Ref.	Matriz	Volumen (mL)	Acidificar	Preconcentración	Centrifugar/ Filtrar
[13]	Agua de río	10	HNO <sub>3</sub>	No	No
[14]	Agua	1000 - 4000	HNO <sub>3</sub>	<b>Precip. hidróxidos Fe</b> (Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + 6 M NH <sub>4</sub> OH)	Filtrar o centrifugar
[15]	Agua potable	250 - 500	HNO <sub>3</sub>	<b>Digestión</b> (HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <b>Precip. hidróxidos Fe</b> (FeCl <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> OH)	Centrifugar
[16]	Agua residual	100	-	<b>Digestión</b> (HNO <sub>3</sub> , HCl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <b>Precip. hidróxidos Fe</b> (Fe(III) + NH <sub>4</sub> OH)	Filtrar
[17]	Agua	400	-	<b>Precip. fosfato de Ca</b> (Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + NH <sub>4</sub> OH)	Centrifugar
[18]	Agua de río Agua potable	1000	HNO <sub>3</sub>	<b>Precip. fosfato de Ca</b> (Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + BaCl <sub>2</sub> + NH <sub>4</sub> OH)	Centrifugar
	A. subterránea	200			

Según la literatura, no hay una cantidad establecida de volumen a analizar, ya que pueden variar desde 10 mL hasta 4 L dependiendo del límite de detección que se quiera alcanzar. Además, se observa que la mayoría de autores acidifica el agua con ácido nítrico antes de tratarla. Para realizar la separación química, que es el siguiente paso, el volumen ha de ser pequeño, entre 25 y 30 mL como máximo. Por esta razón, en procedimientos donde se analizan muestras con un volumen de 10 mL, no es necesario llevar a cabo la preconcentración de dicha muestra [13]. Sin embargo, para volúmenes grandes la precipitación de los actínidos puede realizarse de diferentes formas:

- 1) Añadir Fe (III) y precipitar con NH<sub>4</sub>OH en forma de hidróxidos de hierro debido al aumento de pH.
- 2) Digerir primero la muestra con HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y a continuación precipitar con Fe (III) y NH<sub>4</sub>OH.
- 3) Añadir Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> y producir la precipitación con NH<sub>4</sub>OH en forma de fosfato de calcio.

La última parte del pretratamiento consiste en filtrar o centrifugar la muestra una vez han precipitado los actínidos. En la literatura se ha comprobado que ambas técnicas son válidas, como se observa en la Tabla 2.

### 1.3.3.2. Separación química

El objetivo de esta etapa es separar los elementos de interés una vez se ha preconcentrado la muestra gracias al pretratamiento. De esta forma se asegura una mejor determinación de los actínidos al dejar en disolución otros elementos que podrían impedir su cuantificación. Se van a comentar varias maneras de realizar la separación de actínidos según los diferentes procedimientos de determinación rápidos encontrados en la literatura.

Todos ellos (Tabla 3), se basan en la separación con resinas de extracción cromatográfica, ya que son resinas selectivas que ofrecen buenos rendimientos químicos de separación y permiten la separación secuencial de los actínidos empleando una o más resinas en serie. Además, permiten reducir el tiempo de determinación en comparación con otras técnicas como las resinas de intercambio iónico [19].

**Tabla 3. Tipos de separaciones químicas.**

Referencia	Isótopos	Medio de la muestra	Resinas
[13]	U, Th, Pu, Np, Am, Sr	3 M HNO <sub>3</sub>	TEVA, DGA
[20]	U, Pu	3 M HNO <sub>3</sub>	TEVA, UTEVA
[15]	U, Pu, Am, Po	3 M HNO <sub>3</sub>	TEVA, TRU
[16]	U, Th, Pu, Np, Am, Cm	4 M HCl	DGA
[17]	U, Pu, Am, Sr	3 M HNO <sub>3</sub>	TEVA, TRU, Sr-Resin
[18]	U, Th, Pu, Am, Cm, Sr	3 M HNO <sub>3</sub>	TEVA, TRU, Sr-Resin, DGA

Las resinas de extracción cromatográfica están compuestas por un soporte inerte rodeado de un compuesto que funciona a modo de extractor (ambos forman la fase fija) y la disolución que contiene la muestra a analizar que sería la fase móvil. Normalmente, por afinidad, si se quieren determinar isótopos de plutonio se emplea la resina comercial TEVA; en el caso del uranio la UTEVA; para el estroncio (Sr) la Sr-Resin y en cuanto al americio se solía emplear la TRU pero recientemente se ha comprobado que la DGA ofrece mejores resultados (mayor retención) [21]. Estas resinas pueden ser selectivas para diferentes isótopos en función del medio en el que se encuentren y de esta forma permiten llevar a cabo separaciones secuenciales.

Por otro lado, previo al paso de la muestra por las resinas, en la mayor parte de los procedimientos se suelen añadir reactivos como NaNO<sub>2</sub> o Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> entre otros, para adecuar el estado de oxidación de los radioisótopos y asegurar la separación. Independientemente de los isótopos a determinar, el medio en el cual se va a realizar la separación de estos suele ser ácido nítrico a una concentración 3 M, aunque depende del tipo de resina que se vaya a emplear y el radionucleido o radionucleidos que se pretendan separar. Otros medios que se han encontrado son ácido nítrico 8 M o ácido clorhídrico 4 M.

Según la bibliografía, el tiempo necesario para la etapa de separación, desde que se introduce la muestra en la columna que contiene la resina hasta la obtención por separado de los actínidos, es entre 3 y 6 horas [13][17][18].

### *1.3.3.3. Preparación de la fuente*

Una vez separadas las fracciones, para poder cuantificar la actividad de cada uno de los isótopos separados, han de obtenerse las fuentes adecuadas al equipo de medida utilizado. En el caso de la espectrometría alfa estas fuentes tienen que ser sólidas y al tratarse de emisores alfa se deben preparar creando una fina capa que permita a las partículas alfa alcanzar el detector. Los métodos más usados para preparar la fuente son la electrodeposición y la microprecipitación, los cuales se van a explicar a continuación.

#### Electrodeposición

La electrodeposición es uno de los métodos más usados para la preparación de la fuente en métodos rutinarios, aunque no suele usarse en procedimientos rápidos. Sin embargo, es el método empleado habitualmente por el LRA-UPV. Por eso, se va a explicar brevemente en que consiste.

La electrodeposición implantada en el LRA se basa en el artículo publicado por Hallstadius [22], en la que los actínidos se precipitan sobre una plancheta que se encuentra dentro de una celda de plástico al hacer pasar corriente continua en la disolución problema. Esta plancheta suele ser de acero inoxidable y hace la función de cátodo, lugar donde se reduce el agua generando gran cantidad de  $\text{OH}^-$ . De esta forma, los isótopos precipitan en forma de hidróxidos, mientras que el ánodo suele ser una espiral de platino, donde se oxida el agua generando  $\text{O}_2$ .

#### Microprecipitación

En cuanto a la microprecipitación, se trata de un procedimiento de preparación de la fuente más rápido que la electrodeposición. Se ha realizado un estudio bibliográfico para ponerla a punto, ya que este método no estaba desarrollado en el laboratorio (LRA) y así poder determinar la actividad de los isótopos lo antes posible en caso de que existiera una emergencia radiológica.

La microprecipitación consiste en la coprecipitación de los actínidos en un precipitado de tamaño microscópico generalmente en forma de fluoruros de elementos lantánidos ( $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$ ). Por ello, es necesario añadir a la solución unos  $\mu\text{g}$  de portador de La, Ce o Nd, y unos mL de HF [23]. En la Tabla 4 se muestra un resumen de los reactivos, portador y tiempo empleado para que tenga lugar el proceso de microprecipitación de los actínidos realizada por diferentes autores.

**Tabla 4. Datos para la realización de la microprecipitación.**

Ref.	Isótopos	Portador	Disolución a añadir	HF	Tiempo de reposo (min)
[24]	U Pu, Am/Cm, Th, Np	Según Tabla 5	0,5 mL 10% TiCl <sub>3</sub> 0,5 mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Según Tabla 5	15 - 30
[25]	Am Pu	50 - 100 µg Ce	0.2 mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.5 mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1mL al 49%	15 - 20
[26]	Pu Am, Cm	NdF <sub>3</sub> 50 - 70 µg NdF <sub>3</sub>	-	-	-
[27]	U Pu Am	0.2 mL 0.5 mg Nd/mL 0,1 mL 0.5 mg Nd/ml 0.1 mL 0.5 mg Nd/ml	0.5 mL 10% TiCl <sub>3</sub> 0,2 mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -	1 mL a 28 M	30 min

Los radionucleidos con los que más se emplea la microprecipitación según la literatura estudiada son el uranio, plutonio y americio, por lo que en el presente trabajo se decidió poner a punto la técnica para la determinación de dichos radionucleidos. En lo que respecta al portador, de la Tabla 4 se observa que normalmente se emplea cerio o neodimio. Cabe destacar que para el primer autor de la mencionada tabla [24] el portador seleccionado es el cerio, pero la cantidad empleada viene determinada por el tipo de radionucleido a microprecipitar y la disolución (matrix) en el que se encuentra la muestra. Las diferentes alternativas se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5. Preparación de las muestras para microprecipitación [24].**

Analyte	Matrix	Pre-treatment*	Ce (µg)	HF (mL)
Ac	10mL 0.35M HNO <sub>3</sub>	None	100	1.0
Ac	15mL 2M HCl	None	100	1.0
Am/Cm	15mL 4M HCl	Dilute 2x	50	3.0
Am/Cm	15mL 0.25M HCl	None	50	1.0
Am/Cm	20mL 1M HCl	None	50	1.0
Np	10mL 0.1 ammonium bioxalate	None	50	1.0
Np/ Pu	20mL 0.1M HCl-0.05M HF-0.01M TiCl <sub>3</sub>	None	50	1.0
Pu	20mL 0.1M HCl-0.05M HF-0.01M TiCl <sub>3</sub>	None	50	1.0
Pu	10mL 0.1M ammonium bioxalate	None	50	1.0
Pu	25mL 0.05M HNO <sub>3</sub> -0.05M HF-0.02M TiCl <sub>3</sub>	None	50	1.0
Th	15mL 9M HCl	Dilute to 40mL	40	3.0
U	15mL 1M HCl	None	100	1.0
U	10mL 0.1M ammonium bioxalate	None	100	1.0
Y	15mL 8M HNO <sub>3</sub>	Dilute 2x	100	3.0

En relación a la disolución a añadir en la muestra según la Tabla 4, se observa que se añade cloruro de titanio (III) a la disolución que contiene los isótopos de uranio para reducir el  $U^{6+}$  a  $U^{4+}$  y facilitar la microprecipitación. Sin embargo, para el resto de disoluciones de otros isótopos, se suele adicionar peróxido de hidrógeno como agente oxidante para mantener el uranio en  $U^{6+}$  y evitar que éste precipite en caso de existir trazas.

El ácido fluorhídrico es el elegido por todos los autores estudiados (Tabla 4 y Tabla 5) para coprecipitar el portador y los actínidos en forma de fluoruros.

Por último, se debe dejar en reposo la disolución para que todos los isótopos presentes microprecipiten correctamente en un tiempo entre 15 y 30 minutos.

Paralelamente se ha de acondicionar el filtro por el cual se filtrará y se recogerá el precipitado una vez pasado el tiempo de reposo. En la Tabla 6 se muestra la información recogida para los diferentes procedimientos de microprecipitación encontrados en la literatura.

**Tabla 6. Preparación del filtro para la microprecipitación.**

Ref.	Preparación del filtro	Limpiezas
[24]	3-5 mL 80% etanol + 2-5 mL agua DI	<b>Tubo:</b> 5 mL agua DI ; <b>Filtro:</b> 3-5 mL agua DI ; <b>Filtro:</b> 2-3 mL etanol
[25]	3 mL 80% etanol + 3 mL agua DI	<b>Tubo:</b> 5 mL agua DI ; <b>Filtro:</b> 3 mL agua DI ; <b>Filtro:</b> 1-2 mL etanol 100%
[27]	-	<b>Tubo:</b> 5 mL agua DI ; <b>Filtro:</b> 5 mL etanol 80%

Se puede concluir que las disoluciones principales son etanol y agua desionizada (DI). Antes de filtrar el precipitado se suele acondicionar el filtro con etanol al 80% y agua desionizada, mientras que una vez se ha filtrado la disolución problema, se limpia el tubo que contenía esta disolución y el embudo de filtración con agua por si ha quedado algún resto de precipitado y finalmente se añade etanol 100% para facilitar el secado del filtro.

#### **1.3.3.4. Medida de la fuente**

El último paso del procedimiento es la medida de la actividad de los isótopos una vez se han preparado y obtenido en estado sólido.

Entre los procedimientos encontrados en la literatura, las técnicas utilizadas para la medida de los isótopos de uranio, plutonio y americio son la espectrometría alfa [23] y el ICP-MS [28].

La técnica más empleada es la espectrometría alfa, ya que sus isótopos son, en su mayoría, emisores de partículas alfa, como se ha comentado en apartados anteriores. Sin embargo, recientemente el uso de la técnica de ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente), está aumentando debido a que tiene mayor sensibilidad que la

espectrometría alfa pero un alto coste [28]. En este caso, la preparación de la fuente sería lógicamente distinta.

Para este trabajo la medida se llevará a cabo por espectrometría alfa, ya que es el equipo del que dispone el laboratorio. A continuación, se explicará el principio de funcionamiento del espectrómetro, así como sus diferentes partes (Figura 4) y se detallarán las características de los espectros alfa.

La espectrometría alfa es una técnica con la que se puede determinar la actividad de los isótopos gracias a la emisión de partículas alfa que ionizan el medio material y se detectan impulsos de diferente amplitud en función de la energía de la partícula incidente.

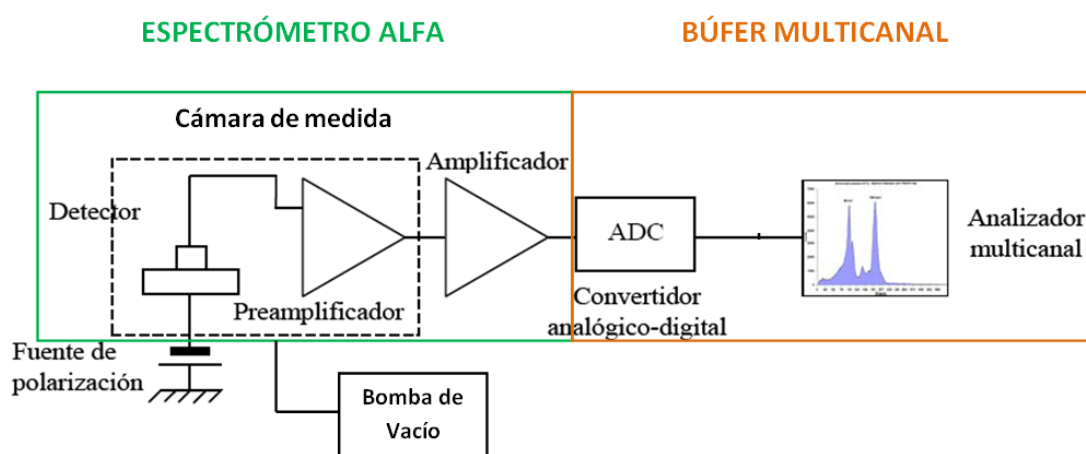


Figura 4. Partes del espectrómetro alfa. [19]

El equipo está formado por una fente de alimentación que le suministra tensión con la finalidad de que el detector este polarizado adecuadamente.

Existen diversos tipos de detectores pero el que se tiene en el espectrómetro alfa del laboratorio es de semiconductor, el típico usado en muestras ambientales. Está formado por un cristal semiconductor cuya unión es del tipo p-n, en la zona p no existen electrones (hueco) mientras en la zona n hay un exceso de ellos. Cuando se genera una diferencia de potencial, los electrones van a los huecos, se anula la carga y se forma una zona en la que no existe carga. Se trata de la zona de detección y en ella la partícula alfa disipa su energía formando un electrón-hueco cuyo impulso eléctrico es igual al voltaje de la energía de la partícula  $\alpha$ . De esta forma, según el impulso el detector puede determinar el número y la energía de las partículas que emite la muestra.

La cámara de medida es el lugar donde están situados el detector y la fuente. Está cerrada herméticamente y trabaja a vacío, para que las partículas alfa conserven su energía hasta ser detectadas, ya que la pierden fácilmente y las moléculas de aire podrían frenarlas. Además, para que no se genere ruido en el detector, ha de permanecer durante su funcionamiento en completa oscuridad.

Cuando el impulso eléctrico llega al detector, este emite una señal con una amplitud demasiado pequeña para que el sistema pueda interpretarlo, por eso se coloca un



preamplificador junto al detector, para adaptar a una forma adecuada la señal emitida por el detector y pueda enviarse al amplificador sin que haya gran distorsión de la señal.

En el amplificador se incrementa la señal que ha recibido del preamplificador hasta un valor entre 0.1 y 10 voltios, para ser enviada y procesada correctamente por el sistema multicanal.

El sistema multicanal está compuesto por un convertidor analógico-digital (ADC), el cual convierte la señal analógica enviada por el amplificador a una señal digital (niveles de energía). Cada nivel de energía corresponde a un valor de voltaje comprendido en un rango de energías determinado. Todos estos valores son recogidos por el analizador multicanal y se distribuyen a las partículas en distintos canales según su energía. La información almacenada se puede analizar mediante un ordenador ya que en él se muestra el espectro de la fuente medida.

Los espectros son histogramas donde se representan las cuentas o partículas emitidas por la fuente frente a una serie de canales (1 - 2048). Dichos canales se corresponden con diferentes energías y para determinar la correspondencia canal-energía el detector ha de ser calibrado previamente. En el espectro de cada radionucleido aparece al menos un pico que presenta un valor máximo que se corresponde con la energía que ha emitido la partícula. Esta energía máxima está asociada a la energía característica de cada isótopo, por eso a los emisores alfa se les denomina monoenergéticos. Además del valor máximo, cada isótopo tiene un rango de energías probables que pueden emitir, es por eso se asemejan a una curva gaussiana con cola hacia la izquierda (Figura 5). Esta prolongación hacia la izquierda es causada por la pérdida de energía de algunas partículas antes de ser detectadas, a raíz de la interacción con los componentes del espectrómetro.

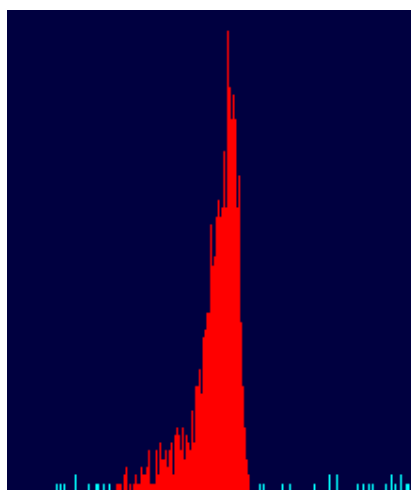


Figura 5. Espectro de un isótopo de emisión alfa.

#### 1.4. NORMATIVA

El Consejo de Seguridad Nuclear es el organismo competente en España en cuanto a seguridad nuclear y protección radiológica. El objetivo del CSN es proteger de los efectos perjudiciales que pueden causar las radiaciones a los trabajadores, población y medio ambiente para que las instalaciones nucleares y radiactivas sean seguras. Además, propone reglamentación y normativa relativa a la seguridad nuclear y protección radiológica y establece medidas preventivas y correctoras para hacer frente a emergencias radiológicas.

Por un lado, existe normativa y guías de seguridad específicas en caso de emergencias. En concreto, el “REGLAMENTO (Euratom) 2016/52 del Consejo establece tolerancias máximas de contaminación radiactiva de los alimentos y los piensos tras un accidente nuclear o cualquier otro caso de emergencia radiológica” [29]. Las tolerancias máximas de aplicación a los alimentos no serán superiores a las mostradas en la Tabla 7.

**Tabla 7. Tolerancias máximas de contaminación radiactiva de los alimentos [29].**

Grupo de isótopos/grupo de alimentos	Alimentos (Bq/kg) <sup>(1)</sup>			
	Alimentos para lactantes <sup>(2)</sup>	Productos lácteos <sup>(3)</sup>	Otros alimentos excepto alimentos secundarios <sup>(4)</sup>	Alimentos líquidos <sup>(5)</sup>
Suma de isótopos de estroncio, en particular el Sr-90	75	125	750	125
Suma de isótopos de yodo, en particular el I-131	150	500	2 000	500
Suma de isótopos de plutonio y elementos transplutónicos emisores de radiación alfa, en particular el Pu-239 y el Am-241	1	20	80	20
Suma de todos los demás nucleidos cuyo período de semidesintegración sea superior a 10 días, en particular el Cs-134 y el Cs-137 <sup>(6)</sup>	400	1 000	1 250	1 000

<sup>(1)</sup> La tolerancia aplicable a los productos concentrados o desecados se calcula sobre la base del producto reconstituido y listo para el consumo. Los Estados miembros podrán formular recomendaciones relativas a las condiciones de dilución, con el fin de garantizar el cumplimiento de las tolerancias máximas determinadas por el presente Reglamento.

