



**Máster Universitario en Física Nuclear**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**Comparación y validación de métodos  
para la medida de la actividad de  $^{90}\text{Sr}$  por  
radiación Cerenkov en muestras biológicas  
y de sedimentos**

Realizado por:

**Jorge Rivera Silva**

Universidad de Sevilla  
Facultad de Física, Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear  
Sevilla, España  
2017

# **Comparación y validación de métodos para la medida de la actividad de $^{90}\text{Sr}$ por radiación Cerenkov en muestras biológicas y de sedimentos**

Realizado por:

Jorge Rivera Silva

Trabajo Fin de Máster presentado para optar al título de:  
Máster Universitario en Física Nuclear

Directores:

Dr. Guillermo Manjón Collado  
Profesor Titular de la Universidad de Sevilla

Dr. Santiago Hurtado Bermúdez  
Centro de Investigación, Tecnología e Innovación, CITIUS, Universidad de Sevilla

Universidad de Sevilla  
Facultad de Física, Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear  
Sevilla, España  
2017

*Para investigar la verdad es preciso dudar, en  
cuanto sea posible, de todas las cosas una vez  
en la vida.*

*René Descartes*

## **Agradecimientos**

Me gustaría dedicar unas líneas en esta sección a todos aquellos que, de una manera o de otra, han colaborado para que este proyecto saliera adelante. En primer lugar, agradecer la labor de mis directores D. Guillermo Manjón y D. Santiago Hurtado, porque sin su dedicación, sus aportaciones, su sabiduría y sobre todo su paciencia, este barco no hubiera llegado a buen puerto. En segundo lugar, dar las gracias a mis compañeros del Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla, José Moreno, Ana Calleja, Juana Barroso, Cristina Román y Jesús Mesurado por su apoyo, gran ayuda y buenos consejos. Y en tercer lugar, y especialmente, dar las gracias a mi mujer y a mi hijo, por el apoyo incondicional y el cariño, sin los que este trabajo no hubiera sido posible.

Gracias.

## Contenido

	<b>Pág.</b>
<b>1 Introducción.....</b>	<b>7</b>
1.1 Objeto y alcance.....	7
1.2 Metodología.....	7
1.3 Estimación de incertidumbres.....	8
1.4 El $^{90}\text{Sr}$ y su importancia ambiental.....	8
<b>2 Métodos radioquímicos para la medida de <math>^{90}\text{Sr}</math>.....</b>	<b>10</b>
2.1 Introducción.....	10
2.2 Método de extracción solvente con HDEHP.....	10
2.2.1 Descripción.....	11
2.2.2 Equipos, materiales, reactivos y disoluciones empleados.....	13
2.2.3 Desarrollo.....	14
2.2.4 Determinación del rendimiento químico del proceso.....	17
2.3 Método de extracción cromatográfica con resinas Sr.....	25
2.3.1 Descripción.....	27
2.3.2 Equipos, materiales, reactivos y disoluciones empleados.....	29
2.3.3 Desarrollo.....	30
2.3.4 Puesta a punto del método.....	33
2.3.5 Determinación del rendimiento químico del proceso.....	35
<b>3 Determinación de <math>^{90}\text{Sr}</math> por radiación Cerenkov con un espectrómetro de centelleo líquido.....</b>	<b>40</b>
3.1 Radiación Cerenkov.....	40
3.2 Caracterización del espectrómetro de centello líquido para la medida por radiación Cerenkov.....	41
3.2.1 El espectrómetro Perkin Elmer 1220 Quantulus <sup>TM</sup> .....	41
3.2.2 Configuración de medida.....	45
3.2.3 Factores que afectan a la eficiencia de recuento.....	48
3.2.4 Determinación de la eficiencia de recuento para $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ .....	51
3.2.5 Determinación de la eficiencia de recuento para $^{90}\text{Y}$ .....	55
3.2.6 Caracterización de la extinción por color.....	58
<b>4 Resultados y discusión.....</b>	<b>70</b>
4.1 Introducción.....	70
4.2 Materiales de referencia.....	70
4.3 Método de extracción solvente con HDEHP.....	71
4.3.1 Validación de resultados.....	75
4.4 Método de extracción cromatográfica con resinas Sr.....	76
4.4.1 Validación de resultados.....	80

4.5 Comparación de ambos métodos en base a otros aspectos .....	81
<b>5 Resumen y conclusiones.....</b>	<b>84</b>

# 1 Introducción

La medida de la concentración de actividad de  $^{90}\text{Sr}$  en muestras biológicas y suelos y sedimentos constituye uno de los ensayos que más comúnmente se demanda como parte integrante de los análisis de control radiológico, y es una prueba obligada tras un accidente o un ensayo nuclear. Este trabajo Fin de Máster pretende comparar y validar dos de los métodos para la medida de  $^{90}\text{Sr}$  en muestras biológicas y sedimentos, que se emplean en el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla para este cometido.

## 1.1 Objeto y alcance

El objeto de este Trabajo Fin de Máster es realizar un estudio comparativo y validar dos métodos de determinación de la concentración de actividad de  $^{90}\text{Sr}$  en muestras biológicas y sedimentos. Uno de los métodos se basa en la determinación del  $^{90}\text{Sr}$  a partir de la separación de su descendiente, el  $^{90}\text{Y}$ , mediante de extracción solvente con HDEHP. El segundo de los métodos consiste en la determinación del  $^{90}\text{Sr}$  a partir de la separación de este mismo isótopo empleando columnas cromatográficas con resinas Sr.

Los objetivos principales de este Trabajo Fin de Master pueden resumirse en los siguientes:

- Poner a punto los métodos indicados anteriormente para el análisis de muestras biológicas, concretamente muestras de leche y vegetales, así como para sedimentos.
- Realizar un estudio comparativo de los métodos que permita establecer la idoneidad de uno u otro en función de las necesidades.
- Como parte del proceso de medida de  $^{90}\text{Sr}$ , caracterizar el espectrómetro de centelleo líquido Perkin Elmer Quantulus 1220 para la medida de  $^{90}\text{Y}$  por radiación Cerenkov, determinando para ello la eficiencia de recuento en cada uno de los métodos indicados y analizar los posibles factores que influyen en esta determinación, como el fenómeno de atenuación debido al color de la muestra.
- Realizar la validación de los métodos de medida considerados, empleando para ello muestras de referencia (materiales de referencia certificados) procedentes del Organismo Internacional de la Energía Atómica (IAEA).
- Aplicar una sistemática uniforme de estimación de incertidumbres, siguiendo las recomendaciones del documento JCGM 100 “Guía para la expresión de la incertidumbre de medida” (GUM) publicada por el JCGM-BIPM (JCGM 2008).