<sup>(2)</sup> Se entiende por «alimentos para lactantes» los alimentos destinados a la alimentación de niños durante los primeros doce meses de edad que satisfagan por sí mismos las necesidades alimenticias de esta categoría de personas y se presenten para su venta al por menor en envases claramente identificados y etiquetados como tales.

<sup>(3)</sup> Se entiende por «productos lácteos» los productos de los siguientes códigos NC, incluidas, cuando proceda, las posibles adaptaciones que se introduzcan ulteriormente: 0401 y 0402 (salvo 0402 29 11).

<sup>(4)</sup> Los alimentos secundarios y las tolerancias correspondientes que deberán aplicarse a estos se establecen en el anexo II.

<sup>(5)</sup> Se entiende por «alimentos líquidos» los alimentos de la partida 2009 y del capítulo 22 de la nomenclatura combinada. Los valores se calculan teniendo en cuenta el consumo de agua corriente y podrían aplicarse los mismos valores a los suministros de agua potable, a discreción de las autoridades competentes de los Estados miembros.

<sup>(6)</sup> El carbono-14, el tritio y el potasio-40 no se incluyen en este grupo.

En particular, para las aguas potables (alimentos líquidos) se establece un valor máximo de 20 Bq/kg referido a isótopos de plutonio y elementos transplutónicos emisores de partículas  $\alpha$ , sobretodo  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{241}\text{Am}$ .

Además, existen guías de seguridad para emergencias radiológicas como la de la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (EPA) [30].

Por otro lado, en situaciones normales existe normativa española que establece los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano [31]. El Real Decreto 314/2016 expone

que si se supera el valor de 0,1 Bq/L para la actividad alfa total y/o el valor de 1 Bq/L para la actividad beta total, se procederá al análisis de isótopos específicos emisores alfa y beta naturales. Si la actividad alfa y beta registrada por los isótopos naturales no justifica los valores de la actividad alfa y beta total de la muestra, es necesario determinar los isótopos artificiales. En la Tabla 8 se muestran los valores de concentraciones derivadas que no pueden superarse en las aguas de consumo, así como el límite de detección del procedimiento. Pese a que estos valores están definidos en el RD 314/2016 [31] para más radionucleidos que los indicados en dicha tabla, se han elegido aquellos que son objeto de estudio para este trabajo.

**Tabla 8. Valores de referencia según el RD 314/2016. [31]**

Origen	Isótopos	Concentración derivada (Bq/L)	Límite de detección (Bq/L)
Natural	$^{234}\text{U}$	2,8	0,02
	$^{238}\text{U}$	3,0	0,02
Artificial	$^{239,240}\text{Pu}$	0,6	0,04
	$^{241}\text{Am}$	0,7	0,06

Como se observa, estos valores de concentración son, lógicamente, mucho más restrictivos que los valores propuestos en situaciones de emergencia por tratarse en esos casos de ocasiones excepcionales.

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.

## CAPÍTULO 2: TRABAJO EXPERIMENTAL

En este capítulo se van a explicar los métodos seleccionados y puestos a punto en el laboratorio para las diferentes etapas del procedimiento de determinación de la actividad de uranio, plutonio y americio presentes en muestras de agua.

### 2.1. PRETRATAMIENTO DE MUESTRAS

El laboratorio seleccionó entre los métodos estudiados en la literatura, la precipitación de los actínidos con hidróxidos de hierro como la técnica más óptima para la separación de plutonio en aguas. Este procedimiento se llevó a cabo en el proyecto “*Determinación de la actividad de Pu-238 y Pu-239/240 en muestras de agua por espectrometría alfa*” [19] basado en la referencia [14] y se decidió estudiar si para el procedimiento secuencial en el que además de plutonio, se pretende determinar americio y uranio en agua, este procedimiento ofrece también resultados óptimos.

#### 2.1.1. PRECIPITACIÓN CON HIERRO

En el análisis de muestras ambientales se toman elevados volúmenes de agua debido a que la concentración de radionucleidos suele ser pequeña y por tanto la actividad también, lo cual implicaría que el equipo de medida no pudiera detectar la actividad. Para evitarlo, se analiza un volumen elevado de agua y se añade Fe (III) para que los actínidos puedan precipitar en forma de hidróxidos de hierro al ajustar el pH. En la Figura 6 se muestra un diagrama del proceso de preconcentración mediante coprecipitación que se explicará a continuación en detalle.

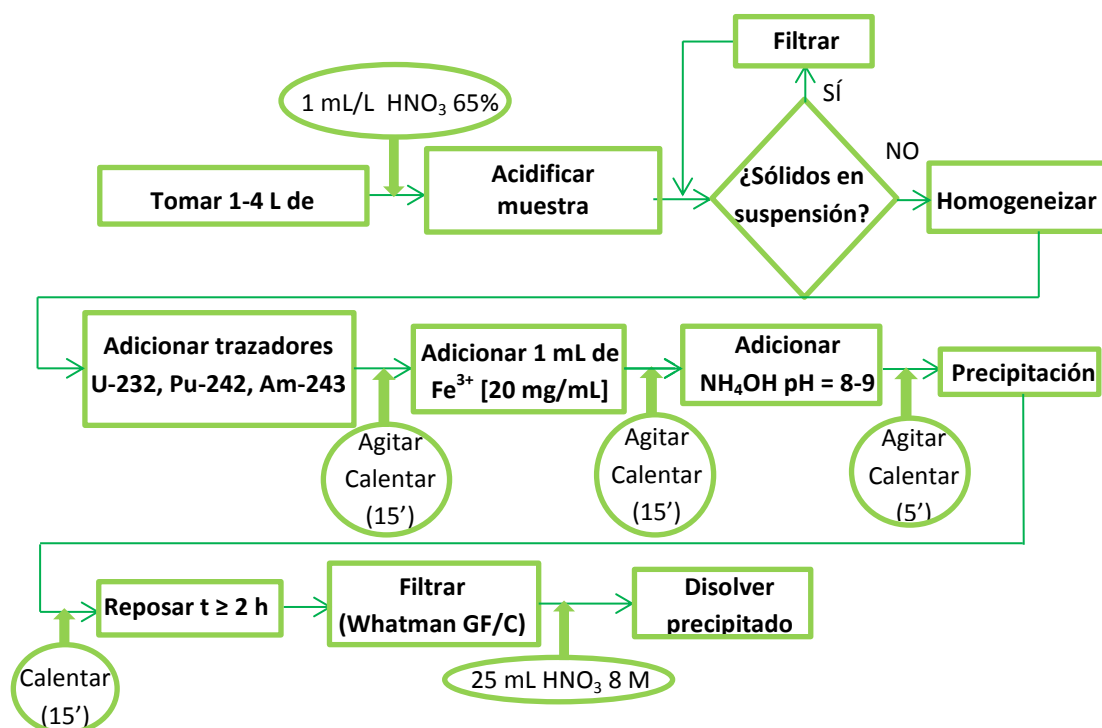


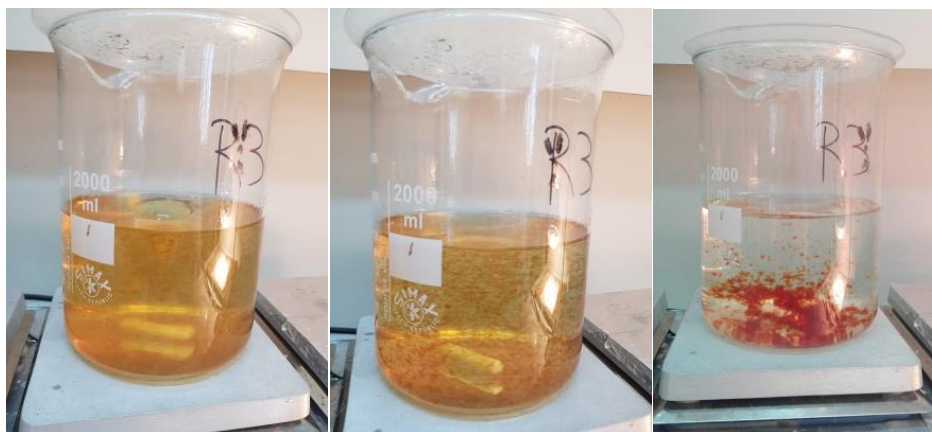
Figura 6. Diagrama de bloques del pretratamiento.

En primer lugar, se toma de 1 a 4 L de la muestra dependiendo de si se estima que presenta mayor o menor actividad. En la mayoría de los ensayos realizados se ha empleado agua del grifo que usualmente presenta actividades bajas, por lo que se tomó un volumen de 4 L. Sin embargo, cuando se aplicó el procedimiento a una muestra de intercomparación la cual era muy activa, se cogió un volumen pequeño de la muestra (10 mL) y se adicionó agua destilada hasta alcanzar el volumen de 1L.

De inmediato se acidifica la muestra de agua tomada con HNO<sub>3</sub> 65% hasta conseguir un pH inferior a 2, con el fin de evitar la aparición de microorganismos o la adhesión de los actínidos sobre las paredes del envase y favorecer la posterior precipitación. Es importante observar que la muestra no presenta sólidos en suspensión o materia extraña, ya que en ese caso se tendría que filtrar para evitar que pudiera interferir con el ensayo.

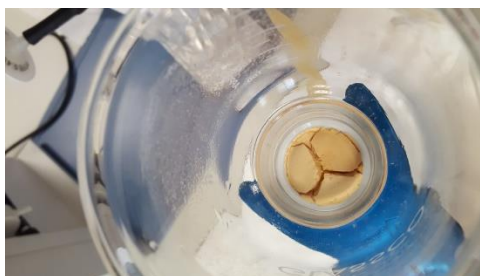
Una vez acondicionada, se ha de homogeneizar perfectamente para poder añadir el trazador, es decir, un indicador radiactivo artificial que no se encuentra presente en la naturaleza y del cual se conoce la cantidad añadida y su actividad. Este trazador permite calcular el rendimiento químico de la separación al final del ensayo, según su actividad final, para determinar si se ha perdido parte de la muestra y poder calcular la actividad real de los isótopos de la muestra. En este caso, al tratarse de un procedimiento secuencial en el que de una sola muestra se obtiene U, Pu y Am, se han de añadir 3 trazadores: <sup>232</sup>U, <sup>242</sup>Pu y <sup>243</sup>Am. Se emplearon dos trazadores de <sup>232</sup>U, uno cuya actividad e incertidumbre es 0.1120 Bq/mL y 0.0013 Bq/mL, respectivamente y otro cuya actividad es 2.05 Bq/mL y su incertidumbre 0.02 Bq/mL. Del primero se añade 1 mL mientras que del segundo, al poseer más actividad, se añade 0.05 mL. El trazador de plutonio (<sup>242</sup>Pu) que se utiliza presenta una actividad de 0.1044 Bq/mL y una incertidumbre de 0.0008 Bq/mL y se añaden 0.2 mL. El último trazador a añadir es el <sup>243</sup>Am con una actividad de 0.0577 Bq/mL y 0.0004 Bq/mL de incertidumbre, del cual se adicionan 0.3 mL a las muestras analizadas. El suministrador de los trazadores de uranio y americio fue el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), y el suministrador del trazador de plutonio fue AEA Technology.

Tras la adición de los trazadores la muestra ha de agitarse y calentarse a unos 150 °C durante 15 minutos para que se alcance el equilibrio isotópico y así se consiga una mezcla homogénea entre el trazador y los isótopos presentes en el agua. Posteriormente, para que los actínidos coprecipiten, se adiciona 1 mL de portador de Fe<sup>3+</sup> a una concentración de 20 mg/mL que se agita y calienta otros 15 minutos más. A continuación, se añade gota a gota NH<sub>4</sub>OH concentrado (25%) hasta que precipiten los hidróxidos de hierro junto con los elementos de interés, que ocurre cuando el pH se encuentra entre 8 y 9 (Figura 7). Hay que tener en cuenta que el pH no sea superior a 9 para evitar que precipiten los hidróxidos de otros elementos (con color blanquecino) que dificultan las separaciones posteriores. Se agita y calienta 5 minutos para que termine de precipitar y para finalizar se calienta sin agitación otros 15 minutos para favorecer la formación de los flóculos. Es aconsejable dejar reposar el precipitado como mínimo 2 horas, aunque para obtener un mejor resultado, se dejaba reposar toda la noche.



**Figura 7. Precipitación de los hidróxidos de hierro.**

El precipitado se filtra con un filtro de fibra de vidrio Whatman GF/C de diámetro 47 mm. Como se ha dejado reposando toda la noche, el sobrenadante se podría desechar pero al observarse en todas las ocasiones pequeñas partículas de precipitado en suspensión, se decidió filtrar todo el volumen de muestra que se tenía. El filtrado se deja secar durante unos minutos (Figura 8) para facilitar la disolución con  $\text{HNO}_3$  8 M muy caliente. Se emplean 20 mL de  $\text{HNO}_3$  8M para disolver y 5 mL más para limpiar y recoger los posibles restos de precipitado que hayan quedado.



**Figura 8. Filtración del precipitado de hierro.**

## 2.2. SEPARACIÓN QUÍMICA

Con la finalidad de obtener los radionucleidos de interés, inicialmente se ha de seleccionar la resina más adecuada que retenga específicamente los actínidos deseados para posteriormente ser eluidos por separado mediante el procedimiento adecuado.

### 2.2.1. SELECCIÓN DE LA RESINA

Tras un estudio bibliográfico, se decidió emplear la resina UTEVA (Uranium und TETraValents Actinides) de Triskem para la separación de uranio y plutonio ya que es la más adecuada para la obtención de uranio y actínidos tetravalente (Pu, Th, Np, etc) como su propio nombre indica. Esta resina se seleccionó y se puso a punto en el Trabajo Final de Grado para la determinación secuencial de uranio y plutonio en suelos [32].

Por otra parte, para la separación de americio se observó en la literatura que se podía emplear la resina TRU o la DGA [21], por lo que se estudiaron las diferencias entre ambas resinas. Se comprobó en la bibliografía que la DGA posee un coeficiente de retención ( $k'$ ) mucho mayor que la TRU, por lo que el americio se retiene más fácilmente en la DGA. Además, esta capacidad de retención no se ve afectada por la presencia de hierro en la DGA, a diferencia de la TRU. Por todo ello para realizar este estudio se seleccionó la resina DGA por sus excelentes características y por su mejor retención en presencia de hierro, factor importante ya que en la preconcentración de la muestra se emplea cloruro de hierro (III).

#### UTEVA

En la UTEVA, el extractante que se encuentra en el soporte inerte es el DP[PP] (Dipentyl pentylphosphonate), cuya afinidad hacia el Uranio (VI) y el Plutonio (IV) es muy elevada. Que los actínidos queden retenidos en la resina depende de la concentración de nítrico que hay en la disolución, ya que a mayor concentración de nítrico, mejor es la captación de los actínidos. Además, hay que tener en cuenta el grado de retención ( $k'$ ) de los elementos, debido a que valores de  $k'$  por encima de 100 garantizan una correcta adhesión de los actínidos a la columna. [33] Para determinar que disoluciones son las más adecuadas para el proceso de extracción de Uranio y Plutonio, hay que observar la siguiente gráfica (Figura 9):

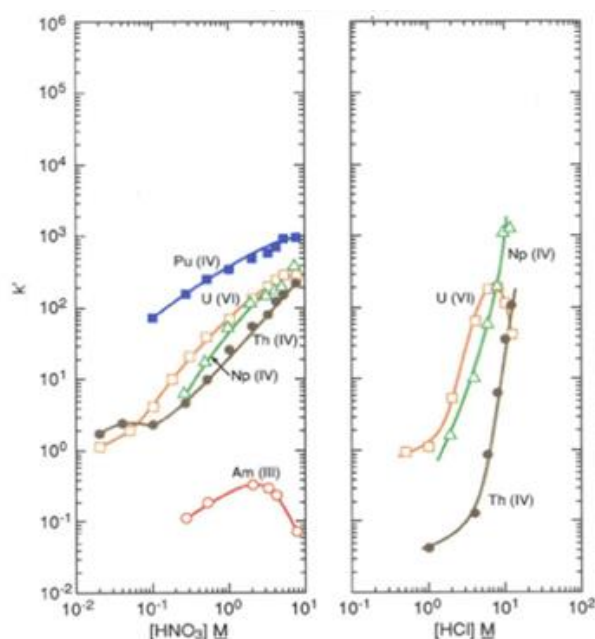


Figura 9. Grado de retención ( $k'$ ) en función del medio. [33]

Como se ha mencionado anteriormente, para que los actínidos queden retenidos la concentración de nítrico ha de ser elevada, por lo que se elige para la disolución que contiene la muestra un medio de  $HNO_3$  8 M. Se puede observar que el Plutonio ha de estar en estado IV, es por eso que se añade  $NaNO_2$  a la disolución de  $HNO_3$  8 M, para que el Pu(III) se oxide a Pu(IV) y pueda adherirse a la resina. Posteriormente, habrá que eliminar el Torio ya que este elemento no se va a estudiar, siendo necesario para ello hacer pasar por la columna una disolución de HCl. A continuación se va a proceder a eluir el Plutonio, por lo que se hace pasar por la columna una disolución de  $HNO_3$  con rongalite (compuesto orgánico), ya que este último



reduce el Pu(IV) a Pu(III) que no puede ser retenido por la columna y de esta forma se extrae de la resina. Finalmente para la elución del Uranio se emplea una disolución de HNO<sub>3</sub> diluido.

#### DGA

La DGA es una resina de extracción cromatográfica cuyo extractante es un compuesto orgánico como el que se muestra a continuación (Figura 10):

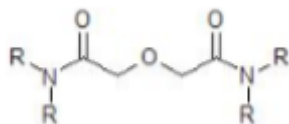


Figura 10. Extractante de la resina DGA. [21]

Existen dos tipos de resinas: Normal o Branched. Se decidió emplear la Normal (N,N,N',N'tetra-n-octyldiglycolamide), aunque ambas poseen propiedades excelentes para retener y eluir americio en comparación con otras resinas de extracción cromatográfica. Los actínidos son fuertemente retenidos para concentraciones de ácido nítrico o clorhídrico altas, ya que al aumentar la concentración del ácido, mayor es su grado de retención ( $k'$ ) [21], como se puede observar en la Figura 11:

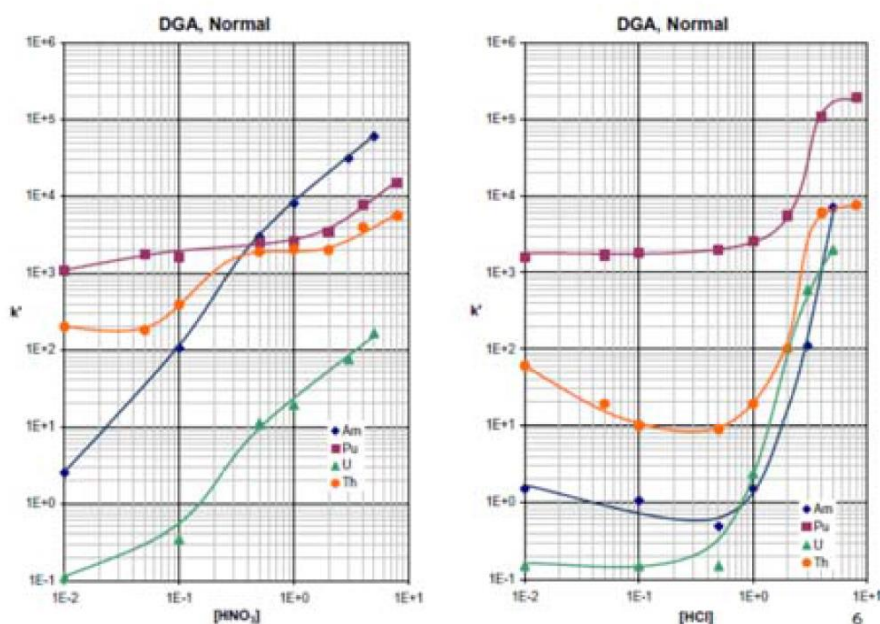


Figura 11. Valores de  $k'$  para Pu, Th, U y Am en la DGA Normal. [21]

A partir de estas gráficas, se van a definir los reactivos empleados para poder establecer el procedimiento adecuado. Se observa que para una concentración de HNO<sub>3</sub> 8 M, el valor de  $k'$  es muy elevado ( $k' > 100$ ) para los cuatro actínidos, por lo que se asigna este medio a la muestra. Como la muestra en un medio de HNO<sub>3</sub> 8 M es efectiva tanto para la UTEVA como para la DGA, se ha decidido colocar la DGA en serie con la UTEVA quedando la UTEVA arriba y la DGA abajo, debido a que esta resina también retiene uranio y plutonio y de esta forma se consigue que cada una retenga los actínidos correspondientes.

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.

El siguiente paso una vez se ha conseguido retener el americio es eliminar los elementos que puedan interferir en su determinación, en este caso es el hierro. Para eliminar el hierro de la columna hay que observar en la Figura 12 (circunferencia de color negro) que para una concentración de HNO<sub>3</sub> 3M, la curva de retención posee el valor más bajo de la constante k' (por debajo de 100), por lo que el elemento en cuestión se desprenderá de la resina.

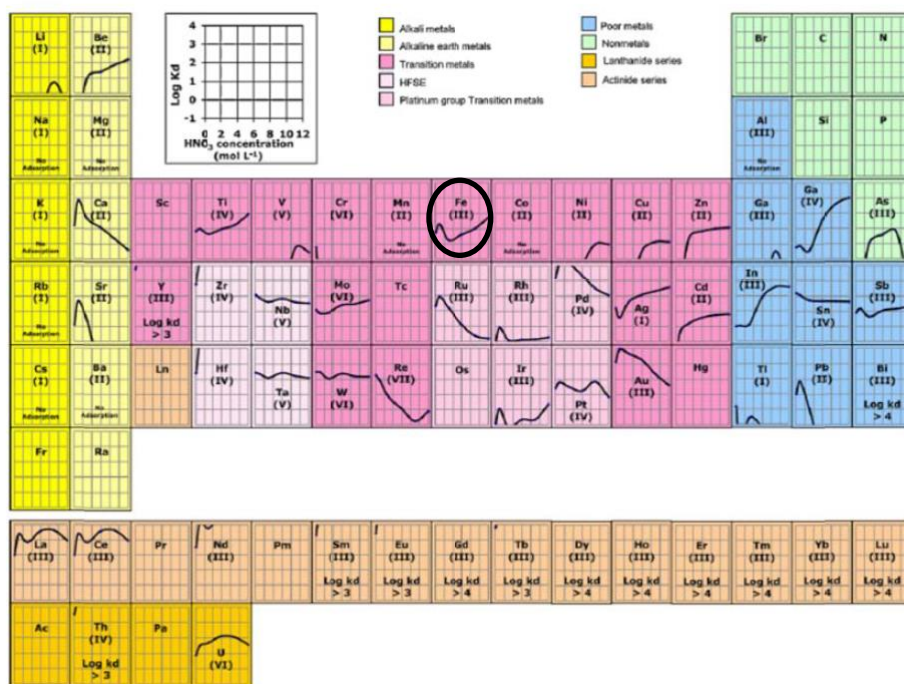


Figura 12. Valores de retención para diferentes elementos en la DGA Normal en HNO<sub>3</sub>. [21]

A continuación, se decidió que, antes de eluir el americio, se debía pasar por la columna ácido nítrico diluido para eliminar los posibles restos de uranio que puedan haber quedado adheridos. Mirando la Figura 11, la disolución será HNO<sub>3</sub> 0.1 M.

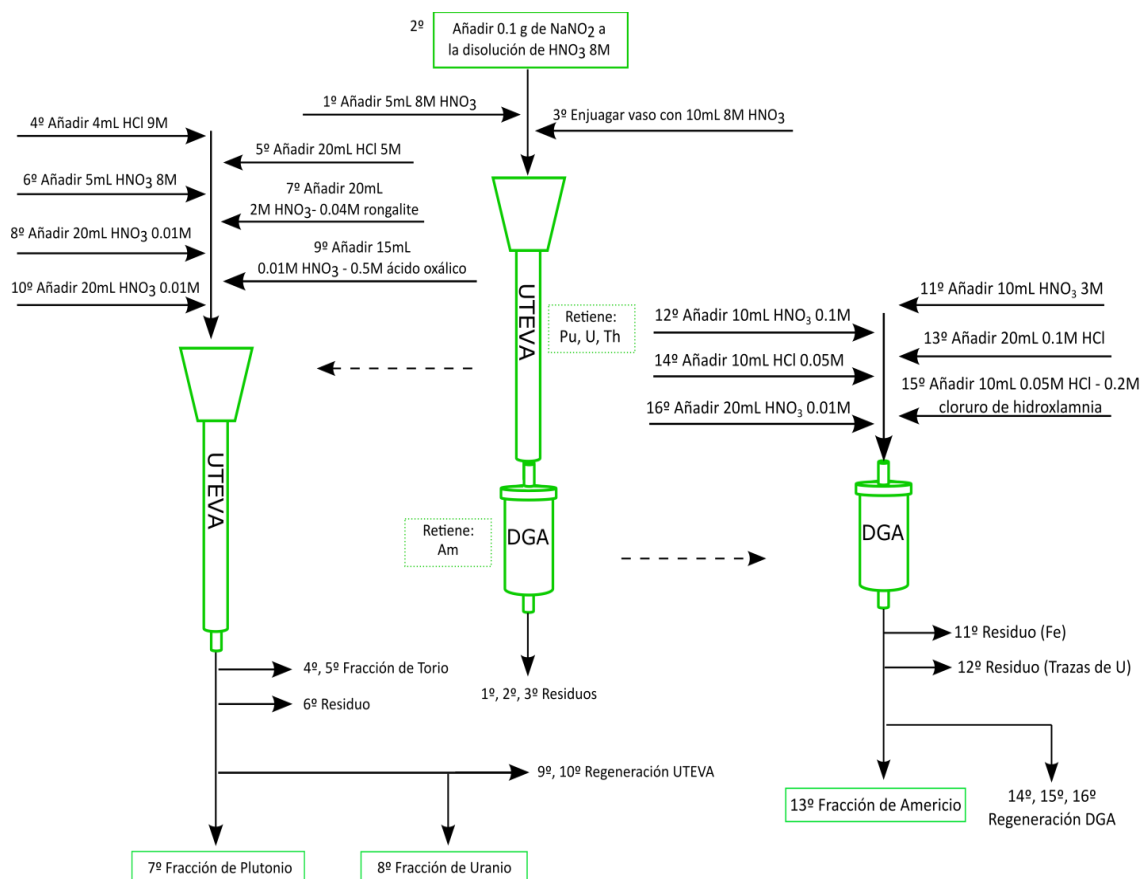
Para la elución del americio, se elige una disolución diluida de ácido clorhídrico, en concreto HCl 0.1 M, ya que este cambio de medio garantiza una mejor separación del actínido al ser la k' del americio muy baja, garantizando así su elución. Como se puede ver en la Figura 11, el uranio se eluiría también si no se hubiera separado en el paso anterior. El plutonio todavía está fuertemente retenido en la resina, lo cual resulta beneficioso en caso de que no se hubiera retenido todo en la UTEVA.

Finalmente, es necesario regenerar la resina, es decir, eliminar todos los posibles elementos que todavía puedan estar adheridos a ella para una futura reutilización. Siguiendo las gráficas, se ha elegido lo siguiente: primero se pasa una disolución de HCl 0.05 M para eliminar las trazas de uranio y americio que todavía puedan quedar; el segundo reactivo es HCl 0.05 M – cloruro de hidroxilamina 0.2 M para reducir el Pu<sup>4+</sup> a Pu<sup>3+</sup> y de esta forma eluir el plutonio; por último se cambia el medio a HNO<sub>3</sub> 0.01 M para que pueda usarse de nuevo.

En la elección de los reactivos para la DGA se ha considerado que la presencia del torio en las muestras de agua es pequeña (debido a su baja solubilidad) y éste quedaría previamente retenido en la resina UTEVA.

## 2.2.2. PROCEDIMIENTO

El procedimiento de separación finalmente seleccionado se muestra en un esquema (Figura 13) con la finalidad de que, de forma visual, se pueda entender mejor este paso.



**Figura 13. Procedimiento del proceso de separación química**

La disolución de HNO<sub>3</sub> 8 M en la que se tienen disueltos los diferentes elementos, se calienta y se añade 0.1 g de NaNO<sub>2</sub> para oxidar el Pu<sup>3+</sup> a Pu<sup>4+</sup> y pueda quedar retenida en la columna.

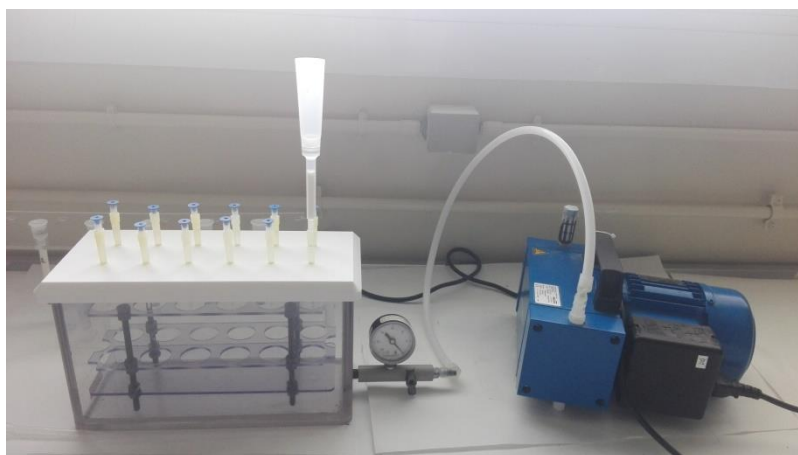
Se colocan en serie en la cámara de vacío la columna de UTEVA y el cartucho de DGA (Figura 14) y se acondicionan con 5 mL de HNO<sub>3</sub> 8 M. Es importante que todas las disoluciones pasen por las columnas a una velocidad de 1 mL/min, para que la eficiencia de separación de los elementos de interés sea adecuada. Cuando la muestra está a temperatura ambiente, se vierte en las columnas y el vaso que contenía la muestra se enjuaga con 10 mL de HNO<sub>3</sub> 8 M y se añade también en las columnas. La resina de la UTEVA retiene el Th, U y Pu y la resina de la DGA retiene el Am. Cuando toda la disolución ha pasado, se separan las columnas ya que los radionucleidos se van a eluir por separado.

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.



**Figura 14. Montaje experimental de la UTEVA y DGA en serie.**

En la UTEVA (Figura 15) se obtiene en primer lugar la fracción de torio adicionando 4 mL de HCl 9 M y posteriormente 20 mL de HCl 5 M, sin embargo esta disolución se descartará ya que no es elemento de estudio. A continuación, se cambia el medio de la columna añadiendo 5 mL de HNO<sub>3</sub> 8 M para poder obtener las fracciones de plutonio y uranio. El Pu se eluye con 20 mL de HNO<sub>3</sub> 2 M – rongalite 0.04 M y el U con 20 mL de HNO<sub>3</sub> 0.01 M. Finalmente se añaden 15 mL de HNO<sub>3</sub> 0.01 M – ácido oxálico 0.5 M y seguidamente 20 mL de HNO<sub>3</sub> 0.01 M para regenerar la columna y que pueda reutilizarse. La UTEVA ha de estar siempre húmeda, por eso se guarda en una disolución de HNO<sub>3</sub> 0.01 M.

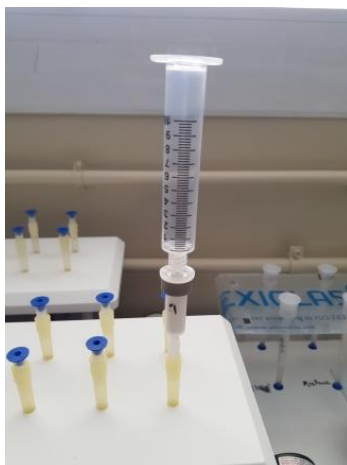


**Figura 15. Montaje experimental de la UTEVA.**

En paralelo se tiene el cartucho de DGA (Figura 16) a partir del cual se obtiene la fracción de americio. En primer lugar se adicionan 10 mL de HNO<sub>3</sub> 3 M para eliminar el hierro que pueda haber quedado retenido en la resina y seguidamente se agregan 10 mL HNO<sub>3</sub> 0.1 M para eliminar las trazas de uranio. Para eluir el Am se hacen pasar por el cartucho 20 mL de HCl 0.1 M. La regeneración de esta resina se realiza añadiendo 10 mL HCl 0.05 M, a continuación 10

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.

mL HCl 0.05 M – cloruro de hidroxilamina 0.2 M y para terminar 20 mL de HNO<sub>3</sub> 0.01 M. Esta resina se guarda en sequedad.



**Figura 16. Montaje experimental de la DGA.**

### **2.3. PREPARACIÓN DE LA FUENTE**

El siguiente paso a la separación es la obtención de los actínidos en estado sólido en una plancheta de acero inoxidable. Como se ha explicado en el apartado 1.3.3.3. *Preparación de la fuente*, para la realización de esta parte se emplearon dos técnicas alternativas: la electrodeposición y la microprecipitación. El primer procedimiento estaba desarrollado por el laboratorio, mientras que la microprecipitación, al ser un procedimiento nuevo en el LRA, se realizó un exhaustivo estudio bibliográfico de las diferentes técnicas posibles. El procedimiento finalmente seleccionado se basa en los procedimientos desarrollados por autores como Eichrom [24] y Maxwell [25].

#### **2.3.1. ELECTRODEPOSICIÓN**

Se ha realizado un diagrama de bloques con los pasos a seguir para la realización de la electrodeposición (Figura 17) y a continuación la explicación de cada uno de ellos.

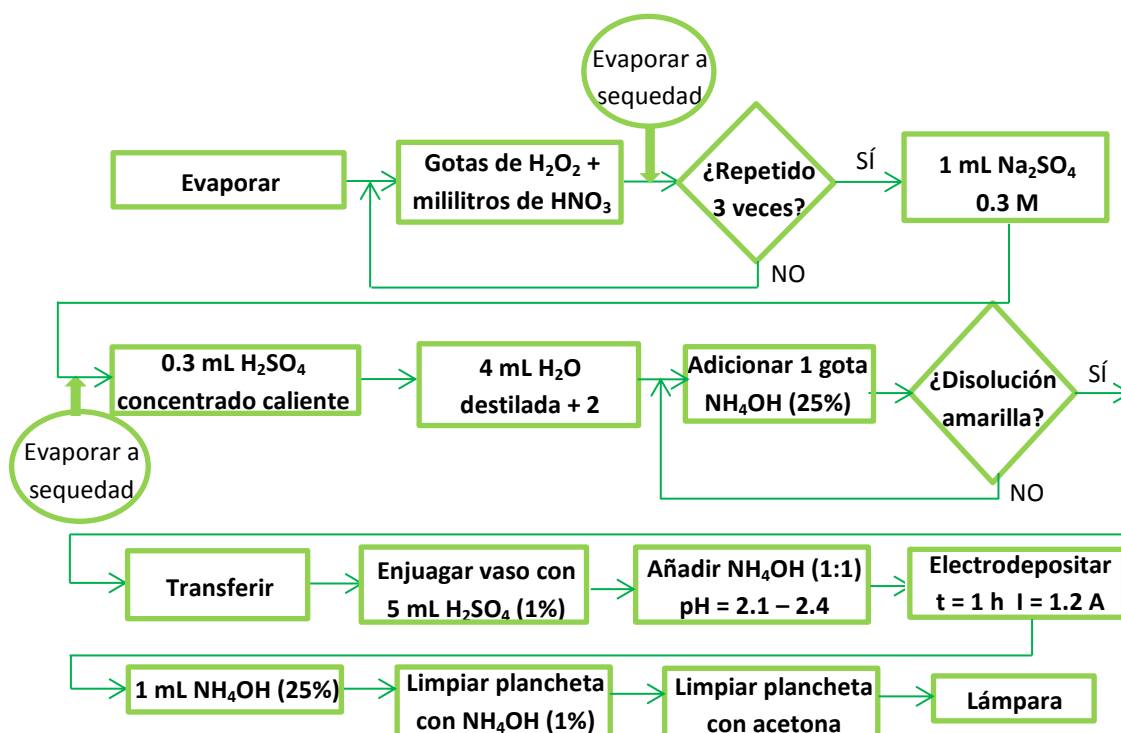


Figura 17. Diagrama de bloques de la electrodeposición.

Las disoluciones de U, Pu y Am que se han obtenido de la columna hay que prepararlas para que puedan ser electrodepositadas. Primero hay que evaporarlas en la placa calefactora y en campana hasta sequedad. Se añaden unas gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y unos mililitros de  $\text{HNO}_3$  para destruir cualquier compuesto orgánico procedente de la resina y del rongalite. A continuación se evapora hasta sequedad (este paso se repite 3 veces). Al residuo se le adiciona 1 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.3 M y se lleva de nuevo a sequedad. Para disolver el residuo, se calienta y se añaden 0.3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Una vez disuelto, se incorporan 4 mL de agua destilada y 2 gotas de azul de timol (1%) como indicador para poder ajustar el pH al valor deseado (intervalo de viraje: 1,2 – 2,8). Este ajuste se realiza añadiendo gota a gota  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%) hasta que la disolución se vuelve amarilla. En este momento, se traspasa la disolución a la celda electrolítica previamente preparada, la cual contiene la plancheta de acero inoxidable (cátodo) y se enjuaga el vaso de precipitados que contenía la disolución con 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1%). Con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:1) y papel indicador de pH se ajusta la disolución hasta un pH entre 2,1 y 2,4, para poder tapar la celda electrolítica con la espiral de platino (ánodo) y que comience la electrodeposición (Figura 18). La duración es de 1 hora a una corriente de 1,2 A. En el último minuto se incorpora al electrolito 1 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%) con la finalidad de aumentar los  $\text{OH}^-$  y así se evita que los actínidos electrodepositados se despeguen de la plancheta. Finalmente se enjuaga el disco con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1%) y acetona, para después secarlo con la lámpara infrarroja. La muestra está lista para medir.



Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.

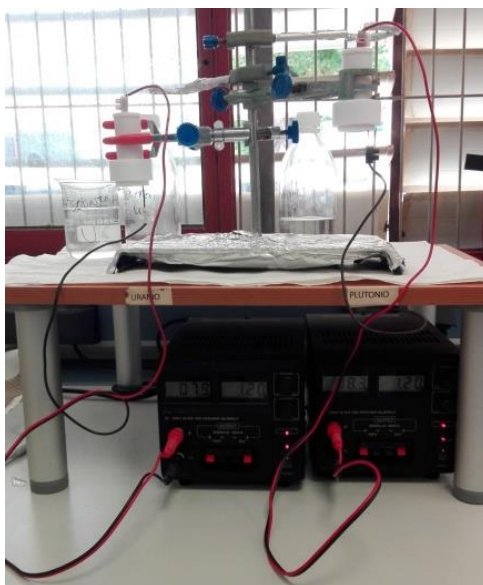


Figura 18. Equipo de electrodeposición (soporte, celdas y fuente de alimentación).

### 2.3.2. MICROPRECIPITACIÓN

De igual forma que en la separación química, se ha realizado un esquema del proceso de microprecipitación para facilitar la comprensión de cada paso (Figura 19).

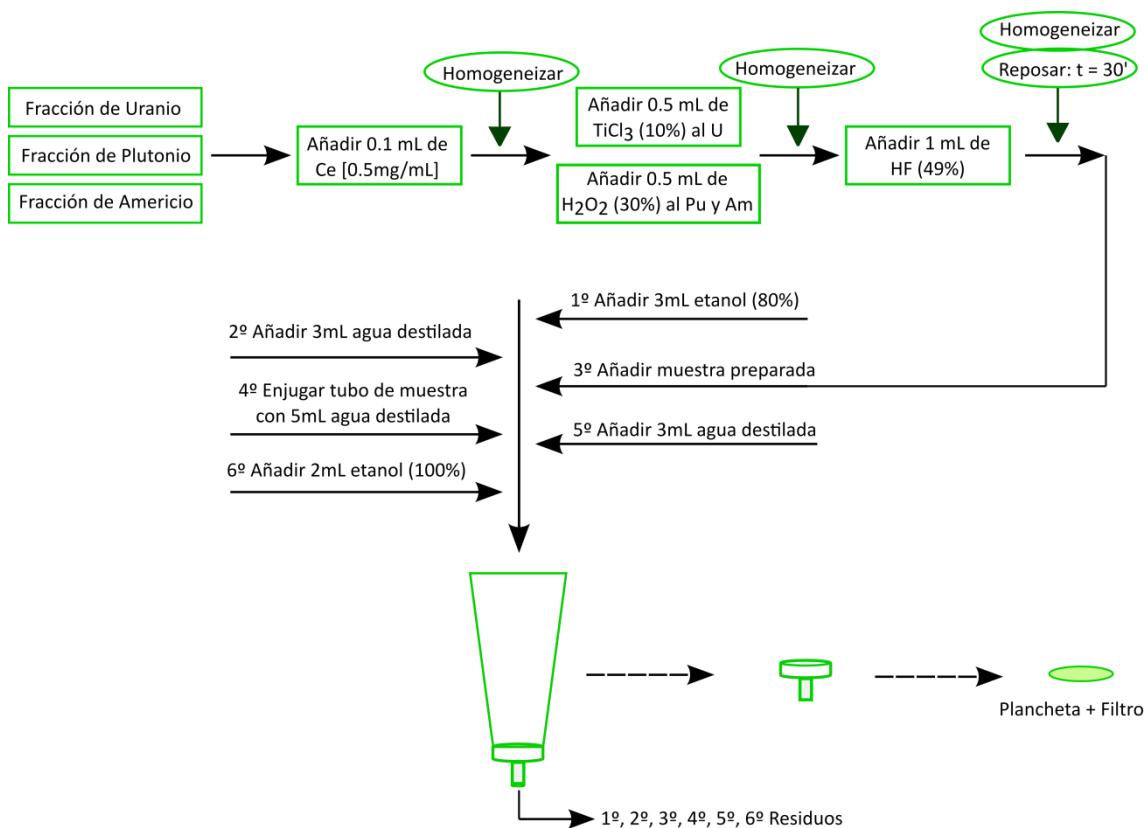
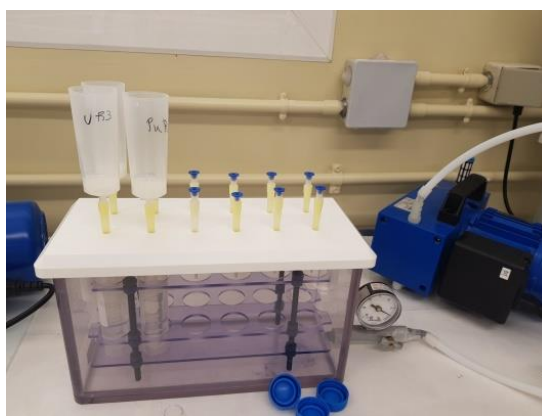


Figura 19. Procedimiento del proceso de microprecipitación.