## 1.2 Metodología

La metodología seguida en este trabajo se ha basado, por una parte, en la revisión y puesta a punto de dos métodos radioquímicos para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$ , y por otra, en el análisis de los resultados obtenidos tras la aplicación de estos métodos a muestras de referencia. Estos

resultados han permitido validar y comparar ambos métodos, así como sacar conclusiones sobre su aplicación en diferentes matrices.

### **1.3 Estimación de incertidumbres**

Como se ha indicado anteriormente, en este trabajo se han seguido las recomendaciones de la GUM (JCGM 2008) para la estimación de todas las incertidumbres de medida. Para ello, en cada caso, se ha partido de una función de varias variables que define el modelo de la medición, a la que se le ha aplicado la Ley de propagación de incertidumbres. Una vez identificadas las contribuciones de incertidumbre asociadas a cada variable, estas contribuciones se han estimado individualmente según su tipología (A o B), asociándoles una distribución de probabilidad estadística. A continuación, se han determinado los coeficientes de sensibilidad asociados a cada una de las contribuciones y se ha calculado la incertidumbre típica combinada de la medición, con un factor de cobertura  $k = 1$ . En los resultados finales, como la concentración de actividad de las muestras analizadas, esta incertidumbre se ha expandido con un factor que, para una distribución normal, garantice una cobertura de al menos un 95.45%.

### **1.4 El $^{90}\text{Sr}$ y su importancia ambiental**

El estroncio, Sr, con número atómico  $Z = 38$  y número másico  $A = 87.62$  uma, es un elemento químico, perteneciente al grupo de los metales alcalino-térreos, que actúa con estado de oxidación +2, al igual que el calcio o el bario, entre los cuales se sitúa en la tabla periódica. Es de color plateado brillante y se oxida rápidamente en contacto con el aire, adquiriendo un tono amarillento, por lo que, para prevenir su oxidación, suele conservarse en aceite mineral o parafina. Dada su elevada reactividad, en la naturaleza suele encontrarse formando sulfato de estroncio ( $\text{SrSO}_4$ ) y carbonato de estroncio ( $\text{SrCO}_3$ ) (Lide 2003).

Además de los cuatro isótopos estables del estroncio,  $^{84}\text{Sr}$  (abundancia natural: 0.56%),  $^{86}\text{Sr}$  (9.86%),  $^{87}\text{Sr}$  (7%) y  $^{88}\text{Sr}$  (82.58%), se han contabilizado 34 isótopos radiactivos de este elemento (Sonzogni 2017). Entre estos radioisótopos, son de especial interés por su importancia ambiental, el  $^{89}\text{Sr}$  y el  $^{90}\text{Sr}$ , sobre todo este último, dado su relativamente largo periodo de semidesintegración ( $T_{1/2} = 28.8$  años) (BIPM 2004; BIPM 2010), que hace que permanezca en el medio ambiente durante bastante tiempo.

El  $^{90}\text{Sr}$  es un subproducto de la fisión nuclear y se encuentra en cantidades apreciables en el combustible nuclear gastado y como residuo nuclear en las centrales nucleares. También se encuentra en el medio ambiente como consecuencia de ensayos atmosféricos de armas nucleares.

El  $^{90}\text{Sr}$  es un emisor  $\beta^-$  puro, con una energía de desintegración  $E_{\beta_{\text{máx}}} = 0.546$  MeV. Su descendiente, el  $^{90}\text{Y}$ , es también un emisor  $\beta^-$ , con un periodo de semidesintegración inferior,

de tan solo 2.67 días, y con una energía de desintegración mucho mayor,  $E_{\beta\text{máx}} = 2.28 \text{ MeV}$ . La cadena de desintegración del  $^{90}\text{Sr}$  está formada por elementos de masa atómica 90:

$T_{1/2}$	33 s	27 min	28.8 a	2.67 d					
	$^{90}\text{Kr}$	→	$^{90}\text{Rb}$	→	$^{90}\text{Sr}$	→	$^{90}\text{Y}$	→	$^{90}\text{Zr}$ Estable
$E_{\beta\text{ máx}}$				0.546 MeV		2.28 MeV			

Isótopo	Periodo de semidesintegración	Modo de desintegración	$E_{\beta\text{ Max}}$ (keV)	Intensidad (%)
$^{90}\text{Sr}$	$28.80 \pm 0.07$ años	$\beta^-$ : 100%	$545.9 \pm 1.4$	100
$^{90}\text{Y}$	$2.6684 \pm 0.0013$ días	$\beta^-$ : 100%	$2278.7 \pm 1.6$	99.98

**Tabla 1-1:** Datos de decaimiento para  $^{90}\text{Sr}$  e  $^{90}\text{Y}$  (BIPM 2004, 2010).

El  $^{90}\text{Sr}$  se libera al medio ambiente como consecuencia de las explosiones y accidentes nucleares, siendo uno de los componentes de la deposición radiactiva. Se mantiene en suspensión en las capas altas de la atmósfera, desde donde va descendiendo gracias principalmente a la acción de la lluvia (Martell 1959). Al depositarse en el suelo y las plantas, es absorbido por éstas a través de las hojas y las raíces, entrando a formar parte de la cadena alimenticia. Dada su similitud con el calcio, forma compuestos similares a él y en el esqueleto humano se fija en los huesos, siendo una perjudicial fuente de radiación interna para el hombre.