En primer lugar, a las disoluciones obtenidas de las columnas que contienen las diferentes fracciones de uranio, plutonio y americio, se añade una cantidad adecuada de portador de cerio. La cantidad de Ce a añadir en este caso son 50  $\mu\text{g}$  (100  $\mu\text{L}$  de una disolución de 500  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), esto se decidió en base a la Tabla 5, en la que se puede observar que para los actínidos U, Pu y Am, ésta es la cantidad óptima.

Una vez añadido el portador en el tubo se tapa y agita bien para que las diferentes disoluciones añadidas estén homogeneizadas con la muestra. A continuación, se añade a la disolución de Uranio 0.5 mL de  $\text{TiCl}_3$  (10%) como agente reductor, para reducir el U(VI) a U(IV). Para el resto de disoluciones (Pu y Am) se añade 0.5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) como agente oxidante, de esta forma si hay algún resto de U éste permanecerá en forma de U(VI) y no precipitará. De nuevo se vuelve a tapar y a agitar. Cuando la muestra está bien homogeneizada, se añade cuidadosamente 1 mL de HF (49%) y se agita durante 1 minuto. Se deja reposar cada muestra durante 30 minutos.

Mientras reposan las muestras, se prepara la cámara y la bomba de vacío. Para ello, se coloca un embudo de filtración por cada muestra a filtrar con un filtro Resolve de polipropileno (0.1  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro y 25 mm de diámetro) y el resto de posiciones se tapan para asegurar el vacío en la cámara (Figura 20). Se conecta la bomba a la cámara de vacío, se añade en cada embudo 3 mL de etanol (80%) para que la muestra atraviese correctamente el filtro. Si no hay fugas se enciende la bomba y se comprueba que la cámara está hermética. La filtración de cada disolución debe realizarse a una velocidad de 1 mL/min. Hay que enjuagar el embudo y el filtro con 3 mL de agua destilada, para que la unidad de filtrado esté lista para usarse.



**Figura 20. Equipo del proceso de filtración (unidad de filtrado y cámara y bomba de vacío).**

Tras los 30 minutos de reposo de las muestras y la preparación de la unidad de filtrado, se transfiere la muestra dentro del embudo de filtración y conecta la bomba para su filtración. A continuación, una vez haya terminado de pasar la muestra, se enjuaga el tubo de muestra con 5 mL de agua destilada y se transfiere al embudo. También se ha de enjuagar el embudo, se emplean 3 mL de agua destilada y se filtra. Finalmente se añaden 2 mL de etanol (100%) para enjuagar y eliminar el agua que pueda haber en el embudo y en el filtro, con la finalidad de que el filtro se seque rápido. Una vez filtrado el etanol, se apaga la bomba y se quita la unidad de filtrado de la cámara de vacío y se desmonta. Se coge una plancheta de acero inoxidable, se pone pegamento de barra y con cuidado se quita el filtro de la unidad y se pega sobre la plancheta evitando tocar la parte central que es la contiene el precipitado (Figura 21). La muestra ya está lista para medirse.





Figura 21. Proceso de desmontaje de la unidad de filtración y pegado del filtro.

## 2.4. ESPECTROMETRÍA ALFA

Finalmente, para determinar la actividad de los isótopos se emplea el espectrómetro alfa como ya se explicó, debido a que es el equipo de medición de partículas alfa que se tiene en el laboratorio.

Para ello, una vez se tiene la plancheta con los actínidos precipitados, se introduce dentro de la cámara. Antes de comenzar con la medición, la cámara ha de estar a vacío (presión inferior a 200 mtorr). La fuente mide un tiempo de 300000 segundos en caso de muestras ambientales o un tiempo inferior en el caso de muestras activas. Al finalizar la medida, se guarda el espectro en el ordenador para ser analizado. En este estudio, el programa utilizado para la adquisición de espectros alfa es *MAESTRO-32* de la casa *ORTEC* y uno propio para el análisis de los espectros.

En el espectro de cada elemento (U, Pu y Am) se muestran los picos de energías de sus distintos isótopos, cuya forma es similar al de la Figura 5. Cada pico se analiza por separado y para ello se han de realizar una serie de cálculos que se explican a continuación.

En primer lugar se va a detallar como calcular la actividad específica (A) para cada isótopo, en unidades de bequerelio por volumen de muestra (Bq/L):

$$A = \frac{cps_m - cps_{fm}}{RT \cdot V} \quad (11)$$

donde:  $cps_m$  son las cuentas alfa del pico de la muestra por segundo;  $cps_{fm}$  las cuentas alfa del fondo en el pico de la muestra por segundo;  $RT$  el rendimiento total del proceso;  $V$  el volumen de muestra analizado.

En cuanto al rendimiento total del proceso (RT), se define de la siguiente manera:

$$RT = \frac{cps_t - cps_{ft}}{A_t \cdot V_t} \quad (12)$$

siendo:  $cps_t$  las cuentas alfa del pico de trazador por segundo;  $cps_{ft}$  las cuentas alfa del fondo en el pico del trazador por segundo;  $A_t$  la actividad que tiene el trazador;  $V_t$  el volumen de trazador adicionado.

También se va a realizar el cálculo del rendimiento químico del proceso (RQ), con la finalidad de conocer cuáles han sido las pérdidas a lo largo del procedimiento experimental:

$$RQ (\%) = \frac{RT}{RD} \quad (13)$$

donde:  $RT$  es el rendimiento total del proceso (12) y  $RD$  es el rendimiento de detección, obtenido midiendo una fuente patrón electrodepositada con tres isotopos, cuya expresión es:

$$RD = \frac{cps_{fuente} - cps_{ffuente}}{A_{fuente}} \quad (14)$$

donde:  $cps_{fuente}$  son las cuentas alfa de la fuente triple por segundo;  $cps_{ffuente}$  son las cuentas alfa del fondo de la fuente triple por segundo;  $A_{fuente}$  es la actividad de la fuente.

La fuente triple patrón es una plancheta electrodepositada certificada por el Departamento de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT con una actividad conocida de  $^{233}\text{U}$ ,  $^{239/240}\text{Pu}$  y  $^{241}\text{Am}$  y cuya actividad total es de 242,6 Bq. Además, esta fuente se emplea para llevar a cabo la calibración en energías del detector, donde se asocia la energía del isótopo al canal del punto máximo del pico correspondiente.

El siguiente parámetro a calcular es la incertidumbre, que refleja la falta de certeza a la hora de realizar una medición y que puede ser debida a la naturaleza de lo que se mide, al instrumento con el que se realiza la medición, a la persona o incluso a las condiciones externas.

A partir de la ley de propagación de la incertidumbre [34] se obtiene la expresión de la incertidumbre de la actividad específica  $u(A)$ , que es la empleada en el laboratorio para el cálculo de incertidumbres. Esta tiene en cuenta todos los factores que introducen incertidumbre en la actividad y se expresa como:

$$u(A) = A \cdot \sqrt{\frac{u^2(cps_m) + u^2(cps_{fm})}{(cps_m - cps_{fm})^2} + \frac{u^2(RT)}{RT^2} + \frac{u^2(V)}{V^2}} \quad (15)$$

donde:  $u(cps_m)$  es la incertidumbre en la medida de las cuentas de la muestra;  $u(cps_{fm})$  es la incertidumbre en la medida de las cuentas del fondo de la muestra;  $u(RT)$  la incertidumbre en el rendimiento total del proceso;  $u(V)$  la incertidumbre del volumen de muestra.

Resulta necesario definir las diferentes incertidumbres vinculadas a las variables de la ecuación anterior (15):

- Incertidumbre del contaje: esta ecuación se emplea tanto para el contaje de la muestra  $u(cps_m)$  como de su propio fondo  $u(cps_{fm})$  y se mide en cuentas por segundo. La expresión se muestra en términos genéricos:

$$u(cps_i) = \sqrt{\frac{cps_i}{t_i}} \quad (16)$$

- Incertidumbre del volumen de muestra: en este caso hay que tener en cuenta la incertidumbre del material de medida del volumen, es decir, la tolerancia de dicho material cuyo valor viene calibrado de fábrica. En este estudio se empleó siempre una probeta de plástico de 1 L. La expresión quedaría así:

$$u(V) = \frac{\text{tolerancia probeta}}{\sqrt{3}} \quad (17)$$

- Incertidumbre del rendimiento total: esta ecuación se obtiene a partir de la *ley de propagación de la incertidumbre*, del mismo modo que la incertidumbre de la actividad específica. La expresión final que se emplea para el cálculo es:

$$u(RT) = RT \cdot \sqrt{\frac{u^2(cps_t) + u^2(cps_{ft})}{(cps_t - cps_{ft})^2} + \frac{u^2(A_t)}{A_t^2} + \frac{u^2(V_t)}{V_t^2}} \quad (18)$$

Se observa en la ecuación anterior (18) que esta depende de otras incertidumbres como ocurre con la ecuación de la incertidumbre de la actividad específica. Estas variables se calculan mediante las siguientes expresiones:

- Incertidumbre de las cuentas de trazador y su fondo: la ecuación empleada para el cálculo es la misma que para el cálculo de la incertidumbre del conteo de la muestra y su fondo (16).
- Incertidumbre de la actividad del trazador: el valor de incertidumbre lo proporciona el suministrador del trazador.
- Incertidumbre del volumen de trazador: esta incertidumbre depende de la pipeta empleada para la adición del trazador a la muestra. Durante los ensayos, se emplearon diversas cantidades de trazador dependiendo del tipo de muestra y del tipo de trazador añadido, oscilando entre valores de 50 µL hasta 1000 µL. A continuación, se contempla en la Tabla 9 los valores de incertidumbre de las dos pipetas empleadas:

**Tabla 9. Incertidumbres según la pipeta empleada.**

Pipeta	V nominal (µL)	Error sistemático máx. permisible (µL)	Error aleatorio máx. permisible (µL)	u-pipeta (µL)
Verde	200	1,6	0,6	1,7088
Azul	1000	8,0	3	8,5440

Si se aplica de nuevo la *ley de propagación de la incertidumbre* [34] a la expresión del rendimiento total (12), se obtiene la ecuación para determinar la incertidumbre del rendimiento químico:

$$u(RQ) = RQ \cdot \sqrt{\frac{u^2(RT)}{RT^2} + \frac{u^2(RD)}{RD^2}} \quad (19)$$

Se observa como esta incertidumbre (19) depende de la incertidumbre del rendimiento total y de la del rendimiento del detector para ser calculada. De la primera se ha obtenido su expresión y se han definido todas las incertidumbres vinculadas a dicha expresión anteriormente (18). Sin embargo, la incertidumbre del rendimiento de detección no se ha definido todavía y para ello, se ha de hacer del mismo modo que hasta ahora, es decir, aplicando la *ley de propagación de la incertidumbre* [34] a la ecuación del rendimiento de detección (14), dando lugar a:

$$u(RD) = RD \cdot \sqrt{\frac{u^2(cps_{fuente}) + u^2(cps_{ffuente})}{(cps_{fuente} - cps_{ffuente})^2} + \frac{u^2(A_{fuente})}{A_{fuente}^2}} \quad (20)$$

Ahora hay que definir las diferentes incertidumbres de las que depende la expresión.

- Incetidumbre de las cuentas de la fuente triple y su fondo: se emplea la ecuación (16) para calcular estas incertidumbres.
- Incetidumbre de la actividad de la fuente triple: de la misma forma que en la incertidumbre de la actividad del trazador, la incertidumbre viene dada por el fabricante.

Todas estas incertidumbres se pueden definir en términos de error relativo, que se trata de un parámetro equivalente a esta. Ambos se emplean frecuentemente en los cálculos. El error relativo se calcula dividiendo una incertidumbre determinada entre la variable asociada a esa incertidumbre, es decir:

$$ER(X) = \frac{u(X)}{X} \quad (21)$$

El siguiente parámetro a tener en cuenta es el Límite de Detección (LD), el cual se define como la mínima actividad de una muestra que puede detectar el equipo con un determinado nivel de fiabilidad. Este parámetro es interesante en muestras ambientales ya que las actividades de los distintos isótopos son muy bajas, siendo necesario calcular el valor más bajo de actividad que el equipo detecta. A continuación se muestra la ecuación empleada para el cálculo:

$$LD = \frac{2.71 + 4.65 \cdot \sqrt{c_f}}{t_m \cdot RT \cdot V} \quad (22)$$

donde:  $c_f$  son las cuentas del fondo;  $t_m$  el tiempo de medida de la muestra.

Otro parámetro importante que se ha de determinar en espectrometría alfa es la resolución de los picos presentes en el espectro. La resolución es el ancho de un pico de emisión alfa a la

mitad de su altura en unidades de energía y se define con el término inglés “*Full-Width-Half-Maximum*” (FWHM). Para calcular dicha resolución, observando la Figura 22, se mide el pico (A) desde la base hasta el punto de máxima energía y se divide entre dos (B). Seguidamente, desde esa media altura, se traza una horizontal que vaya desde la última energía del canal lateral izquierdo hasta la última del canal lateral derecho (C). Finalmente, la resolución se calcula mediante la diferencia de energías de esos canales laterales (E1 – E2) (D). La representación de los pasos a seguir para realizar el cálculo es la siguiente:

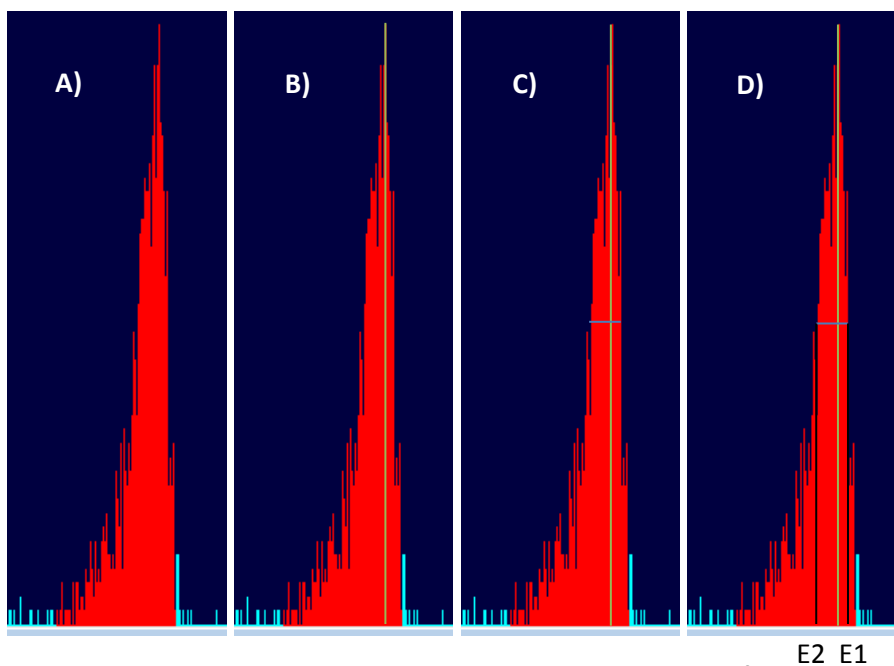


Figura 22. Procedimiento para calcular la resolución.

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.

## CAPÍTULO 3: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en los ensayos realizados en muestras de agua empleando el procedimiento experimental que se ha explicado en el *Capítulo 2*. Se han analizado tanto muestras de agua potable como una muestra de intercomparación con la finalidad de comprobar si el procedimiento elegido para la obtención secuencial de uranio, plutonio y americio permite obtener concentraciones de los radionucleidos de estudio suficientemente exactas. Se va a calcular el rendimiento químico de separación de cada elemento, la actividad y la resolución de cada isótopo de las diferentes muestras tomadas. Finalmente se lleva a cabo un análisis de los tiempos de determinación para las diferentes alternativas de procedimiento.

El cálculo completo de las tablas que se van a mostrar a continuación, se encuentra en el *ANEXO II: TABLAS DE RESULTADOS*.

### 3.1. EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO QUÍMICO

La evaluación de rendimientos químicos se va a analizar en función del tipo de preparación de la fuente de medida empleada:

#### Electrodeposición

En primer lugar se analizaron cuatro muestras de agua potable (P1 – P4) en las que se seleccionó la electrodeposición como método de preparación de la fuente, debido a que es la técnica empleada en el LRA, como se ha comentado anteriormente. A continuación, se muestran en la Tabla 10 los rendimientos químicos de cada actínido para las distintas muestras analizadas, así como la incertidumbre calculada con un factor de cobertura  $k=2$ . También se ha calculado el valor medio de los diferentes rendimientos químicos junto con la desviación estándar entre ellos, del inglés “Standard Deviation” (SD).

**Tabla 10. Rendimientos químicos del U, Pu y Am en muestras de agua potable mediante la electrodeposición.**

	U	Pu	Am
Ensayo	RQ (%) $\pm u$ (k=2)	RQ (%) $\pm u$ (k=2)	RQ (%) $\pm u$ (k=2)
P1	11,7 $\pm$ 0,8	64,6 $\pm$ 4,2	70,3 $\pm$ 6,1
P2	9,9 $\pm$ 0,7	85,7 $\pm$ 5,0	46,0 $\pm$ 4,6
P3	18,0 $\pm$ 1,5	84,9 $\pm$ 5,0	81,6 $\pm$ 6,9
P4	17,6 $\pm$ 1,6	81,6 $\pm$ 4,9	63,2 $\pm$ 6,0
Media (SD)	14,3 (4,1)	79,2 (9,9)	65,3 (14,9)

Los rendimientos químicos medios obtenidos en el caso del americio y el plutonio son buenos, oscilando entre el 65% y el 80%. Sin embargo, el valor medio obtenido para el uranio es bajo, aproximadamente de un 14%, probablemente porque se han producido pérdidas de este elemento en alguna de las etapas del procedimiento.

### Microprecipitación

Como paso previo a evaluar la separación radioquímica realizando el procedimiento completo mediante la microprecipitación como preparación de la fuente, se ha estudiado el rendimiento de deposición de dicha técnica puesta a punto en este trabajo.

En estos ensayos se introdujeron directamente los trazadores de U, Pu y Am en los 20 mL de disolución ácida en los que han de encontrarse las fracciones antes de la preparación de la fuente, y de esta forma poder realizar la microprecipitación (ver Figura 13). En la Tabla 11 se muestran los resultados de rendimientos de deposición obtenidos en estos ensayos y se comprobó que las etapas, reactivos y material elegido era el adecuado.

**Tabla 11. Rendimientos de deposición de los trazadores de U, Pu y Am para la puesta a punto de la microprecipitación.**

	U	Pu	Am
Ensayo	RQ (%) $\pm u$ (k=2)	RQ (%) $\pm u$ (k=2)	RQ (%) $\pm u$ (k=2)
M1	87,1 $\pm$ 7,8	3,9* $\pm$ 1,1	46,8 $\pm$ 4,8
M2	97,5 $\pm$ 7,5	86,3 $\pm$ 5,1	105,4 $\pm$ 8,8
M3	83,9 $\pm$ 6,8	84,3 $\pm$ 5,4	19,9* $\pm$ 3,4
<b>Media (SD)</b>	<b>89,5 (7,12)</b>	<b>85,3 (1,5)</b>	<b>76,1 (41,4)</b>

Como se puede observar, los rendimientos de deposición medios obtenidos para los tres actínidos son elevados, siendo 90% para el uranio, 85% para el plutonio y 76% para el americio. Cabe destacar que los valores marcados con un asterisco (3,9 para el plutonio y 19,9 para el americio) no se han tenido en cuenta a la hora de calcular la media de los rendimientos ni la desviación estándar, debido a que estas disoluciones pasaron por el embudo de filtración a una velocidad muy rápida, 5 minutos y 7,5 minutos para el plutonio y americio, respectivamente, siendo 20 minutos el tiempo óptimo de filtrado.

Una vez se comprobó mediante las muestras (M1 – M3) que se obtenían elevados rendimientos con el procedimiento de la microprecipitación elegido y se confirmó, por tanto, que podría ser aplicable, se realizaron cinco ensayos, dos con agua potable (P5 y P6) y tres con una muestra de intercomparación (MI1 – MI3). Las muestras de intercomparación se tratan de muestras preparadas por organismos externos de reconocido prestigio y que están marcadas con una actividad de isótopos determinada. En este caso, la muestra pertenecía al programa MAPEP “Mixed Analyte Performance Evaluation Program” (agua MAPEP-01-W9), organizado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos. En la Tabla 12 se exponen los valores de rendimiento químico para los tres actínidos en las diferentes muestras.



**Tabla 12. Rendimientos químicos del U, Pu y Am para muestras de agua potable e intercomparación empleando el procedimiento completo de microprecipitación.**

	U	Pu	Am
Ensayo	RQ (%) $\pm$ u (k=2)	RQ (%) $\pm$ u (k=2)	RQ (%) $\pm$ u (k=2)
P5	2,0 $\pm$ 0,4	94,0 $\pm$ 5,3	91,0 $\pm$ 7,5
P6	8,9 $\pm$ 1,0	93,9 $\pm$ 5,6	96,2 $\pm$ 8,0
MI1	14,6 $\pm$ 1,5	102,9 $\pm$ 5,6	94,2 $\pm$ 7,7
MI2	27,4 $\pm$ 1,5	100,7 $\pm$ 5,5	94,2 $\pm$ 8,1
MI3	27,9 $\pm$ 1,5	93,1 $\pm$ 5,3	92,7 $\pm$ 8,0
<b>Media (SD)</b>	16,2 (11,4)	96,9 (4,5)	93,7 (1,9)

Se ha comprobado que al realizar el procedimiento completo, el rendimiento químico medio de plutonio y americio sigue siendo muy elevado, entre el 97% y 94%, respectivamente, mientras que para el uranio vuelve a ser bajo (16%) al igual que ocurría cuando la preparación de la fuente se realizaba mediante electrodeposición (Tabla 10). Se asume que los bajos valores de rendimientos en el caso del uranio evidencian una pérdida del mismo en algún punto del procedimiento, demostrando que ocurre en las dos primeras etapas del procedimiento experimental, la precipitación con hierro o la separación química, ya que son los pasos comunes antes de la preparación de la fuente por microprecipitación o electrodeposición. Por lo tanto, se deberían revisar estos dos primeros pasos para mejorarlos y adecuarlos a los requerimientos de la separación de uranio.

Con el objeto de valorar la causa del bajo rendimiento químico de uranio, se decidió electrodepositar las disoluciones obtenidas al regenerar la resina UTEVA y la DGA (ver Figura 13) en las muestras con un valor de rendimiento químico menor (P5 y P6). Se ha agrupado en una misma tabla (Tabla 13) la información relevante en este ensayo.

**Tabla 13. Rendimiento químico del uranio en la regeneración de la UTEVA y la DGA.**

Resina	Disolución	P5	P6
		RQ (%) $\pm$ u (k=2)	RQ (%) $\pm$ u (k=2)
UTEVA	HNO <sub>3</sub> 0.01 M – ácido oxálico 0.5 M	4,36 $\pm$ 0,63	35,91 $\pm$ 3,00
	HNO <sub>3</sub> 0.01 M	-	-
DGA	HCl 0,05 M	-	-
	HCl 0,05 M - cloruro hidroxilamina 0,2 M	-	-
	HNO <sub>3</sub> 0.01 M	-	-

Se observó que en la primera disolución (HNO<sub>3</sub> 0.01 M – ácido oxálico 0.5 M) que se pasa por la columna UTEVA para regenerarla, tanto para el ensayo P5 como para el P6 se observaban picos de <sup>238</sup>U, <sup>234</sup>U y del trazador (<sup>232</sup>U) (ANEXO I: ESPECTROS). En el ensayo P6 se comprueba que un 36% del uranio había quedado retenido en la columna y no había sido eluido con la disolución correspondiente. Sin embargo, en la última disolución que se pasa por la UTEVA ya no se observaban picos de uranio en el espectro, por lo que se había eliminado el uranio presente en la columna con la primera disolución.

Los rendimientos químicos de americio obtenidos son elevados y por ello no se observaron picos de ningún actínido en las disoluciones de regeneración de la DGA.

### 3.2. ACTIVIDAD

A continuación, se ha determinado la actividad presente en las muestras de agua potable analizadas tanto por electrodeposición (P1 – P4) como por microprecipitación (P5 – P6). A la hora de calcular la actividad de los diferentes isótopos presentes en dichas muestras, hay que destacar que los únicos isótopos que se detectan son los de uranio, ya que aparecen de forma natural como se ha comentado en el apartado 1.3.2 *Actínidos*. Es por eso, que en las muestras de agua potable los isótopos de plutonio y americio presentaban una actividad por debajo del límite de detección y, por tanto, se consideran despreciables.

En la siguiente tabla (Tabla 14) se muestran los valores de actividad para el  $^{238}\text{U}$  y el  $^{234}\text{U}$ , con sus respectivas incertidumbres calculadas con un factor de cobertura  $k=2$ , la media de los valores de actividad y la desviación estándar de estos valores. Además, también se ha añadido a la tabla los límites de detección para cada isótopo. Es importante destacar que pese a los bajos rendimientos químicos obtenidos para el uranio (entre un 2% y un 28%), todos los valores de actividad se encuentran por encima del LD y por tanto ha sido posible calcular dichas actividades con sus incertidumbres.

**Tabla 14. Actividad del U-238 y U-234 en muestras de agua potable.**

Ensayo	$^{238}\text{U}$		$^{234}\text{U}$		Ratio
	A (Bq/L) $\pm u$ (k=2)	LD (Bq/L)	A (Bq/L) $\pm u$ (k=2)	LD (Bq/L)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
P1	0,0133 $\pm$ 0,0015	0,0005	0,0263 $\pm$ 0,0025	0,0007	1,98
P2	0,0131 $\pm$ 0,0016	0,0006	0,0239 $\pm$ 0,0025	0,0007	1,83
P3	0,0138 $\pm$ 0,0015	0,0004	0,0229 $\pm$ 0,0023	0,0004	1,66
P4	0,0131 $\pm$ 0,0016	0,0002	0,0233 $\pm$ 0,0025	0,0004	1,77
P5	0,0127 $\pm$ 0,0051	0,0052	0,0279 $\pm$ 0,0079	0,0045	2,19
P6	0,0174 $\pm$ 0,0026	0,0005	0,0309 $\pm$ 0,0041	0,0005	1,77
<b>Media (SD)</b>	<b>0,014 (0,0018)</b>		<b>0,026 (0,0031)</b>		<b>1,87 (0,19)</b>

Para tener una idea de la magnitud de estos valores de actividad calculados, se van a comparar con los expuestos en la normativa española para aguas de consumo en situaciones normales, es decir, con el Real Decreto 314/2016. En la Tabla 8 se observa que las concentraciones máximas admisibles en el agua potable para el  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  son 2,8 Bq/L y 3,0 Bq/L, respectivamente. Comparando estos valores con los de la Tabla 14, se comprueba que se cumple con la normativa ya que se encuentran por debajo de los límites establecidos por esta, siendo la actividad media para el  $^{234}\text{U}$  de 0.026 Bq/L y de 0.014 Bq/L en el caso del  $^{238}\text{U}$ .

A continuación, se muestra un espectro de uranio para el ensayo P1 donde se pueden observar los picos de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  y del trazador  $^{232}\text{U}$  (Figura 23):

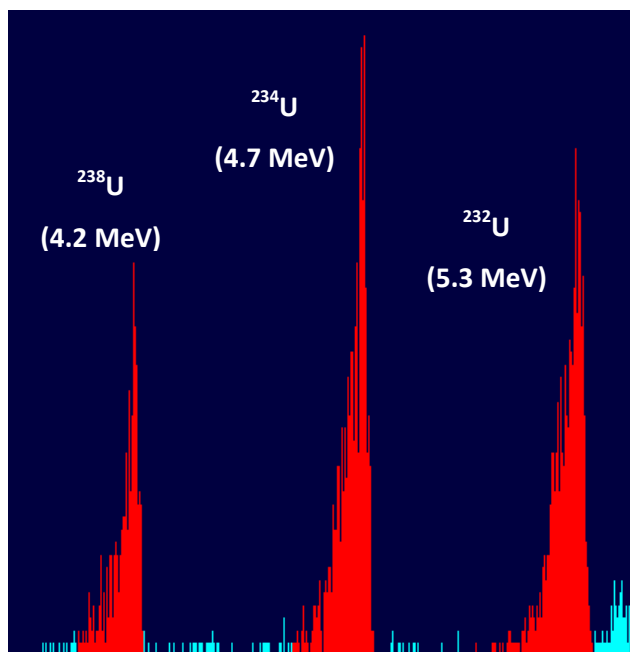


Figura 23. Espectro de uranio en el ensayo P1.

Por otra parte se ha calculado el ratio entre  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  para comprobar si se encontraban en equilibrio, ya que como se observa en la (Figura 24) deberían estarlo durante el proceso de desintegración. Sin embargo, se observa que el valor medio es 1,9, es decir, hay una mayor cantidad de  $^{234}\text{U}$  que  $^{238}\text{U}$  porque tiene una mayor solubilidad en aguas [35].

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.

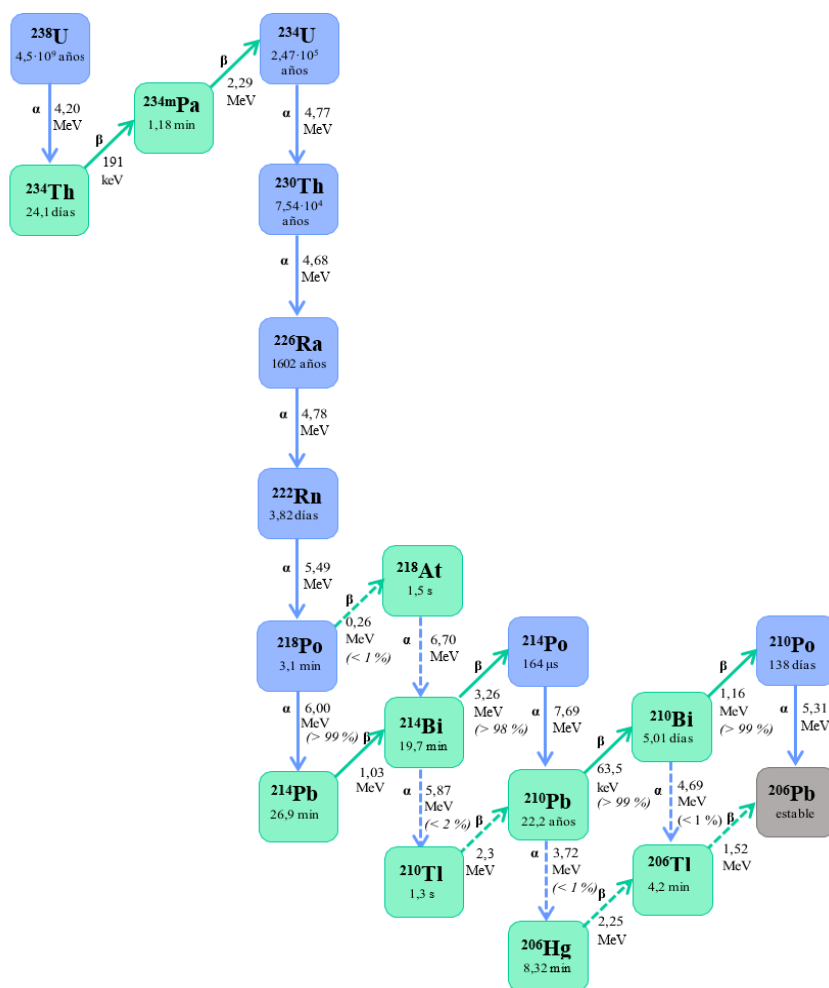


Figura 24. Cadena de desintegración del uranio. [36]

### 3.3. VALIDACIÓN DEL MÉTODO

Para validar el método que se ha desarrollado en este trabajo, se seleccionó una muestra de intercomparación del MAPEP, en concreto la muestra de agua MAPEP-01-W9, porque presentaba isótopos de los tres actínidos de interés. Se han analizado tres réplicas de dicha agua con el procedimiento completo empleando la microprecipitación como preparación de la fuente, ya que permite realizar la separación en un menor tiempo. A continuación, se muestran los valores de actividades calculadas para los isótopos de uranio, plutonio y americio que se han encontrado en la muestra (Tabla 15):

Tabla 15. Actividad de los isótopos de U, Pu y Am en la muestra de agua MAPEP-01-W9.

Ensayo	<sup>238</sup> U		<sup>234</sup> U	
	A (Bq/L) ± u (k=2)	Sesgo (%)	A (Bq/L) ± u (k=2)	Sesgo (%)
MI1	8,75 ± 1,03	12,2	0,95 ± 0,21	-3,32
MI2	8,34 ± 0,64	6,95	1,11 ± 0,18	13,71
MI3	8,09 ± 0,60	3,71	1,26 ± 0,18	28,87
<b>Media (SD)</b>	<b>8,39 (0,33)</b>	<b>7,62</b>	<b>1,11 (0,16)</b>	<b>13,09</b>
Ensayo	<sup>239/240</sup> Pu		<sup>241</sup> Am	
	A (Bq/L) ± u (k=2)	Sesgo (%)	A (Bq/L) ± u (k=2)	Sesgo (%)
MI1	2,67 ± 0,18	-10,6	1,31 ± 0,14	10,04
MI2	2,71 ± 0,19	-9,5	1,46 ± 0,16	22,98
MI3	2,78 ± 0,20	-7,18	1,46 ± 0,16	22,79
<b>Media (SD)</b>	<b>2,72 (0,05)</b>	<b>-9,09</b>	<b>1,41 (0,09)</b>	<b>18,6</b>

Se puede comprobar que se ha detectado actividad de los isótopos <sup>234</sup>U, <sup>238</sup>U, <sup>239/240</sup>Pu y <sup>241</sup>Am en la muestra de intercomparación. Las actividades de referencia, es decir, las proporcionadas por el programa MAPEP son las siguientes:

- <sup>234</sup>U: 0,98 Bq/L
- <sup>238</sup>U: 7,8 Bq/L
- <sup>239/240</sup>Pu: 2,99 Bq/L
- <sup>241</sup>Am: 1,19 Bq/L

Como se puede observar, los valores medios de actividad experimentales se asemejan bastante a los de referencia, siendo éstos 1,11 Bq/L y 8,39 Bq/L para al <sup>234</sup>U y <sup>238</sup>U, respectivamente; 2,72 Bq/L para el <sup>239/240</sup>Pu y 1,41 Bq/L en el caso de <sup>241</sup>Am.

Para evaluar la exactitud entre la actividad experimental y la actividad de referencia, se ha calculado el sesgo, cuya expresión es:

$$Sesgo (\%) = \frac{A_{exp} - A_{ref}}{A_{ref}} \cdot 100 \quad (23)$$

siendo:  $A_{exp}$  la actividad calculada experimentalmente mediante la ecuación (11);  $A_{ref}$  actividad de referencia proporcionada por el organismo externo.

El programa MAPEP toma como aceptados valores de actividad cuyo sesgo sea menor al ±30%. Por tanto, los ensayos realizados son correctos ya que se ha obtenido una media de sesgos del 8% y 13% para el <sup>238</sup>U y <sup>234</sup>U, respectivamente; -9% para el <sup>239/240</sup>Pu y 19% para el <sup>241</sup>Am. Así mismo también es importante reseñar que en ninguna de las muestras individuales se ha obtenido un sesgo mayor. Por último, el programa MAPEP establecía una actividad nula en el caso del <sup>238</sup>Pu y experimentalmente, la actividad de este isótopo era inferior al límite de detección. A la vista de los resultados se puede considerar que el procedimiento propuesto es desde el punto de vista de la exactitud, un procedimiento válido. Además, y en relación a la precisión, es decir a la repetitividad del procedimiento, la dispersión entre las actividades de las tres réplicas analizadas ha sido pequeña para todos los isótopos, con valores para la

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.

desviación estándar relativa del 4% para  $^{238}\text{U}$ , del 14% para  $^{234}\text{U}$ , de 2% para  $^{239/240}\text{Pu}$  y del 6% para  $^{241}\text{Am}$ .

A continuación, se muestran como ejemplo los espectros de uranio (Figura 25), plutonio (Figura 26) y americio (Figura 27) del ensayo MI2 realizado a la muestra de intercomparación, donde se pueden observar los picos del trazador y los de los isótopos presentes en dicha muestra:

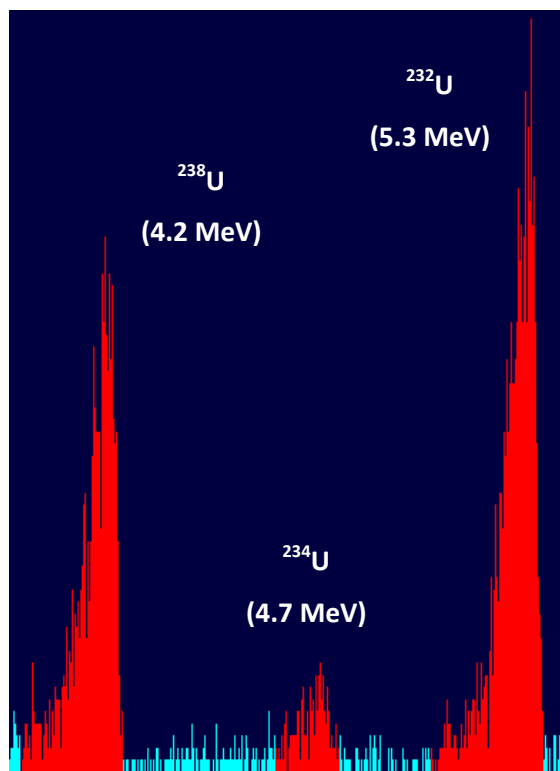


Figura 25. Espectro de uranio en el ensayo MI2.

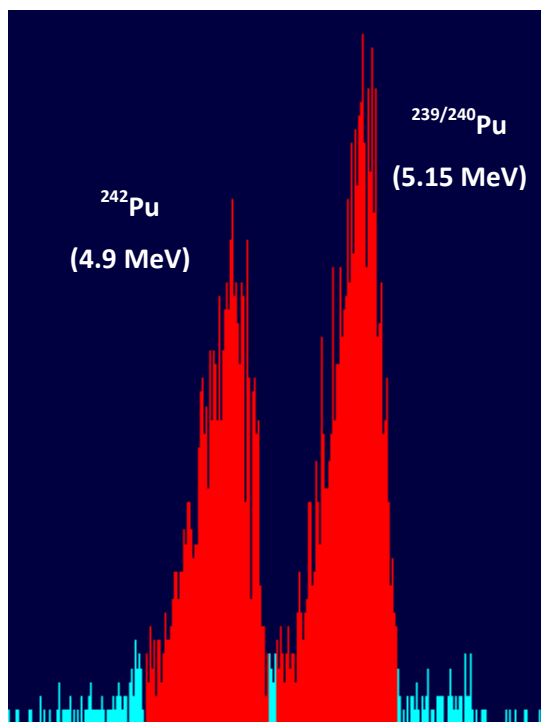


Figura 26. Espectro de plutonio en el ensayo MI2.

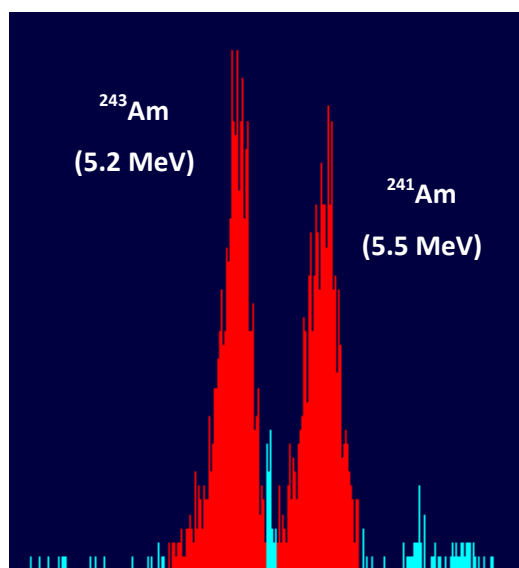


Figura 27. Espectro de americio en el ensayo MI2.