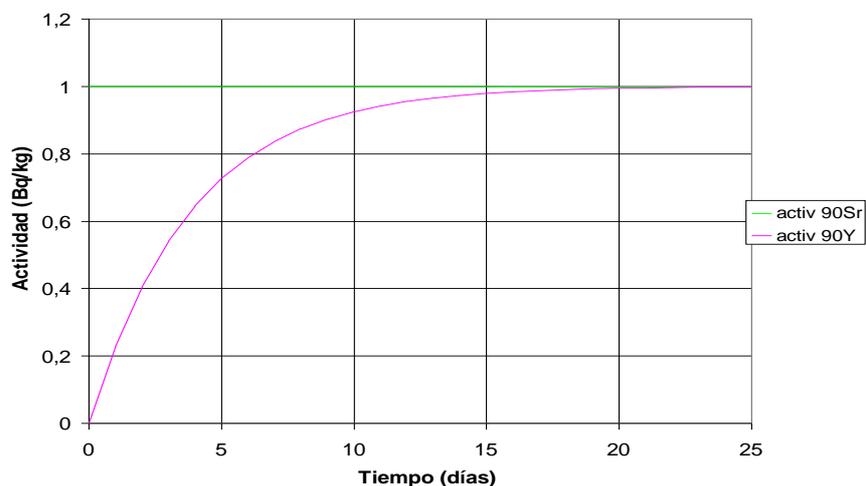
## 2 Métodos radioquímicos para la medida de $^{90}\text{Sr}$

### 2.1 Introducción

En este capítulo se describen los dos métodos radioquímicos que se han considerado para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$  en muestras biológicas y de sedimentos. El primero de ellos, descrito en el apartado 2.2, es un método de extracción solvente, empleando di(2-etil-hexil) hidrógeno fosfato, conocido comúnmente como HDEHP, en el que, supuesto el equilibrio secular con el  $^{90}\text{Sr}$ , se aísla su descendiente, el  $^{90}\text{Y}$ , para realizar posteriormente su medida por radiación Cerenkov en un espectrómetro de centelleo líquido. El segundo método, descrito en el apartado 2.3, es un método de extracción cromatográfica, empleando cartuchos comerciales que contienen resinas impregnadas de una solución orgánica que aísla el  $^{90}\text{Sr}$  del resto de isótopos. Una vez extraído este radionucleido y alcanzado el equilibrio secular con el  $^{90}\text{Y}$ , la muestra se mide igualmente por radiación Cerenkov en un espectrómetro de centello líquido.

### 2.2 Método de extracción solvente con HDEHP

Como se ha indicado anteriormente, este método radioquímico se basa en la suposición de que el  $^{90}\text{Sr}$  se encuentra en equilibrio secular con su descendiente, el  $^{90}\text{Y}$ . Dado el corto periodo de semidesintegración del  $^{90}\text{Y}$  ( $T_{1/2} = 2.67$  días) en comparación con el  $^{90}\text{Sr}$  ( $T_{1/2} = 28.8$  años), el equilibrio secular entre ambos se alcanza de forma relativamente rápida, tras un periodo de aproximadamente 20 días.



**Figura 2-1:** Evolución de la actividad del  $^{90}\text{Sr}$  y del  $^{90}\text{Y}$  en el tiempo. En el gráfico se observa cómo se alcanza el equilibrio secular de estos radionucleidos tras un periodo en torno a 20 días.

Asegurado el equilibrio secular, la finalidad del método es la separación del  $^{90}\text{Y}$  para realizar posteriormente su medida por radiación Cerenkov.

El itrio, Y, con número atómico  $Z = 39$  y número másico  $A = 88.91$  uma, es un metal de transición perteneciente al grupo IIIb de la tabla periódica, que actúa con un estado de

oxidación +3. Esto le permite formar compuestos estables con varios compuestos orgánicos utilizados como extractantes, entre ellos el di(2-etil-hexil) hidrógeno fosfato, o HDEHP, o el ácido etilen-diamin-tetraacético, o EDTA.

La separación de  $^{90}\text{Y}$  empleando HDEHP fue utilizada inicialmente por Suomela y Wallberg en 1989 en un procedimiento para la determinación rápida de  $^{89}\text{Sr}$  y  $^{90}\text{Sr}$  en leche (Feldt et al. 1989). Posteriormente, Melin y Suomela publicaron en 1995 (Melin y Suomela 1995) un método rápido para la determinación de  $^{89}\text{Sr}$  y  $^{90}\text{Sr}$  en alimentos y muestras ambientales, utilizando también la extracción solvente con HDEHP y la medida por radiación Cerenkov. Este método fue empleado con éxito en 1996 en muestras procedentes de la fabricación de pasta de celulosa (Manjón, Vaca, y García-León 1996) y en 1999 en muestras de suelo forestal, árboles y arbustos (cortezas, hojas, etc.) (Vaca 1999).

La similitud de las muestras consideradas en este estudio con las referidas en los trabajos anteriores, así como la probada robustez del método de extracción solvente, han sido claves en la elección del mismo en el presente trabajo.

### **2.2.1 Descripción**

El proceso comienza con un pre-tratamiento de la muestra, consistente en la calcinación a  $610\text{ }^{\circ}\text{C}$  para eliminar la materia orgánica (véase la Figura 2-2). Se añade seguidamente un portador de itrio estable, preparado a partir de óxido de itrio, para evaluar posteriormente el rendimiento químico del proceso y se atacan las cenizas con ácido clorhídrico entre 1 M y 2 M. A continuación, se añade ácido ascórbico para reducir los iones trivalentes de hierro que pudiera contener la muestra y que podrían afectar a la separación del  $^{90}\text{Y}$ . Se añade además ácido cítrico, que actúa como acomplejante, favoreciendo la separación del  $^{90}\text{Y}$  (Massart 1971). Realizado este tratamiento, se lleva a cabo la extracción del  $^{90}\text{Y}$  mezclando la muestra con HDEHP disuelto en tolueno al 5%. En la fase orgánica se retienen los iones trivalentes, como el itrio, permaneciendo en la fase acuosa los iones mono y divalentes, entre ellos, además del  $\text{Sr}^{2+}$ , el  $\text{Ca}^{2+}$ , que por la similitud de los compuestos que forma, resulta ser uno de los mayores interferentes en la determinación del  $^{90}\text{Sr}$ . El  $^{90}\text{Y}$  se extrae posteriormente lavando la fase orgánica con HCl 3 M. Seguidamente, el itrio se recupera en forma de hidróxido,  $\text{Y}(\text{OH})_3$ , por precipitación añadiendo  $\text{NH}_4\text{OH}$ . El precipitado se disuelve finalmente en  $\text{HNO}_3$  y la solución acuosa se mide por radiación Cerenkov en un espectrómetro de centelleo líquido. Realizada la medida, se recupera el itrio y se determina el rendimiento químico del proceso mediante una valoración complexométrica con EDTA.

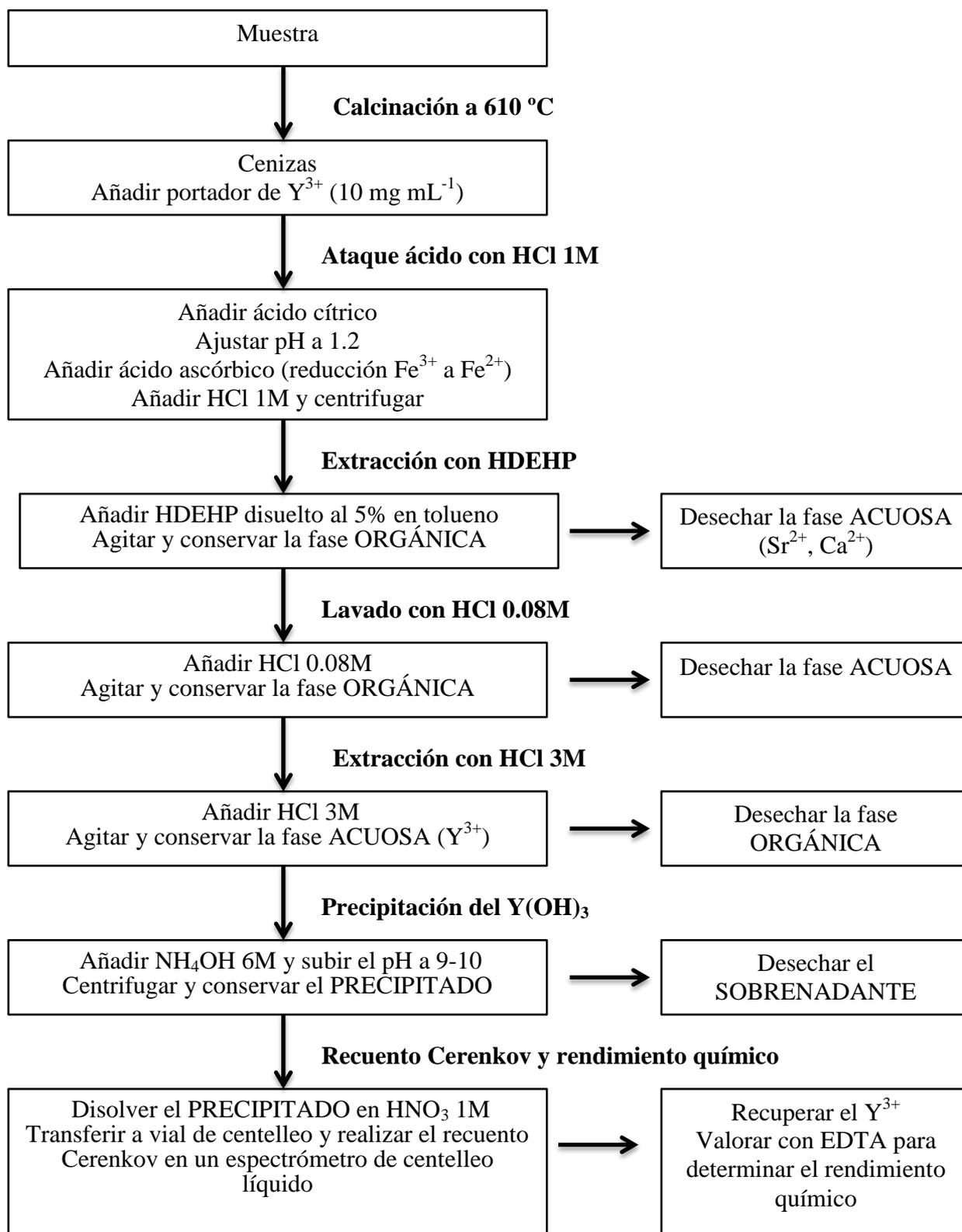


Figura 2-2: Diagrama del método radioquímico de extracción solvente con HDEHP.

## 2.2.2 Equipos, materiales, reactivos y disoluciones empleados

A continuación se detallan los equipos y materiales necesarios, así como los reactivos empleados y las disoluciones a preparar.

### Equipos

- Balanza analítica con resolución de 0.0001 g
- pH-metro con resolución de al menos 0.1 pH
- Termómetro digital con resolución de al menos 0.5 °C
- Registrador de condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa)
- Horno de mufla
- Placa calefactora
- Agitador magnético
- Agitador oscilante
- Centrifugadora
- Bomba de vacío
- Espectrómetro de centelleo líquido Perkin Elmer 1220 Quantulus

### Materiales

- Vasos de 100 mL
- Vasos de 150 mL
- Crisol de porcelana
- Micropipeta de 1 mL con resolución de 0.001 mL
- Pipeta de 5 mL con resolución de 0.02 mL
- Pipeta de 10 mL con resolución de 0.05 mL
- Probeta de 100 mL
- Microbureta de 5 mL y resolución de 0.01 mL
- Embudo de decantación de 250 mL
- Equipo de filtración en vacío Millipore™
- Matraz kitasato
- Embudo buchner
- Filtros de 0.45  $\mu\text{m}$
- Tubos Falcon de 50 mL
- Viales de polietileno de 20 mL para espectrómetro de centelleo líquido
- Papel indicador de pH

### Reactivos

- Acetato de sodio
- Ácido ascórbico
- Ácido cítrico
- Ácido oxálico
- Alcohol etílico
- Azul de timol
- HCl 35% ( $\rho = 1.18 \text{ g mL}^{-1}$ )
- HDEHP
- $\text{HNO}_3$  60%
- $\text{HNO}_3$  70%
- NaOH
- Naranja de xylenol

- EDTA
- Fenolftaleína
- $\text{NH}_4\text{OH}$  25% ( $\rho = 0.9 \text{ g mL}^{-1}$ )
- Óxido de itrio,  $\text{Y}_2\text{O}_3$
- Tolueno