### 3.4. RESOLUCIÓN

Por último, se realizó el cálculo de la resolución tanto para las muestras calculadas mediante electrodeposición como microprecipitación, con el objetivo de poder comparar ambas y determinar cuál de las dos formas de preparar la fuente es mejor en referencia a este parámetro. Como ya se ha explicado en el apartado 2.4. *Espectrometría alfa*, la resolución se obtiene a partir del ancho de un pico de emisión alfa al dividir entre dos la altura de dicho pico. Hay que partir de que interesan valores bajos de resolución, ya que de esta forma se está indicando que los picos son más estrechos y por tanto aparecerán más separados entre ellos y es mucho más fácil cuantificarlos.

En la Tabla 16 se muestran las resoluciones obtenidas con el procedimiento de electrodeposición para las muestras de agua potable (P1 – P4). Se observa que por lo general, cuando la preparación de la fuente se realiza mediante electrodeposición, las resoluciones obtenidas son buenas, con una media de 45,36 keV para el americio, de 51,64 keV para el uranio y de 61,18 keV para el plutonio.

**Tabla 16. Resolución del U, Pu y Am empleando la electrodeposición como preparación de la fuente.**

	U	Pu	Am
Ensayo	Resolución (keV)	Resolución (keV)	Resolución (keV)
P1	57,74	69,51	52,47
P2	31,09	53,56	39,36
P3	66,63	60,81	44,8
P4	51,08	60,82	44,79
<b>Media (SD)</b>	<b>51,64 (15,11)</b>	<b>61,18 (6,52)</b>	<b>45,36 (5,39)</b>

Por otro lado, en la Tabla 17 se muestran los resultados de resolución para los ensayos donde se ha aplicado la técnica de microprecipitación (M1 – M3, P5 – P6, MI1 – MI3). Los resultados de resolución siguen el mismo patrón que para electrodeposición, siendo la resolución del americio ligeramente mejor a la del uranio y este a su vez mejor resolución que el plutonio, siendo sus valores medios de resolución de 70,75, 72,09 y 99,17, respectivamente. Los valores que poseen un asterisco (55,71 para el plutonio y 25,09 para el americio) no se han tenido en cuenta a la hora de realizar el cálculo de resolución media ni de desviación estándar, ya que en estos ensayos se obtuvieron rendimientos químicos muy bajos por filtrarse de forma rápida, como se ha comentado en el apartado 3.1. *Evaluación del rendimiento químico*, y no se consideran fiables.



**Tabla 17. Resolución del U, Pu y Am empleando la microprecipitación como preparación de la fuente.**

	U	Pu	Am
Ensayo	Resolución	Resolución	Resolución
M1	89,06	55,71*	67,18
M2	88,84	102,01	72,42
M3	50,18	89,01	25,09*
P5	90,03	53,70	58,23
P6	33,31	134,49	71,65
MI1	79,96	112,86	80,61
MI2	76,51	112,87	83,84
MI3	68,85	89,23	61,33
<b>Media (SD)</b>	<b>72,09 (20,59)</b>	<b>99,17 (25,50)</b>	<b>70,75 (9,40)</b>

Comparando las resoluciones de la electrodeposición y la microprecipitación, se puede comprobar como la segunda proporciona una peor resolución que la primera, con valores más elevados de acuerdo a la bibliografía. Se produce un incremento medio de 20 keV, 38 keV y 25 keV para uranio, plutonio y americio, respectivamente. Sin embargo, aunque los picos de la resolución obtenidos mediante la microprecipitación son más anchos que en el caso de la electrodeposición, su cuantificación se ha podido realizar correctamente al no existir solapamiento entre los picos mostrados en cada espectro. Además, aunque la resolución empeore ligeramente, esta técnica de preparación de la fuente es más conveniente en caso de emergencia radiológica ya que permite obtener la actividad de cada isótopo en un tiempo mucho menor, como se analizará en el apartado posterior.

Se muestra como ejemplo la comparación de un pico en un espectro en el que la preparación de la fuente se ha realizado por microprecipitación y otro por electrodeposición, para que puedan apreciarse las diferencias mencionadas. En los picos de uranio (Figura 28) y plutonio (Figura 29) se puede observar esta gran diferencia, mientras que en los picos de americio (Figura 30) la diferencia no es tan apreciable ya que, como se ha dicho, este es el que mejor resolución tiene en ambos casos de preparación de la fuente.

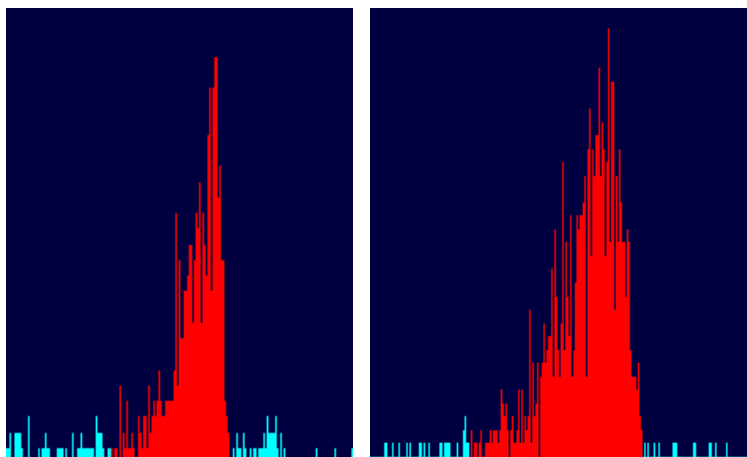


Figura 28. Pico del trazador de U en la electrodeposición (izquierda) y en la microprecipitación (derecha).

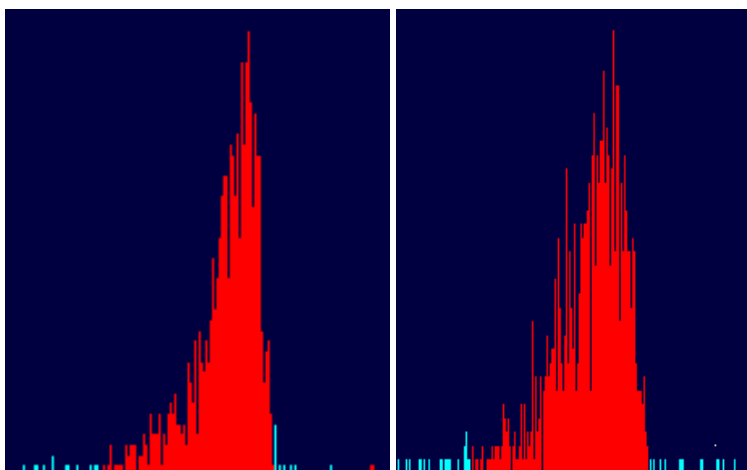


Figura 29. Pico del trazador de Pu en la electrodeposición (izquierda) y en la microprecipitación (derecha).

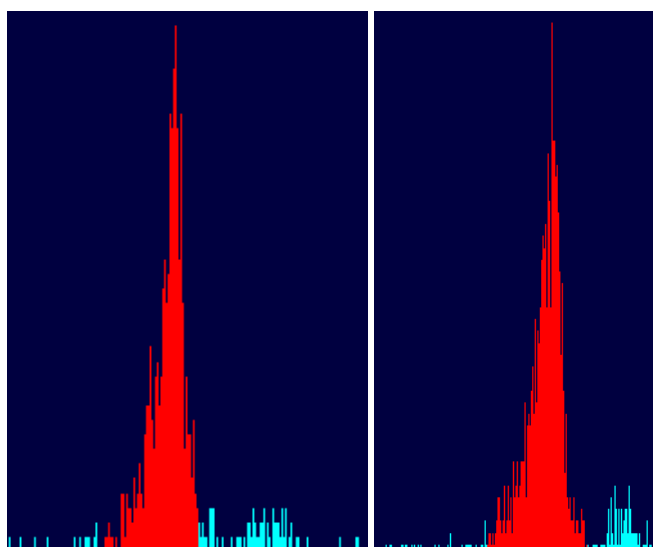


Figura 30. Pico del trazador de Am en la electrodeposición (izquierda) y en la microprecipitación (derecha).

### 3.5. ANÁLISIS DE TIEMPOS DE DETERMINACIÓN

El procedimiento de determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en aguas propuesto, se trata de un procedimiento rápido adecuado para situaciones de emergencia nuclear o radiactiva, por lo se ha evaluado el tiempo que se tardaría en dar una respuesta en caso de contaminación de las aguas. De esta forma, se ha llevado a cabo un estudio de los tiempos dedicados a cada una de las etapas del procedimiento, teniendo en cuenta tanto el procedimiento propuesto con la etapa de preparación de la fuente por electrodeposición como por microprecipitación.

En la Figura 31 se muestra un esquema donde se indica el tiempo invertido en cada etapa del procedimiento experimental completo junto a las dos alternativas de preparación de la fuente. Si se realiza el procedimiento empleando la electrodeposición como preparación de la fuente, se comprueba que se necesitarían unas 10 horas aproximadamente desde el pretratamiento de la muestra hasta finalizar la preparación de la fuente, sin tener en cuenta la medida. Sin embargo, cuando el procedimiento se realiza mediante la microprecipitación, el tiempo invertido desde el pretratamiento hasta la finalización de la preparación de la fuente serían aproximadamente 7 horas, sin tener en cuenta la medida de las muestras. Por tanto, se comprueba que mediante la microprecipitación el tiempo empleado para obtener la actividad de los isótopos es mucho menor que en el caso de la electrodeposición, por lo que se optimiza el procedimiento y permite dar una respuesta más rápida en caso de emergencia.

En cuanto a la medida de las muestras por espectrometría alfa, el tiempo necesario para completar esta etapa depende de la actividad de la muestra, oscilando entre 5 horas y 5 días. En emergencias, debido a que la muestra sería muy activa, se podría medir en 5 horas.

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.

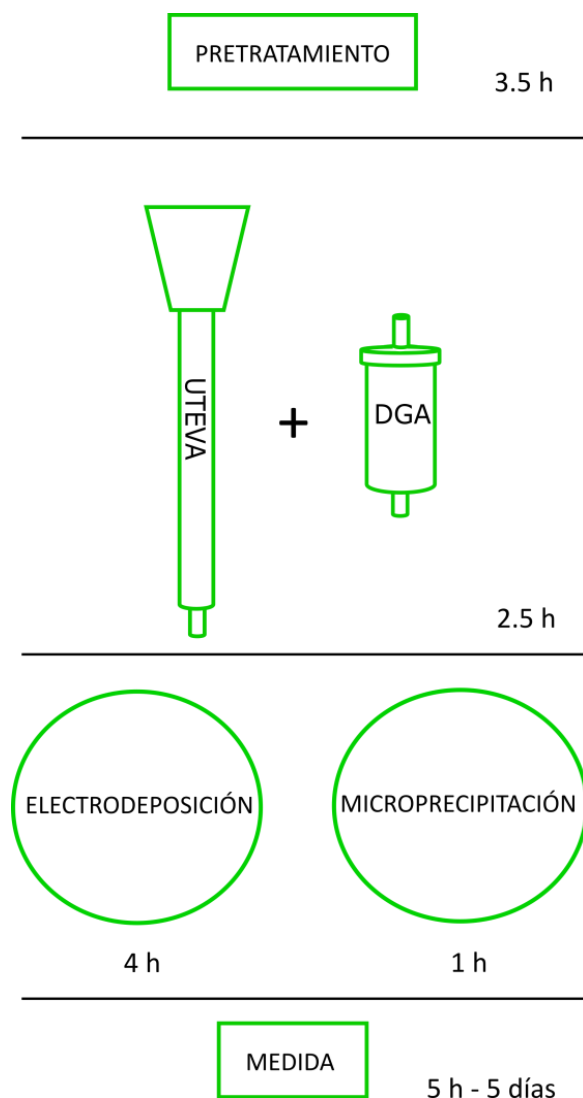


Figura 31. Esquema de las etapas del procedimiento experimental y sus respectivos tiempos.

## CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

Para concluir, se ha cumplido con el principal objetivo del trabajo, ya que se ha conseguido elaborar un procedimiento que permite calcular la actividad de los principales isótopos de uranio ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}$ ), plutonio ( $^{239+240}\text{Pu}$  y  $^{238}\text{Pu}$ ) y americio ( $^{241}\text{Am}$ ) en muestras de agua de manera secuencial y lo más rápido y eficaz posible.

Para ello, se ha preconcentrado la muestra inicialmente con cloruro de hierro (III) y se ha conseguido obtener por separado cada actínido mediante el uso de dos resinas de extracción cromatográfica, la UTEVA y la DGA.

Además, se han comparado dos técnicas alternativas para la preparación de la fuente que son la electrodeposición y la microprecipitación, seleccionando finalmente la microprecipitación por su mayor rapidez, y se ha empleado un equipo de espectrometría alfa para su medida.

Se ha conseguido validar el procedimiento que emplea la microprecipitación como preparación de la fuente, debido a la exactitud y repetitividad de los resultados obtenidos, con sesgos por debajo del 30% en todos los casos y desviaciones estándar relativas inferiores al 15%.

Los valores de rendimientos químicos obtenidos para el plutonio y el americio fueron muy elevados (superiores al 80%) en prácticamente todos los ensayos realizados para las muestras de agua potable y la de intercomparación, y también para las dos técnicas de preparación de la fuente (electrodeposición y microprecipitación). En cuanto al plutonio, se han confirmado los buenos resultados obtenidos en estudios previos del laboratorio. Sin embargo, el procedimiento de determinación de americio no se había puesto a punto hasta el momento y se ha confirmado que el procedimiento seleccionado es muy eficaz para este actínido. Además, la elección de la resina DGA para separar dicho actínido, los reactivos elegidos y el tiempo empleado para su filtrado han resultado ser los acertados.

En relación al uranio, se ha observado que su rendimiento químico es bastante bajo en comparación con el plutonio y americio, con valores medios del 15% tanto para electrodeposición como microprecipitación. Se intentó averiguar en qué etapa del procedimiento se producía la pérdida de uranio. Por un lado, se descartó la posibilidad de que se perdiera muestra al preparar la fuente mediante microprecipitación, debido a que se demostró lo eficaz que era esa técnica para el actínido al obtener rendimientos químicos superiores al 80%. Por otro lado, se estudiaron los resultados de los rendimientos químicos obtenidos para las disoluciones que regeneran las resinas UTEVA y DGA, y se pudo afirmar que parte del uranio no había sido eluido por completo en la etapa de separación química y el restante se había perdido presumiblemente en el proceso de precipitación con hierro. Por ello, un posible trabajo futuro consistiría en identificar exactamente la etapa en la que se pierde el uranio e intentar modificar el procedimiento para mejorar su rendimiento químico de separación. Cabe destacar, que aunque se hayan obtenido mejores o peores resultados de rendimientos químicos, las actividades de cada isótopo de los tres actínidos presentes en las muestras de agua analizadas, han podido calcularse en todos los ensayos realizados por los bajos límites de detección que presenta el procedimiento.

En relación a las distintas técnicas de preparación de la fuente alfa, al haber empleado también la electrodeposición como preparación de la fuente se ha podido observar la diferencia de los

## Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.

espectros generados entre esta y la microprecipitación. Se observaban picos más anchos y juntos en la microprecipitación, y más estrechos y separados en la electrodeposición, hecho que ha quedado evidenciado en el cálculo de la resolución, al obtenerse mejores resoluciones en la electrodeposición frente a la microprecipitación. Ambas preparaciones de la fuente han sido eficaces a la hora de obtener los actínidos de manera secuencial, eligiendo para este trabajo la técnica de microprecipitación por su mayor rapidez (7 horas al emplear la microprecipitación como preparación de la fuente frente a 10 horas si se emplea la electrodeposición).

Finalmente, se ha de comentar que para poder llevar a cabo el trabajo, primero se realizó un estudio previo de los conceptos más importantes en radiactividad y cuáles eran las principales características de los tres actínidos estudiados. Al realizar un estudio bibliográfico de los diferentes procedimientos, equipos y reactivos que existen hoy en día para su obtención en muestras de agua, se consiguió ampliar los conocimientos sobre este campo.

## CAPÍTULO 5: BIBLIOGRAFÍA

- [1] “44. ¿Nucleido e isótopo son conceptos equivalentes?” [Online]. Available: <https://www.foronuclear.org/es/100957-faqas-sobre-energia/capitulo-4/115669-44-inucleido-e-isotopo-son-conceptos-equivalentes>. [Accessed: 24-Oct-2019].
- [2] J. Ródenas Diago, *Introducción a la ingeniería de la contaminación radiactiva*. Valencia, España, 2003.
- [3] “La radiación ionizante y su interacción con la materia.” [Online]. Available: <https://fororadon.wordpress.com/2017/02/27/la-radiacion-ionizante-y-su-interaccion-con-la-materia/>. [Accessed: 01-Dec-2019].
- [4] “Radiación Alfa ( $\alpha$ ).” [Online]. Available: <https://www.quimicas.net/2015/08/ejemplos-de-radiacion-alfa.html>. [Accessed: 01-Dec-2019].
- [5] “Información básica sobre la radiación | EPA en español | US EPA.” [Online]. Available: <https://espanol.epa.gov/espanol/informacion-basica-sobre-la-radiacion>. [Accessed: 24-Oct-2019].
- [6] “Actínidos: una familia emblemática de elementos químicos.” [Online]. Available: [http://www.rac.es/6/6\\_2\\_2.php?idC=492&idN3=30&idPromo=31](http://www.rac.es/6/6_2_2.php?idC=492&idN3=30&idPromo=31). [Accessed: 24-Nov-2019].
- [7] “Uranio | Características, yacimientos, usos, origen | Elemento metálico.” [Online]. Available: <https://www.rocasym minerales.net/uranio/>. [Accessed: 24-Nov-2019].
- [8] “uranium | Definition, Properties, Uses, & Facts | Britannica.” [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/uranium>. [Accessed: 24-Nov-2019].
- [9] F. ARNAUD *et al.*, “Radionuclide data,” *Sci. Total Environ.*, vol. 1, no. February, pp. 837–850, 2006.
- [10] “Plutonium | Britannica.com.” [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/plutonium>. [Accessed: 24-Nov-2019].
- [11] “Plutonio - Características, usos y obtención.” [Online]. Available: <https://energia-nuclear.net/funcionamiento-central-nuclear/combustible-nuclear/plutonio>. [Accessed: 24-Nov-2019].
- [12] “Americium | chemical element | Britannica.” [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/americium>. [Accessed: 24-Nov-2019].
- [13] A. Habibi, B. Boulet, M. Gleizes, D. Larivière, and G. Cote, “Rapid determination of actinides and  $^{90}\text{Sr}$  in river water,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 883, pp. 109–116, Jul. 2015.
- [14] Bernd Kahn, *Radioanalytical Chemistry Experiments*. Atlanta, GA, USA, 2007.
- [15] B. Lemons, H. Khaing, A. Ward, and P. Thakur, “A rapid method for the sequential separation of polonium, plutonium, americium and uranium in drinking water,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 136, no. August 2017, pp. 10–17, 2018.
- [16] J. Groska, N. Vajda, Z. Molnár, E. Bokori, P. Szeredy, and M. Zagyvai, “Determination of actinides in radioactive waste after separation on a single DGA resin column,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 309, no. 3, pp. 1145–1158, 2016.
- [17] S. L. Maxwell and B. K. Culligan, “Rapid separation method for emergency water and urine samples,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 279, no. 3, pp. 901–907, 2009.
- [18] S. L. Maxwell and B. K. Culligan, “Rapid column extraction method for actinides and

- 89/90Sr in water samples," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 267, no. 3, pp. 537–543, 2006.
- [19] M. Saez Muñoz, "Determinación de la actividad de Pu-238 Y Pu-239/240 en muestras de agua por espectrometría alfa.," Universidad Politécnica de Valencia, 2014.
- [20] S. C. Metzger *et al.*, "Optimization of uranium and plutonium separations using TEVA and UTEVA cartridges for MC-ICP-MS analysis of environmental swipe samples," *Talanta*, vol. 198, no. February, pp. 257–262, 2019.
- [21] Triskem, "DGA Resin (Normal and Branched)," vol. 33, no. 0, pp. 5–9, 2015.
- [22] L. Hallstadius, "A method for the electrodeposition of actinides, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research," 223, pp. 266–267, 1984.
- [23] J. Lehto and X. Hou, *Chemistry and Analysis of Radionuclides: Laboratory Techniques and Methodology*. 2011.
- [24] Eichrom Technologies, "Rare Earth Fluoride Microprecipitation," vol. 14, no. 2, pp. 1–7, 2014.
- [25] Maxwell, "Rapid Determination of Pu, Am, and Cm in 80L Seawater Samples," no. 3, pp. 2–3, 1955.
- [26] S. Salminen, J. Paatero, T. Jaakkola, and J. Lehto, "Americium and curium deposition in Finland from the Chernobyl accident," *Radiochim. Acta*, vol. 93, no. 12, pp. 771–779, 2005.
- [27] H. Khaing and P. Thakur, "Rapid sequential separation method for <sup>210</sup>Po and actinides in air filter samples," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 314, no. 2, pp. 1383–1392, 2017.
- [28] I. W. Croudace, P. E. Warwick, D. G. Reading, and B. C. Russell, "Recent contributions to the rapid screening of radionuclides in emergency responses and nuclear forensics," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 85, pp. 120–129, 2016.
- [29] "Reglamento (Euratom) 2016/52 del Consejo," 2016.
- [30] EPA, "Radiological Laboratory Sample Analysis Guide for Incidents of National Significance – Radionuclides in Water," 2008.
- [31] "Real Decreto 314/2016," 2016.
- [32] A. J. Sevilla Terrasa, "Desarrollo de un procedimiento de análisis del contenido radiactivo de Uranio en muestras sólidas basado en pretratamiento por fusión.," 2017.
- [33] Triskem, "UTEVA resin," vol. 33, pp. 1–2, 2015.
- [34] K. A. Bollen, "Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida.," 2008.
- [35] M. C. Marusia Rentería Villalobos, "Modelo conceptual de las concentraciones de uranio en agua superficial y subterránea en la zona de San Marcos-Sacramento," 2007.
- [36] M. Saez Muñoz, "Desarrollo de procedimientos rápidos de ensayo para la vigilancia radiológica ambiental en situaciones de emergencia.," Universidad Politécnica de Valencia, 2018.