### Disoluciones

- Ácido oxálico saturado ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ): Disolver 110 g de ácido oxálico en 1 L de agua desionizada.
- $\text{HCl}$  0.08 M: Añadir 7.1 mL  $\text{HCl}$  35% y completar con agua desionizada hasta 1 L.
- $\text{HCl}$  1 M: Añadir 88.3 mL  $\text{HCl}$  35% y completar con agua desionizada hasta 1 L.
- $\text{HCl}$  3 M: Añadir 264.8 mL  $\text{HCl}$  35% y completar con agua desionizada hasta 1 L.
- $\text{HCl}$  6 M: Añadir 529.7 mL  $\text{HCl}$  35% y completar con agua desionizada hasta 1 L.
- HDEHP al 5% (w/w) en tolueno: Disolver 43.3 g de HDEHP en 1 L de tolueno.
- Indicador de fenolftaleína: Disolver 0.07 g de fenolftaleína en 80 mL de alcohol etílico y completar con agua desionizada hasta 100 mL. El viraje se produce de incoloro a rosa a pH entre 8.2 y 10.0.
- Indicador de naranja de xilenol: Disolver 0.5 g de naranja de xilenol en 100 mL de agua desionizada. El viraje se produce de rojo a amarillo a pH entre 3.2 y 4.2.
- $\text{NaOH}$  6 M: Disolver 240 g  $\text{NaOH}$  en 968 mL de agua desionizada.
- $\text{NH}_4\text{OH}$  6 M: Añadir 454.1 mL  $\text{NH}_4\text{OH}$  25% y completar con agua desionizada hasta 1 L.
- $\text{EDTA}$  0.1 M: Disolver 8.4052 g de  $\text{EDTA}$  en polvo (pureza > 99.995%) en 100 mL de agua desionizada y completar con agua desionizada hasta 250 mL.
- Solución portadora de itrio ( $\text{Y}^{3+}$ ) de  $10 \text{ mg mL}^{-1}$ : Disolver 1.27 g de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en 4.8 mL de  $\text{HNO}_3$  60%. Completar con agua desionizada hasta 100 mL.

### 2.2.3 Desarrollo

Paso nº	PRE-TRATAMIENTO DE LA MUESTRA Y ATAQUE ÁCIDO
1	Pesar en la balanza una cantidad de muestra entre 5 g y 10 g y anotar su masa.
2	Calcinar la muestra a $610 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas y dejar enfriar.
3	Pesar y anotar la masa (masa seca calcinada).
4	Añadir 60 mL de $\text{HCl}$ 1M.
5	Añadir 2 mL de solución portadora de itrio, $\text{Y}_2\text{O}_3$ (de $10 \text{ mg mL}^{-1}$ ).
6	Calentar ( $50\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) con agitación en placa calefactora durante 1 hora para evitar precipitaciones y coagulaciones.

7	Dejar reposar hasta que enfríe.
8	Echar la fase líquida en un tubo Falcon de 50 mL (tubo 1). Reservar el precipitado.
9	Centrifugar el tubo Falcon (tubo 1) durante 10 min a 5000 rpm.
10	Añadir 30 mL de HCl 1M al precipitado del paso 8 para lavarlo.
11	Transferir el contenido a otro tubo Falcon (tubo 2) y agitar en agitador oscilante durante 10 min. Dejar reposar.
12	Transferir el sobrenadante del tubo 2 a otro tubo Falcon (tubo 3). Reservar el precipitado.
13	Añadir 20 mL de HCl 1M al precipitado que quedó en el tubo 2 del paso 11 para lavarlo. Agitar durante 10 min en agitador oscilante y dejar reposar.
14	Pasar el sobrenadante del tubo 2 al tubo 3. Centrifugar el tubo 3 a 5000 rpm durante 10 min.
15	Transferir todos los sobrenadantes (tubo 1 y tubo 3) a un vaso de 150 mL.
16	Evaporar en placa calefactora hasta obtener un volumen de 60 mL aproximadamente. Dejar enfriar.
17	Añadir a la disolución 2 g de ácido cítrico.
18	Añadiendo pequeñas cantidades de $\text{NH}_4\text{OH}$ , ajustar el pH de la disolución a 1.2.
19	Añadir entre 0.1 y 0.2 g de ácido ascórbico para reducir el $\text{Fe}^{3+}$ a $\text{Fe}^{2+}$ .
Paso n°	<b>EXTRACCIÓN SOLVENTE CON HDEHP</b>
20	Transferir 60 mL de HDEHP, disuelto al 5% en tolueno, a un embudo de decantación de 250 mL.
21	Añadir la muestra y anotar la fecha y la hora como el comienzo de separación del itrio. Estos datos se tomarán como referencia para la corrección por decaimiento.
22	Agitar el embudo durante 5 minutos.
23	Dejar reposar hasta la separación total de las fases orgánica y acuosa.
24	Extraer y desechar la fase acuosa.

25	Lavar la fase orgánica con 60 mL de HCl 0.08 M, agitando durante 1 minuto. Dejar reposar hasta la completa separación de las dos fases.
26	Extraer y desechar la fase acuosa.
27	Lavar la fase orgánica con 50 mL de HCl 3 M, agitando durante 1 minuto. Dejar reposar hasta la completa separación de las dos fases.
28	Extraer la fase acuosa en un vaso de 100 mL. Esta fase es la que contiene el Y.
Paso nº	PRECIPITACIÓN DEL Y(OH) <sub>3</sub>
29	Añadir algunas gotas de fenolftaleína a la muestra obtenida (fase acuosa) en el paso anterior.
30	Subir el pH a 9-10, añadiendo gotas de NH <sub>4</sub> OH 6M. El color debe cambiar a rojo y el Y(OH) <sub>3</sub> debe precipitar.
31	Dividir el contenido de la disolución en 2 tubos Falcon y centrifugar a 5000 rpm durante 10 minutos.
32	Desechar el sobrenadante y reservar el precipitado.
Paso nº	MEDIDA DEL <sup>90</sup> Y POR RECuento CERENKOV
33	Disolver el precipitado en 1 mL de HNO <sub>3</sub> al 70%.
34	Completar con agua destilada hasta 20 mL, lavando los tubos Falcon con 5 mL + 4 mL cada uno, y transferir la solución a un vial de centelleo líquido de polietileno (de 20 mL).
35	Medir por radiación Cerenkov cuanto antes, dado el corto periodo de semidesintegración del radioisótopo de interés, en el espectrómetro de centelleo líquido.
Paso nº	DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO QUÍMICO DEL PROCESO
36	Una vez medida, transferir la muestra a un vaso de 100 mL y lavar el vial con 15 mL + 15 mL de agua desionizada.
37	Calentar en placa calefactora con agitación y añadir 10 mL de solución saturada (110 g L <sup>-1</sup> ) de ácido oxálico.
38	Añadir unas gotas de azul de timol y ajustar el pH entre 1 y 2 añadiendo NH <sub>4</sub> OH 6M para que precipite el oxalato de itrio.
39	Filtrar con un filtro Millipore™ de 0.45 µm y colocar el filtro en un crisol de

	porcelana.
40	Calcinar el filtro a 800 °C durante 3 horas, hasta que las cenizas del $\text{Y}_2\text{O}_3$ sean blancas.
41	Disolver las cenizas de $\text{Y}_2\text{O}_3$ en 1 mL de $\text{HNO}_3$ concentrado (70%), calentando si es necesario. Mantener en el ácido durante 12 horas.
42	Diluir con 5 mL de agua destilada y pasar la muestra a un vaso de 100 mL. Lavar el crisol con 25 mL + 20 mL de agua destilada y añadirlos también al vaso.
43	Añadir 0.25 g de acetato sódico y ajustar el pH entre 5 y 6 añadiendo $\text{NH}_4\text{OH}$ 6M.
44	Añadir un par de gotas de naranja de xilenol. Valorar con EDTA 0.1 M, añadiéndolo poco a poco. La solución virará de rojo a amarillo. El volumen de EDTA consumido dependerá de la cantidad de itrio recuperada.

**Tabla 2-1:** Desarrollo del proceso radioquímico de extracción solvente con HDEHP.

## 2.2.4 Determinación del rendimiento químico del proceso

Como se ha indicado en el desarrollo del método, una vez realizada la medida, se evalúa el rendimiento químico del proceso. Para ello, se precipita el itrio de la muestra en forma de oxalato y se filtra. Seguidamente, se calcina con el filtro a 800 °C para recuperar el óxido de itrio, que se diluye posteriormente en ácido nítrico. Finalmente, se realiza una valoración con EDTA. El volumen de EDTA consumido se mide cuidadosamente con una bureta calibrada, con resolución de 0.01 mL y error máximo permitido de  $\pm 0.01$  mL.

El EDTA actúa como acomplexante del  $\text{Y}^{3+}$ , formándose un complejo en el que la relación EDTA – catión es 1:1, de modo que un mol de EDTA reacciona con un mol de  $\text{Y}^{3+}$ . Esta relación mol a mol podemos expresarla como:

$$M_{EDTA} V_{EDTA} = \frac{X_Y}{PM_Y} \quad (2.1)$$

donde  $M_{EDTA}$  es la molaridad del EDTA, expresada en  $\text{mol L}^{-1}$ ,  $V_{EDTA}$  es el volumen de EDTA consumido, expresado en L,  $X_Y$  la cantidad de itrio neutralizado, expresado en g y  $PM_Y$  el peso atómico del itrio expresado en  $\text{g mol}^{-1}$ .

Si  $m_Y$ , expresada en g, es la cantidad de itrio presente en la solución portadora añadida inicialmente, el rendimiento químico del proceso puede expresarse como:

$$r_q = \frac{PM_Y M_{EDTA} V_{EDTA}}{m_Y} \quad (2.2)$$

Aplicando la ley de propagación de incertidumbres a la expresión anterior y expresando de manera relativa las contribuciones de cada una de las variables de entrada, los coeficientes de sensibilidad asociados a estas contribuciones se reducen a la unidad, por lo que podemos expresar la incertidumbre típica expandida (para  $k = 1$ ) del rendimiento químico como:

$$u(r_q) = r_q \sqrt{\left(\frac{u(PM_Y)}{PM_Y}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{EDTA})}{M_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{EDTA})}{V_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_Y)}{m_Y}\right)^2} \quad (2.3)$$

donde  $u(PM_Y)$ ,  $u(M_{EDTA})$ ,  $u(V_{EDTA})$  y  $u(m_Y)$  son cada una de las contribuciones a la incertidumbre de las magnitudes consideradas.

El rendimiento químico, además de un control de calidad del proceso radioquímico, influye en la determinación de la actividad de las muestras analizadas, como veremos en el capítulo siguiente. Por ello, es de suma importancia realizar un cálculo preciso de la cantidad de itrio añadido,  $m_Y$ , y por ende, de la concentración de la solución portadora y del volumen considerado inicialmente. La determinación de la concentración de la solución portadora, y su incertidumbre, se realiza de manera experimental, mediante una valoración con EDTA. La determinación del volumen inicial añadido, y su incertidumbre, se determina a partir de las medidas realizadas con una micropipeta calibrada.

#### 2.2.4.1 Determinación del volumen inicial de solución portadora añadido

El volumen inicial añadido se ha determinado a partir de una serie de medidas realizada con una micropipeta de 1 mL, con resolución  $R$  de 0.001 mL. Esta micropipeta fue calibrada siguiendo el procedimiento de calibración de material volumétrico del Servicio de Radioisótopos. Para 1 mL, el volumen certificado fue de 1.0007 mL, con una incertidumbre expandida  $U_{cal}$  ( $k=2$ ), de  $\pm 0.0020$  mL. La deriva  $D$  o intervalo de variación máximo del volumen certificado entre calibraciones para este instrumento es de  $\pm 0.002$  mL.

Para determinar el volumen añadido de solución portadora, la micropipeta podría haberse utilizado con los valores indicados, ya que dispone de una calibración en vigor. No obstante, con objeto de reducir la incertidumbre eliminando la componente de deriva, se decidió calcular de nuevo el volumen para 1 mL realizando una serie de medidas con la misma balanza analítica empleada en la calibración de la micropipeta, cuya resolución es de 0.0001 g. Para ello, se utilizó agua desionizada, con densidad a 25 °C  $\rho = 1 \text{ g mL}^{-1}$ . El volumen  $V$  tomado con la micropipeta se ha calculado por tanto como

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (2.4)$$

donde  $m$  es la masa indicada por la balanza en g. Las contribuciones a la incertidumbre debidas a la utilización de la balanza analítica, correcciones por temperatura, densidad del agua, densidad del aire, material de la punta de la micropipeta, etc. ya fueron consideradas en la incertidumbre de calibración de la micropipeta.