## ***PRESUPUESTO***

---

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.

## 1. INTRODUCCIÓN AL PRESUPUESTO

En este apartado se va a realizar el estudio económico de los costes que ha supuesto la elaboración del presente trabajo. Hay que tener en cuenta que durante la realización de cada una de las etapas del procedimiento experimental, se consumieron diferentes recursos que son los que se van a evaluar en este presupuesto. Por un lado, hay que evaluar la mano de obra encargada tanto de la parte experimental como de la que lleva a cabo el análisis y cálculo de resultados. Por otro lado, se valoran los equipos utilizados para poder realizar el procedimiento completo y finalmente, se evalúan las diferentes sustancias químicas y material empleado.

## 2. PRESUPUESTOS PARCIALES

A continuación, se muestra con detalle los costes de personal, equipamiento y fungibles consumidos durante el desarrollo de este trabajo, así como los costes de los diferentes componentes de estos recursos, con la finalidad de poder calcular el presupuesto total.

### 2.1. PERSONAL

La mano de obra encargada de realizar los ensayos debe ser alguien con experiencia en este campo y que posea mucha precisión y habilidad, ya que en este trabajo se requería la separación de tres radionucleidos a partir de una misma muestra de agua, por lo que la destreza es muy importante para obtener buenos resultados. Para esta parte, se va a tener en cuenta que la realiza un Técnico de laboratorio, mientras que para la realización de los cálculos una vez terminados los ensayos, se necesita a un Técnico de análisis de resultados.

Para calcular el coste del Técnico de laboratorio, cabe destacar que se realizaron 4 ensayos de electrodeposición en el que se emplearon 10 horas por ensayo y 8 ensayos de microprecipitación invirtiendo 7 horas por ensayo. Por otra parte, para la medición en horas del Técnico de análisis de resultados, se ha estimado que se tardan unas 2 horas aproximadamente en realizar los cálculos de un ensayo. En la siguiente tabla (Tabla 18) se recogen los costes del personal:

Tabla 18. Presupuesto parcial del personal.

Personal	Coste empresa (€/h)	Medición (h)	Coste (€)
Técnico laboratorio	14,16	96	1359,36
Técnico análisis resultados	17,19	24	412,56
		<b>TOTAL</b>	<b>1771,92</b>

## 2.2. EQUIPAMIENTO

Para el cálculo del presupuesto parcial del equipamiento, se han considerado los equipos principales como el espectrómetro alfa y sus componentes, pero también los auxiliares (balanza analítica, bomba, etc.). Para calcular el coste de los diferentes equipos, primero se ha de calcular el precio unitario del mismo en €/h según el precio del equipo y su periodo de vida útil. A esto, hay que aplicarle el tiempo que se ha usado el equipo durante el trabajo (en horas) y el nivel de uso del mismo durante su funcionamiento. En la Tabla 19 se muestran los detalles de cálculos para cada equipo:

**Tabla 19. Presupuesto parcial del equipamiento.**

Equipo	Precio equipo (€)	Vida útil (años)	Precio unitario (€/h)	Medición (h)	Nivel de uso (%)	Coste (€)
Placa calefactora multiplaza	1350	6	0,130	28	66,66	2,43
Bombas de vacío	1800	8	0,130	34	100	4,43
Cámaras de vacío	800	8	0,058	34	33,33	0,66
Balanza analítica con calibración interna	1045	10	0,061	3	100	0,18
Fuente de alimentación EP-603	85	6	0,008	4	100	0,03
Espectrómetro alfa + componentes	17985	10	0,205	1000	60	123,18
Ordenador personal	1000	5	0,116	24	25	0,70
Bomba de filtración V-300	2400	6	0,232	6	100	1,39
<b>TOTAL</b>						<b>133,01</b>

## 2.3. FUNGIBLES

Se considera fungible a aquel material que se va a consumir durante la realización de los ensayos. En esta clasificación se han incluido los reactivos, trazadores, material fungible y otro tipo de material empleado, que se van a explicar a continuación.

### 2.3.1. REACTIVOS

En la Tabla 20 se muestra con detalle el coste que ha generado el uso de cada reactivo, dependiendo de la cantidad empleada en los diferentes ensayos.

**Tabla 20. Coste de los reactivos empleados.**

Reactivos	ud	Precio unitario (€/ud)	Medición (ud)	Coste (€)
Ácido nítrico (65%)	L	27,93	0,3021	8,44
Ácido clorhídrico (37%)	L	25,40	0,1043	2,65
Amoniaco (25%)	L	21,00	0,1260	2,65
Cloruro de hierro (III)	g	0,03	0,1800	0,01
Nitrito de sodio	g	0,04	0,9000	0,03
Ácido oxálico (0,5M)	g	0,03	8,5100	0,29
Rongalite	g	0,04	1,4580	0,06
Cloruro de hidroxilamina	g	0,40	0,6264	0,25
Peróxido de hidrógeno (30%)	L	43,50	0,0200	0,87
Sulfato de sodio	g	0,04	1,3640	0,05
Ácido sulfúrico (98%)	L	30,50	0,0036	0,11
Portador de Cerio	g	0,19	0,0012	0,00
Cloruro de titanio (III) (10%)	L	55,94	0,0040	0,22
Ácido fluorhídrico (49%)	L	29,31	0,0240	0,70
Etanol (100%)	L	32,00	0,1056	3,38
Azul de timol (1%)	L	9,01	0,0060	0,05
			<b>TOTAL</b>	<b>19,77</b>

### 2.3.2. TRAZADORES

Los trazadores empleados para la realización del trabajo fueron:  $^{232}\text{U}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  y  $^{243}\text{Am}$ . Aunque son sustancias químicas al igual que los reactivos, se han evaluado por separado ya que el cálculo del coste se realiza de forma diferente, como se puede observar en la Tabla 21. El precio unitario del trazador depende de la actividad del mismo, por lo que según el consumo en los diferentes ensayos, se calculará el coste de cada trazador.

**Tabla 21. Coste de los trazadores.**

Trazadores	A (bq)	Coste (€)	Precio unitario (€/Bq)	Disolución (Bq/mL)	Medición (mL)	Coste (€)
$^{232}\text{U}$ (D16)	22410	2000	0,09	2,0532	5,0	0,92
$^{232}\text{U}$ (D45118)	27,56	500	18,14	0,1120	0,3	0,61
$^{242}\text{Pu}$ (P24)	52,44	1000	19,07	0,1044	2,4	4,78
$^{243}\text{Am}$ (D23113)	1784	2000	1,12	0,0574	3,6	0,23
					<b>TOTAL</b>	<b>6,54</b>

### 2.3.3. MATERIAL FUNGIBLE

El material que se ha considerado fungible es aquel que se desechaba una vez utilizado durante el procedimiento. En la Tabla 22 se detalla el cálculo del coste para este tipo de material, a partir de su precio unitario y la cantidad utilizada en total.

**Tabla 22. Coste del material fungible.**

Material fungible	Precio unitario (€/ud)	Medición (ud)	Coste (€)
Papel indicador pH (1 - 14)	0,03	45	1,35
Papel indicador pH (1 - 3,5)	0,03	24	0,72
Filtro (Whatman GF/C)	0,49	9	4,41
Plancheta acero inox. (D = 25 mm)	0,80	46	36,80
Resina DGA (cartucho 2 mL )	16,90	9	152,10
Resina UTEVA (columna 2 mL)	14,80	9	133,20
Pipeta pasteur	0,02	33	0,66
Embudo filtración + filtro (microprecip.)	2,20	24	52,80
Tubo centrífuga 50 mL	0,124	100	12,40
<b>TOTAL</b>			<b>382,04</b>

### 2.3.1. OTROS MATERIALES

En la Tabla 23 se muestra el material en el que se ha tenido que invertir para poder llevar a cabo los ensayos y el cual se puede reutilizar repetidas veces durante años. Por ello, el coste corresponde a una primera compra de dicho material, según su precio y cantidad necesaria para la realización de un ensayo.

**Tabla 23. Coste del resto de material de laboratorio.**

Material	Precio unitario (€/ud)	Medición (ud)	Coste (€)
Vaso precipitados 4 L	9,80	1	9,80
Vaso precipitados 1 L	1,92	1	1,92
Vaso precipitados 50 mL	0,62	6	3,72
Probeta polipropileno 1L	7,76	1	7,76
Probeta vidrio 25 mL	2,92	1	2,92
Pipeta certificada 2 - 20 µL	87,40	1	87,40
Pipeta certificada 20 - 200 µL	87,40	1	87,40
Pipeta 100 - 1000 µL	87,40	1	87,40
Matraz Erlenmeyer 100 mL	1,02	1	1,02
Vidrio de reloj (D = 180 mm)	2,81	1	2,81
Vidrio de reloj (D = 45 mm)	0,57	2	1,14
Material filtración	169,33	1	169,33
Varilla de vidrio	7,74	1	7,74
Pipeta 5mL	1,19	1	1,19
Pera de goma	4,30	1	4,30
Celdas electrodeposición	100,00	2	200,00
<b>TOTAL</b>			<b>675,85</b>

El presupuesto parcial de todos los fungibles es el siguiente (Tabla 24):

**Tabla 24. Presupuesto parcial de los fungibles.**

Descripción	Coste (€)
Reactivos	19,77
Trazadores	6,54
Material fungible	382,04
Otro material	675,85
<b>TOTAL</b>	<b>1084,19</b>

### 3. PRESUPUESTO TOTAL

Una vez calculado el coste del presupuesto parcial, se va a elaborar el presupuesto total para poder calcular el coste total del desarrollo de este trabajo. Para ello, se va a calcular el Presupuesto de Ejecución de Material (PEM) a partir de la suma de los presupuestos parciales calculados anteriormente (personal, equipamiento y fungibles). A continuación, se calculan los Gastos Generales (GG) que corresponden a los gastos de luz, agua, etc. como un 15% del PEM. Una vez calculado el PEM y el GG, se puede determinar el Presupuesto de Inversión como la suma de estos dos. Finalmente, para calcular el Presupuesto Total hay que aplicar un 21% de IVA al Presupuesto de Inversión. El detalle de estos cálculos se recoge en la siguiente tabla (Tabla 25):

**Tabla 25. Presupuesto total.**

Descripción	Importe (€)
Personal	1771,92
Equipamiento	133,01
Fungibles	1084,19
Presupuesto de Ejecución de Material (PEM)	2989,12
Gastos Generales (15%)	448,37
Presupuesto de Inversión	3437,49
IVA 21%	721,87
<b>Presupuesto Total</b>	<b>4159,37</b>

El coste total del proyecto asciende a una cantidad de cuatro mil ciento cincuenta y nueve euros con treinta y siete céntimos.

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.



## ***ANEXOS***

---

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.

## ANEXO I: ESPECTROS

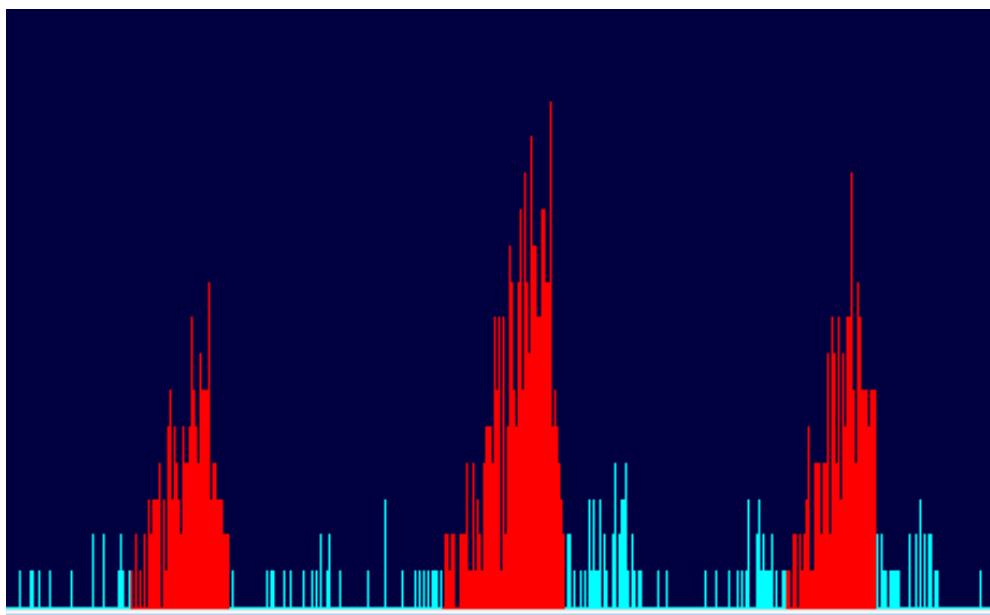


Figura 32. Espectro regeneración UTEVA muestra P5.

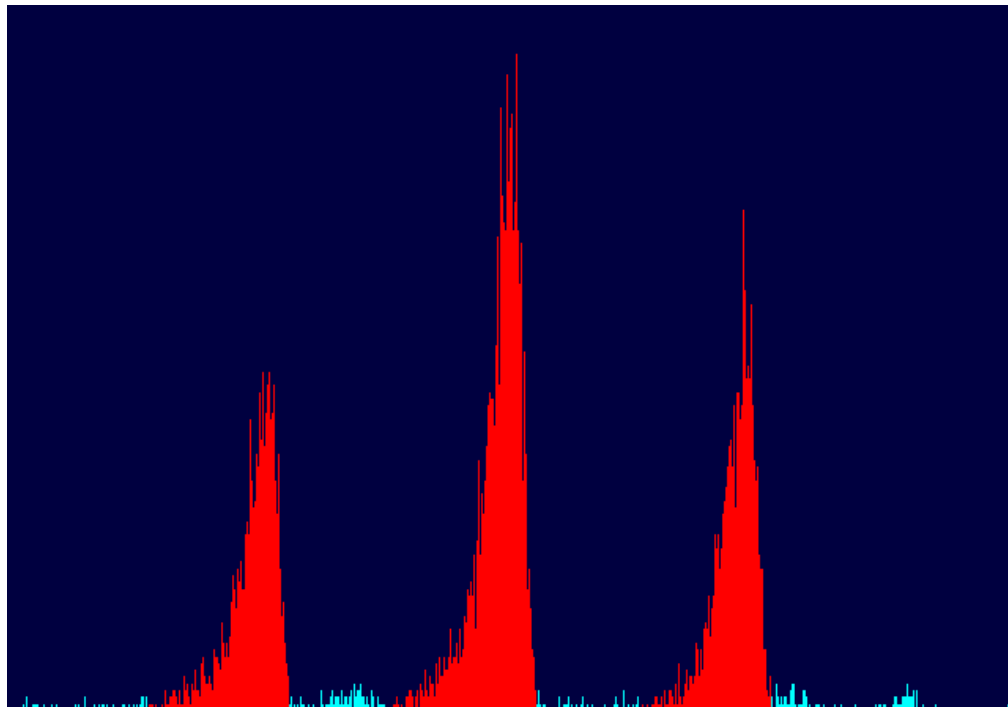


Figura 33. Espectro regeneración UTEVA muestra P6.



## ANEXO II: TABLAS DE RESULTADOS

Tabla 26. Cálculo completo del RQ del trazador de U en los diferentes ensayos.

Muestra	Detector	Fecha cont.	Canal inicial	Canal final	Cuentas t	t t (s)	cps t	u(cps t)	Fondo	Cuentas ft	t ft	cps ft	u(cps ft)
P1	ALFA 2	20/03/2019	1019 (5173 keV)	1100 (5353 keV)	1022	300000	0,00341	0,00011	F0719-A2	0	300000	0	0
P2	ALFA 2	27/03/2019	999 (5128 keV)	1100 (5352 keV)	871	300000	0,00290	0,00010	F0719-A2	0	300000	0	0
P3	ALFA 2	12/04/2019	980 (5086 keV)	1093 (5337 keV)	788	300000	0,00263	0,00009	F0719-A2	1	300000	3,3E-06	3,3E-06
P4	ALFA 2	30/04/2019	1020 (5175 keV)	1090 (5330 keV)	687	262617	0,00262	0,00010	F1719-A2	13	300000	4,3E-05	1,2E-05
M1	ALFA 2	23/04/2019	972 (5068 keV)	1142 (5446 keV)	1374	75458	0,01820	0,00049	F0719-A2	1	300000	3,3E-06	3,3E-06
M2	ALFA 2	10/05/2019	960 (5041 keV)	1144 (5450 keV)	5042	245613	0,02053	0,00029	F1719-A2	46	300000	1,5E-04	2,3E-05
M3	ALFA 3	13/05/2019	860 (5124 keV)	997 (5506 keV)	2665	151427	0,01760	0,00034	F1719-A3	20	300000	6,7E-05	1,5E-05
P5	ALFA 1	17/05/2019	1000 (5179 keV)	1073 (5343 keV)	140	300000	0,00047	0,00004	F2119-A1	15	267272	5,6E-05	1,4E-05
P6	ALFA 2	17/05/2019	998 (5125 keV)	1095 (5341 keV)	587	300000	0,00196	0,00008	F2019-A2	31	300000	1,0E-04	1,9E-05
MI1	ALFA 2	10/06/2019	982 (5090 keV)	1096 (5343 keV)	946	300000	0,00315	0,00010	F2119-A2	27	267263	1,0E-04	1,9E-05
MI2	ALFA 1	18/06/2019	942 (5049 keV)	1072 (5341 keV)	2002	252076	0,00794	0,00018	F2619-A1	44	256350	1,7E-04	2,6E-05
MI3	ALFA 2	18/06/2019	933 (4981 keV)	1092 (5335 keV)	2084	252059	0,00827	0,00018	F2119-A2	33	267263	1,2E-04	2,1E-05

Tabla 27. Continuación cálculo completo del RQ del trazador de U en los diferentes ensayos.

Muestra	A t (Bq/mL)	u(A t) (Bq/mL)	V t (mL)	u(V t) (mL)	$\Delta T$ (años)	DECAY	RT	u(RT)	RD	u(RD) k=1	RQ (%)	u(RQ) k=1	u(RQ) k=2
P1	0,112	0,0013	1,000	0,00854	0,942	0,991	0,03070	0,0011	0,2635	0,0012	11,65	0,41	0,81
P2	0,112	0,0013	1,000	0,00854	0,962	0,990	0,02617	0,0010	0,2635	0,0012	9,93	0,37	0,74
P3	0,112	0,0013	0,500	0,00854	1,005	0,990	0,04732	0,0020	0,2635	0,0012	17,96	0,75	1,49
P4	0,112	0,0013	0,500	0,00854	1,055	0,990	0,04642	0,0021	0,2635	0,0012	17,62	0,78	1,57
M1	2,053	0,0200	0,050	0,00171	25,962	0,773	0,22941	0,0102	0,2635	0,0012	87,06	3,90	7,81
M2	2,053	0,0200	0,050	0,00171	26,009	0,772	0,25693	0,0098	0,2635	0,0012	97,50	3,76	7,52
M3	2,053	0,0200	0,050	0,00171	26,017	0,772	0,22109	0,0090	0,2635	0,0012	83,90	3,42	6,84
P5	2,053	0,0200	0,050	0,00171	26,028	0,772	0,00518	0,0006	0,2564	0,0012	2,02	0,22	0,44
P6	2,053	0,0200	0,050	0,00171	26,028	0,772	0,02338	0,0013	0,2635	0,0012	8,87	0,51	1,02
MI1	2,053	0,0200	0,050	0,00171	26,094	0,772	0,03853	0,0019	0,2635	0,0012	14,62	0,72	1,45
MI2	0,112	0,0013	1,000	0,00854	1,189	0,988	0,07020	0,0019	0,2564	0,0012	27,38	0,76	1,51
MI3	0,112	0,0013	1,000	0,00854	1,189	0,988	0,07358	0,0020	0,2635	0,0012	27,92	0,75	1,51

Tabla 28. Cálculo completo del RQ del trazador de Pu en los diferentes ensayos.