La función que define el modelo de medición del volumen puede expresarse como

$$V_s = V + \delta V_c + \delta V_r \quad (2.5)$$

donde  $V_s$  es el volumen final tomado,  $V$  es el volumen tomado con la micropipeta,  $\delta V_c$  es la corrección debida a la calibración del instrumento y  $\delta V_r$  es la corrección teórica por la incertidumbre debida a la resolución.

Se realizaron  $n=10$  medidas, determinándose la media  $\bar{V}$  y la desviación estándar  $s$ , según las expresiones

$$\bar{V} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_i \quad (2.6)$$

y

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V})^2}{n-1}} \quad (2.7)$$

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Medida n°	V (mL)
1	1.0025
2	0.9986
3	1.0003
4	1.0004
5	1.0023
6	1.0012
7	0.9991
8	1.0011
9	1.0002
10	1.0024
Media	1.00081
$s$	0.00135

**Tabla 2-2:** Resultados de las medidas para la determinación del volumen de solución añadido.

Luego, el resultado fue de 1.0008 mL con una dispersión de  $\pm 0.0014$  mL. Dado que la micropipeta se empleó dos veces para añadir un volumen total nominal de 2 mL, el volumen medio de la solución portadora añadida fue de  $V_Y = 2.0016$  mL. Consideremos ahora la incertidumbre asociada a esta medida.

Aplicando la ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (2.5), tenemos

$$u^2(V_s) = c_1^2 u^2(V) + c_2^2 u^2(\delta V_c) + c_3^2 u^2(\delta V_r) \quad (2.8)$$

donde  $u(V)$ ,  $u(\delta V_c)$  y  $u(\delta V_r)$  son cada una de las contribuciones a la incertidumbre de las magnitudes consideradas en la ecuación (2.5). Veamos las expresiones de estas contribuciones:

$u(V)$  representa la incertidumbre debida a la dispersión de los resultados de las medidas realizadas. Al ser una contribución tipo A o estadística, viene dada por la expresión

$$u(V) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (2.9)$$

donde  $n$  es el número de medidas realizadas, en nuestro caso, 10.

$u(\delta V_c)$  representa la incertidumbre debida a la calibración de la micropipeta. Esta contribución es de tipo B y viene de un certificado de calibración, por lo que para expresarla únicamente hay que reducir la incertidumbre declarada en el certificado a  $k=1$ . Tenemos:

$$u(\delta V_c) = \frac{U_{cal}}{k} \quad (2.10)$$

donde  $U_{cal}$  es la incertidumbre de calibración expandida, en nuestro caso  $\pm 0.002$  mL, y  $k$  es su factor de cobertura, que es 2.

$u(\delta V_r)$  representa la incertidumbre debida al error aleatorio por la resolución de la micropipeta. Esta contribución es de tipo B, y al conocerse solo los límites superior e inferior debe asociársele una distribución rectangular de probabilidad, por lo que viene dada por

$$u(\delta V_r) = \frac{R/2}{\sqrt{3}} \quad (2.11)$$

donde  $R$  es la resolución del instrumento. Aquí se considera como error aleatorio máximo la mitad de la resolución, en nuestro caso  $\pm 0.0005$  mL.

Los coeficientes de sensibilidad de la ecuación (2.8) son iguales a la unidad,  $c_i = \frac{\partial V_s}{\partial V} = \frac{\partial V_s}{\partial(\delta V_c)} = \frac{\partial V_s}{\partial(\delta V_r)} = 1$ , por lo que la expresión de la incertidumbre típica combinada ( $k = 1$ ) de la medición de volumen queda:

$$u(V_s) = \sqrt{u^2(V) + u^2(\delta V_c) + u^2(\delta V_r)} \quad (2.12)$$

Como resumen, el balance de las contribuciones es el siguiente:

Magnitud	Estimación	Incertidumbre típica ( $k = 1$ )	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad
$V$	$\bar{V}$	$u(V) = \frac{s}{\sqrt{n}}$	Normal	1
$\delta V_c$	0	$u(\delta V_c) = \frac{U_{cal}}{k}$	Normal	1
$\delta V_r$	0	$u(\delta V_r) = \frac{R/2}{\sqrt{3}}$	Rectangular	1

**Tabla 2-3:** Balance de contribuciones a la incertidumbre.

Sustituyendo valores en la ecuación anterior, tenemos:

$$u(V_s)(k=1) = \sqrt{\left(0.00135 / \sqrt{10}\right)^2 + (0.002 / 2)^2 + \left(0.0005 / \sqrt{3}\right)^2} = 0.0011 \text{ mL}$$

Dado que la micropipeta se empleó dos veces para añadir un volumen total nominal de 2 mL, consideraremos dos veces esta incertidumbre para el volumen total añadido. El volumen de solución portadora añadido, con incertidumbre para  $k = 1$ , ha sido por tanto:

$$V_Y = (2.0016 \pm 0.0022) \text{ mL}$$

#### 2.2.4.2 Concentración experimental de la solución portadora de itrio

Expresando  $m_Y$  como el producto de la concentración de la solución portadora de itrio,  $C_Y$ , y el volumen añadido de esta solución,  $V_Y$  tenemos:

$$M_{EDTA} V_{EDTA} = \frac{C_Y V_Y}{PM_Y} \quad (2.13)$$

Reordenando términos y teniendo en cuenta que la concentración de EDTA es  $(0.100 \pm 0.001 \text{ M})$  para  $k = 2$  y que el peso atómico del itrio es  $(88.90585 \pm 0.00002) \text{ g mol}^{-1}$  (Meija et al. 2016), se tiene

$$C_Y = \frac{PM_Y M_{EDTA} V_{EDTA}}{V_Y} = \frac{88.90585 \text{ g mol}^{-1} \times 0.10 \text{ mol L}^{-1} \times V_{EDTA} \text{ mL}}{2.0016 \text{ mL}} \quad (2.14)$$