Muestra	DETECTOR	FECHA CONT.	Canal inicial	Canal final	Cuentas t	t t (s)	cps t	u(cps t)	Fondo	Cuentas ft	t ft	cps ft
P1	ALFA 4	25/03/2019	763 (4619 keV)	912 (4942 keV)	1091	300000	0,00364	0,00011	F0819-A4	20	300000	6,67E-05
P2	ALFA 5	25/03/2019	784 (4661 keV)	907 (4935 keV)	1429	300000	0,00476	0,00013	F0819-A5	13	300000	4,33E-05
P3	ALFA 4	16/04/2019	785 (4666 keV)	909 (4935 keV)	1416	300000	0,00472	0,00013	F0819-A4	17	300000	5,67E-05
P4	ALFA 4	23/04/2019	774 (4642 keV)	914 (4946 keV)	1361	259017	0,00525	0,00014	F0819-A4	20	300000	6,67E-05
M1	ALFA 5	05/04/2019	829 (4761 keV)	898 (4915 keV)	73	300000	0,00024	0,00003	F0819-A5	8	300000	2,67E-05
M2	ALFA 4	03/05/2019	701 (4484 keV)	910 (4937 keV)	1477	300000	0,00492	0,00013	F1719-A4	19	300000	6,33E-05
M3	ALFA 4	07/05/2019	752 (4595 keV)	908 (4932 keV)	1172	245116	0,00478	0,00014	F1719-A4	11	300000	3,67E-05
P5	ALFA 4	17/05/2019	719 (4523 keV)	902 (4919 keV)	1597	300000	0,00532	0,00013	F2119-A5	10	300000	3,33E-05
P6	ALFA 4	21/05/2019	720 (4525 keV)	898 (4911 keV)	1421	267233	0,00532	0,00014	F2119-A5	10	300000	3,33E-05
MI1	ALFA 4	10/06/2019	759 (4610 keV)	901 (4918 keV)	1752	300000	0,00584	0,00014	F2119-A4	14	300000	4,67E-05
MI2	ALFA 4	14/06/2019	793 (4683 keV)	903 (4922 keV)	1721	300000	0,00574	0,00014	F2119-A4	13	300000	4,33E-05
MI3	ALFA 5	14/06/2019	788 (4670 keV)	892 (4901 keV)	1572	300000	0,00524	0,00013	F2119-A5	7	300000	2,33E-05
Muestra	u(cps ft)	A t (Bq/mL)	u(A t) (Bq/mL)	V t (mL)	u(V t) (mL)	RT	u(RT)	RD	u(RD) k=1	RQ (%)	u(RQ) k=1	u(RQ) k=2
P1	1,49E-05	0,1044	8,35E-04	0,2	0,0017	0,1710	0,0057	0,270	0,0012	64,60	2,12	4,23
P2	1,20E-05	0,1044	8,35E-04	0,2	0,0017	0,2261	0,0066	0,266	0,0012	85,70	2,51	5,02
P3	1,37E-05	0,1044	8,35E-04	0,2	0,0017	0,2233	0,0066	0,270	0,0012	84,92	2,50	4,99
P4	1,49E-05	0,1044	8,35E-04	0,2	0,0017	0,2485	0,0074	0,270	0,0012	81,62	2,44	4,88
M1	9,43E-06	0,1044	8,35E-04	0,2	0,0017	0,0104	0,0014	0,266	0,0012	3,90	0,54	1,08
M2	1,45E-05	0,1044	8,35E-04	0,2	0,0017	0,2328	0,0067	0,270	0,0012	86,33	2,53	5,07
M3	1,11E-05	0,1044	8,35E-04	0,2	0,0017	0,2272	0,0072	0,270	0,0012	84,28	2,70	5,41
P5	1,05E-05	0,1044	8,35E-04	0,2	0,0017	0,2534	0,0071	0,270	0,0012	93,97	2,65	5,30
P6	1,05E-05	0,1044	8,35E-04	0,2	0,0017	0,2531	0,0074	0,270	0,0012	93,86	2,77	5,55
MI1	1,25E-05	0,1044	8,35E-04	0,2	0,0017	0,2775	0,0075	0,270	0,0012	102,91	2,80	5,61
MI2	1,20E-05	0,1044	8,35E-04	0,2	0,0017	0,2727	0,0074	0,270	0,0012	100,70	2,77	5,53
MI3	8,82E-06	0,1044	8,35E-04	0,2	0,0017	0,2498	0,0070	0,266	0,0012	93,13	2,65	5,29

Tabla 29. Cálculo completo del RQ del trazador de Am en los diferentes ensayos.

Muestra	DETECTOR	FECHA CONT.	Canal inicial	Canal final	Cuentas t	t t(s)	cps t	u(cps t)	Fondo	Cuentas ft	t ft	cps ft	u(cps ft)
P1	ALFA 4	07/03/2019	986 (5103 keV)	1099 (5350 keV)	990	300000	0,0033	1,05E-04	F0819-A4	5	300000	1,67E-05	7,45E-06
P2	ALFA 4	12/03/2019	982 (5094 keV)	1081 (5310 keV)	650	300000	0,0022	8,50E-05	F0819-A4	5	300000	1,67E-05	7,45E-06
P3	ALFA 5	16/04/2019	967 (5069 keV)	1085 (5333 keV)	1143	300000	0,0038	1,13E-04	F0819-A5	14	300000	4,67E-05	1,25E-05
P4	ALFA 5	23/04/2019	987 (5114 keV)	1076 (5313 keV)	763	259016	0,0029	1,07E-04	F0819-A5	10	300000	3,33E-05	1,05E-05
M1	ALFA 5	02/04/2019	981 (5100 keV)	1072 (5304 keV)	601	274020	0,0022	8,95E-05	F0819-A5	10	300000	3,33E-05	1,05E-05
M2	ALFA 3	03/05/2019	863 (5132 keV)	950 (5374 keV)	1230	300000	0,0041	1,17E-04	F1719-A3	20	300000	6,67E-05	1,49E-05
M3	ALFA 3	07/05/2019	859 (5121 keV)	947 (5366 keV)	204	245044	0,0008	5,83E-05	F1719-A3	21	300000	7,00E-05	1,53E-05
P5	ALFA 5	17/05/2019	966 (5066 keV)	1069 (5297 keV)	1265	300000	0,0042	1,19E-04	F2119-A5	6	300000	2,00E-05	8,16E-06
P6	ALFA 5	21/05/2019	971 (5078 keV)	1071 (5301 keV)	1191	267229	0,0045	1,29E-04	F2119-A5	6	300000	2,00E-05	8,16E-06
MI1	ALFA 5	10/06/2019	959 (5051 keV)	1080 (5322 keV)	1311	300000	0,0044	1,21E-04	F2119-A5	8	300000	2,67E-05	9,43E-06
MI2	ALFA 3	07/06/2019	920 (5291 keV)	1013 (5550 keV)	1107	300000	0,0037	1,11E-04	F2119-A3	22	267066	8,24E-05	1,76E-05
MI3	ALFA 3	14/06/2019	876 (5168 keV)	955 (5388 keV)	1075	300000	0,0036	1,09E-04	F2119-A3	9	267066	3,37E-05	1,12E-05



Tabla 30. Continuación cálculo completo del RQ del trazador de Am en los diferentes ensayos.

Muestra	A t (Bq/mL)	u(A t) (Bq/mL)	V t (mL)	u(V t) (mL)	A t (Bq)	u(A t) (Bq)	RT	u(RT)	RD	u(RD) k=1	RQ (%)	u(RQ) k=1	u(RQ) k=2
P1	0,05774	0,00038	0,3	0,00854	0,0173	5,06E-04	0,19	0,0082	0,27	0,0012	70,30	3,06	6,13
P2	0,05774	0,00038	0,3	0,00854	0,0173	5,06E-04	0,12	0,0061	0,27	0,0012	46,04	2,28	4,56
P3	0,05774	0,00038	0,3	0,00854	0,0173	5,06E-04	0,22	0,0091	0,27	0,0012	81,62	3,45	6,89
P4	0,05774	0,00038	0,3	0,00854	0,0173	5,06E-04	0,17	0,0079	0,27	0,0012	63,16	2,98	5,96
M1	0,05774	0,00038	0,3	0,00854	0,0173	5,06E-04	0,12	0,0064	0,27	0,0012	46,84	2,40	4,79
M2	0,05774	0,00038	0,3	0,00854	0,0173	5,06E-04	0,23	0,0096	0,22	0,0011	105,36	4,38	8,77
M3	0,05774	0,00038	0,3	0,00854	0,0173	5,06E-04	0,04	0,0037	0,22	0,0011	19,92	1,68	3,36
P5	0,05774	0,00038	0,3	0,00854	0,0173	5,06E-04	0,24	0,0099	0,27	0,0012	91,01	3,73	7,45
P6	0,05774	0,00038	0,3	0,00854	0,0173	5,06E-04	0,26	0,0106	0,27	0,0012	96,22	4,00	7,99
MI1	0,05774	0,00038	0,3	0,00854	0,0173	5,06E-04	0,25	0,0101	0,27	0,0012	94,19	3,83	7,66
MI2	0,05774	0,00038	0,3	0,00854	0,0173	5,06E-04	0,21	0,0089	0,22	0,0011	94,24	4,05	8,10
MI3	0,05774	0,00038	0,3	0,00854	0,0173	5,06E-04	0,20	0,0087	0,22	0,0011	92,72	3,97	7,95

Tabla 31. Cálculo completo de la actividad de <sup>238</sup>U en muestras de agua potable.

Muestra	Canal inicial	Canal final	Cuentas	t (s)	cps m	u(cps m)	Fondo m	Cuentas fm
P1	517 (4053 keV)	600 (4238 keV)	500	300000	0,00167	0,00007	F0719-A2	11
P2	513 (4044 keV)	600 (4238 keV)	422	300000	0,00141	0,00007	F0719-A2	12
P3	482 (3974 keV)	596 (4229 keV)	800	300000	0,00267	0,00009	F0719-A2	17
P4	520 (4059 keV)	596 (4229 keV)	643	262617	0,00245	0,00010	F1719-A2	2
P5	512 (4088 keV)	575 (4228 keV)	124	300000	0,00041	0,00004	F2119-A1	40
P6	505 (4025 keV)	594 (4224 keV)	494	300000	0,00165	0,00007	F2019-A2	5
t fm	cps fm	u(cps fm)	V m (L)	u(V m) (L)	A (Bq/L)	u(A) (Bq/L) k=1	u(A) (Bq/L) k=2	LD (Bq/L)
300000	3,67E-05	1,11E-05	4	0,0058	0,013	0,0008	0,00153	0,00049
300000	4,00E-05	1,15E-05	4	0,0058	0,013	0,0008	0,00164	0,00060
300000	5,67E-05	1,37E-05	4	0,0058	0,014	0,0008	0,00152	0,00039
300000	6,67E-06	4,71E-06	4	0,0058	0,013	0,0008	0,00156	0,00019
267272	1,50E-04	2,37E-05	4	0,0058	0,013	0,0025	0,00507	0,00517
300000	1,67E-05	7,45E-06	4	0,0058	0,017	0,0013	0,00255	0,00047

Tabla 32. Cálculo completo de la actividad de <sup>234</sup>U en muestras de agua potable.

Muestra	Canal inicial	Canal final	Cuentas	t (s)	cps m	u(cps m)	Fondo m	Cuentas fm
P1	764 (4605 keV)	857 (4812 keV)	991	300000	0,00330	0,00010	F0719-A2	23
P2	768 (4614 keV)	852 (4801 keV)	772	300000	0,00257	0,00009	F0719-A2	20
P3	736 (4542 keV)	853 (4803 keV)	1321	300000	0,00440	0,00012	F0719-A2	22
P4	748 (4569 keV)	849 (4794 keV)	1145	262617	0,00436	0,00013	F1719-A2	11
P5	759 (4639 keV)	829 (4795 keV)	207	300000	0,00069	0,00005	F2119-A1	30
P6	762 (4600 keV)	852 (4801 keV)	873	300000	0,00291	0,00010	F2019-A2	6
t fm	cps fm	u(cps fm)	V m (L)	u(V m) (L)	A (Bq/L)	u(A) (Bq/L) k=1	u(A) (Bq/L) k=2	LD (Bq/L)
300000	7,67E-05	1,60E-05	4	5,77E-03	0,026	1,25E-03	2,51E-03	0,0007
300000	6,67E-05	1,49E-05	4	5,77E-03	0,024	1,26E-03	2,52E-03	0,0007
300000	7,33E-05	1,56E-05	4	5,77E-03	0,023	1,15E-03	2,29E-03	0,0004
300000	3,67E-05	1,11E-05	4	5,77E-03	0,023	1,24E-03	2,49E-03	0,0004
267272	1,12E-04	2,05E-05	4	5,77E-03	0,028	3,93E-03	7,87E-03	0,0045
300000	2,00E-05	8,16E-06	4	5,77E-03	0,031	2,06E-03	4,12E-03	0,0005

Tabla 33. Cálculo completo de la actividad del  $^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}$  en la muestra de intercomparación.

$^{238}\text{U}$								
Muestra	Canal inicial	Canal final	Cuentas	t (s)	cps m	u(cps m)	Fondo m	Cuentas fm
MI1	491 (3994 keV)	597 (4232 keV)	1016	300000	0,00339	0,00011	F2119-A2	4
MI2	462 (3978 keV)	580 (4240 keV)	1545	252076	0,00613	0,00016	F2619-A1	70
MI3	476 (3961 keV)	597 (4232 keV)	1504	252059	0,00597	0,00015	F2119-A2	4
t fm	cps fm	u(cps fm)	V m (L)	u(V m) (L)	A (Bq/L)	u(A) (Bq/L) k=1	u(A) (Bq/L) k=2	LD (Bq/L)
267263	1,50E-05	7,48E-06	0,01	2,89E-05	8,75	0,51	1,03	0,10
256350	2,73E-04	3,26E-05	0,01	2,89E-05	8,34	0,32	0,64	0,24
267263	1,50E-05	7,48E-06	0,01	2,89E-05	8,09	0,30	0,60	0,06
$^{234}\text{U}$								
Muestra	Canal inicial	Canal final	Cuentas	t (s)	cps m	u(cps m)	Fondo m	Cuentas fm
MI1	787 (4656 keV)	855 (4808 keV)	114	300000	0,00038	0,000036	F2119-A2	4
MI2	772 (4668 keV)	834 (4807 keV)	209	252076	0,00083	0,000057	F2619-A1	12
MI3	773 (4625 keV)	852 (4801 keV)	238	252059	0,00094	0,000061	F2119-A2	4
t fm	cps fm	u(cps fm)	V m (L)	u(V m) (L)	A (Bq/L)	u(A) (Bq/L) k=1	u(A) (Bq/L) k=2	LD (Bq/L)
267263	1,50E-05	7,48E-06	0,01	2,89E-05	0,95	0,11	0,21	0,10
256350	4,68E-05	1,35E-05	0,01	2,89E-05	1,11	0,09	0,18	0,11
267263	1,50E-05	7,48E-06	0,01	2,89E-05	1,26	0,09	0,18	0,06

Tabla 34. Cálculo completo de la actividad del  $^{239/240}\text{Pu}$  en la muestra de intercomparación.

Muestra	Canal inicial	Canal final	Cuentas	t (s)	cps m	u(cps m)	Fondo m	Cuentas fm
MI1	907 (4931 keV)	1020 (5177 keV)	2233	300000	0,0074	1,58E-04	F2119-A4	8
MI2	912 (4942 keV)	1019 (5175 keV)	2212	300000	0,0074	1,57E-04	F2119-A4	8
MI3	902 (4924 keV)	1017 (5181 keV)	2067	300000	0,0069	1,52E-04	F2119-A5	3
t fm	cps fm	u(cps fm)	V m (L)	u(V m) (L)	A (Bq/L)	u(A) (Bq/L) k=1	u(A) (Bq/L) k=2	LD (Bq/L)
300000	2,7E-05	9,43E-06	0,01	2,89E-05	2,673	0,092	0,184	0,019
300000	2,7E-05	9,43E-06	0,01	2,89E-05	2,706	0,094	0,187	0,019
300000	1,0E-05	5,77E-06	0,01	2,89E-05	2,775	0,099	0,199	0,014

Tabla 35. Cálculo completo de la actividad del  $^{241}\text{Am}$  en la muestra de intercomparación.

Muestra	Canal inicial	Canal final	Cuentas	t (s)	cps m	u(cps m)	Fondo m	Cuentas fm
MI1	1094 (5353 keV)	1177 (5540 keV)	993	300000	0,00331	1,05E-04	F2119-A5	8
MI2	1025 (5584 keV)	1103 (5803 keV)	984	300000	0,00328	1,05E-04	F2119-A3	62
MI3	968 (5425 keV)	1034 (5609 keV)	923	300000	0,00308	1,01E-04	F2119-A3	22
t fm	cps fm	u(cps fm)	V m (L)	u(V m) (L)	A (Bq/L)	u(A) (Bq/L) k=1	u(A) (Bq/L) k=2	LD (Bq/L)
300000	2,67E-05	9,43E-06	0,01	2,89E-05	1,31	0,068	0,135	0,021
267066	2,32E-04	2,95E-05	0,01	2,89E-05	1,46	0,082	0,163	0,063
267066	8,24E-05	1,76E-05	0,01	2,89E-05	1,46	0,080	0,160	0,040

Tabla 36. Cálculo completo del RQ del trazador de U en la regeneración de las muestras P5 y P6.

Muestra	Detector	Fecha cont.	Canal inicial	Canal final	Cuentas t	t t(s)	cps t	u(cps t)	Fondo	Cuentas ft	t ft	cps ft	u(cps ft)
P5	ALFA 4	29/05/2019	1024 (5186 keV)	1094 (5339 keV)	270	300000	0,0009	0,00005	F2119-A4	4	300000	0,00001	0,00001
P6	ALFA 4	03/06/2019	965 (5057 keV)	1100 (5352 keV)	2198	300000	0,0073	0,00016	F2119-A4	9	300000	0,00003	0,00001
Muestra	A t (Bq/mL)	u(A t) (Bq/mL)	V t (mL)	u(V t) (mL)	$\Delta T$ (años)	DECAY	RT	u(RT)	RD	u(RD) k=1	RQ (%)	u(RQ) k=1	u(RQ) k=2
P5	2,053	0,02	0,05	0,0017	26,06	0,77	0,011	0,0008	0,26	0,0012	4,36	0,31	0,63
P6	2,053	0,02	0,05	0,0017	26,07	0,77	0,092	0,0038	0,26	0,0012	35,91	1,50	3,00

Tabla 37. Cálculo completo de la actividad del  $^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}$  en la regeneración de las muestras P5 y P6.

$^{238}\text{U}$									
Muestra	Canal inicial	Canal final	Cuentas	t (s)	cps m	u(cps m)	Fondo m	Cuentas fm	
P5	517 (4089 keV)	592 (4250 keV)	217	300000	0,00072	4,91E-05	F2119-A4	4	
P6	442 (3929 keV)	590 (4246 keV)	1969	300000	0,00656	1,48E-04	F2119-A4	9	
t fm	cps fm	u(cps fm)	V m (L)	u(V m) (L)	A (Bq/L)	u(A) (Bq/L) k=1	u(A) (Bq/L) k=2	LD (Bq/L)	
300000	1,33E-05	6,67E-06	4	0,0058	0,0159	0,0016	0,0032	8,95E-04	
300000	3,00E-05	1,00E-05	4	0,0058	0,0177	0,0008	0,0017	1,51E-04	
$^{234}\text{U}$									
Muestra	Canal inicial	Canal final	Cuentas	t (s)	cps m	u(cps m)	Fondo m	Cuentas fm	
P5	758 (4607 keV)	852 (4811 keV)	434	300000	0,0014	6,94E-05	F2119-A4	9	
P6	700 (4482 keV)	853 (4813 keV)	3578	300000	0,0119	1,99E-04	F2119-A4	11	
t fm	cps fm	u(cps fm)	V m (L)	u(V m) (L)	A (Bq/L)	u(A) (Bq/L) k=1	u(A) (Bq/L) k=2	LD (Bq/L)	
300000	3,00E-05	1,00E-05	4	0,0058	0,032	0,0028	0,0055	0,0012	
300000	3,67E-05	1,11E-05	4	0,0058	0,032	0,0014	0,0029	0,0002	

Desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación secuencial de uranio, plutonio y americio en muestras de agua.