Midiendo pues el volumen de EDTA consumido en la valoración habremos determinado el valor experimental de la concentración de la solución portadora de itrio. Para ello, valoramos 5 muestras de esta solución, de manera análoga al proceso descrito anteriormente, obteniéndose los siguientes resultados:

	Volumen de portador de itrio, $V_Y$ (mL)	Volumen EDTA, $V_{EDTA}$ (mL)
	2.0016	2.23
	2.0016	2.21
	2.0016	2.19
	2.0016	2.25
	2.0016	2.22
Media:	2.0016	2.220
Desv. Estándar:	0	0.022

**Tabla 2-4:** Resultados de la valoración con EDTA de la solución portadora de itrio.

Aplicando la ecuación (2.14), tenemos que el valor experimental de la concentración de itrio en la solución portadora es

$$C_Y = \frac{88.90585 \text{ g mol}^{-1} \times 0.10 \text{ mol L}^{-1} \times 2.22 \text{ mL}}{2.0016 \text{ mL}} = 9.861 \text{ g L}^{-1}$$

Estimemos a continuación la incertidumbre de esta medida.

Aplicando la ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (2.14) y expresando de manera relativa las contribuciones de cada una de las variables de entrada, los coeficientes de sensibilidad asociados a estas contribuciones se reducen a la unidad, por lo que podemos expresar la incertidumbre típica expandida (para  $k = 1$ ) de la concentración de itrio como:

$$u(C_Y) = C_Y \sqrt{\left(\frac{u(PM_Y)}{PM_Y}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{EDTA})}{M_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{EDTA})}{V_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_Y)}{V_Y}\right)^2} \quad (2.15)$$

donde  $u(PM_Y)$ ,  $u(M_{EDTA})$ ,  $u(V_{EDTA})$  y  $u(V_Y)$  son cada una de las contribuciones a la incertidumbre de las magnitudes consideradas.

Para determinar la incertidumbre del volumen de EDTA consumido utilizamos una expresión análoga a la ecuación (2.12). En esta ocasión, tomamos como dispersión la desviación estándar de las medidas realizadas en la valoración. La microbureta empleada tiene una resolución de 0.01 mL y posee un certificado de calibración en vigor con una incertidumbre expandida ( $k=2$ ) de  $\pm 0.010$  mL. Con ello, la incertidumbre del volumen de EDTA consumido queda:

$$u(V_{EDTA})(k=1) = \sqrt{(0.022/\sqrt{5})^2 + (0.010/2)^2 + \left(\frac{0.010/2}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.014 \text{ mL}$$

Balance de contribuciones para la incertidumbre de la concentración  $u(C_Y)$ :

Magnitud	Estimación	Incertidumbre típica ( $k = 1$ )	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad
$PM_Y$ (Meija et al. 2016)	88.90585 $\text{g mol}^{-1}$	$\frac{u(PM_Y)}{PM_Y} = \frac{0.00002 / 2}{89.90585}$ (despreciable)	Normal	1
$M_{EDTA}$	0.10 M	$\frac{u(M_{EDTA})}{M_{EDTA}} = \frac{0.001 / 2}{0.10}$	Normal	1
$V_{EDTA}$	2.220 mL	$\frac{u(V_{EDTA})}{V_{EDTA}} = \frac{0.014}{2.220}$	Normal	1
$V_Y$	2.0016 mL	$\frac{u(V_Y)}{V_Y} = \frac{0.0022}{2.0016}$	Normal	1

**Tabla 2-5:** Balance de contribuciones a la incertidumbre de la concentración  $C_Y$ .

Sustituyendo valores en la ecuación (2.15), tenemos:

$$u(C_Y) = C_Y \sqrt{\left(\frac{0.001/2}{0.10}\right)^2 + \left(\frac{0.014}{2.220}\right)^2 + \left(\frac{0.0022}{2.0016}\right)^2} = 0.0081 C_Y$$

Por lo tanto, la concentración experimental de la solución portadora de itrio, con incertidumbre para  $k = 1$ , es:

$$C_Y(k=1) = (9.861 \pm 0.081) \text{ g L}^{-1}$$

### 2.2.4.3 Masa de itrio añadida, $m_Y$

Determinados experimentalmente el volumen y la concentración de la solución portadora, la masa de itrio añadida es:

$$m_Y = C_Y V_Y = 9.861 \text{ mg mL}^{-1} \times 2.0016 \text{ mL} = 19.738 \text{ mg}$$

La incertidumbre de la masa de itrio, para  $k=1$ , es

$$u(m_Y)(k=1) = m_Y \sqrt{(0.0081)^2 + \left(\frac{0.0022}{2.0016}\right)^2} = 0.0082 \times 19.738 \text{ mg} = 0.16 \text{ mg}$$

Por lo tanto, la masa de itrio de la solución portadora, con incertidumbre para  $k = 1$ , es:

$$m_Y(k=1) = (19.74 \pm 0.16) \text{ mg}$$

#### 2.2.4.4 Incertidumbre del rendimiento químico

Determinadas todas las contribuciones necesarias de la ecuación (2.3), el balance de contribuciones para el rendimiento químico es el siguiente:

Magnitud	Estimación	Incertidumbre típica ( $k = 1$ )	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad
$PM_Y$	88.90585 $\text{g mol}^{-1}$	$\frac{u(PM_Y)}{PM_Y} = \frac{0.00002/2}{89.90585}$ (despreciable)	Normal	1
$M_{EDTA}$	0.10 M	$\frac{u(M_{EDTA})}{M_{EDTA}} = \frac{0.001/2}{0.10}$	Normal	1
$V_{EDTA}$	2.220 mL	$\frac{u(V_{EDTA})}{V_{EDTA}} = \frac{0.014}{2.220}$	Normal	1
$m_Y$	19.74 mg	$\frac{u(m_Y)}{m_Y} = 0.0082$	Normal	1

**Tabla 2-6:** Balance de contribuciones a la incertidumbre del rendimiento químico  $r_q$ .

Los resultados de los distintos rendimientos obtenidos en las muestras analizadas se han determinado de acuerdo con la ecuación (2.2) y aparecen en el capítulo de resultados. De acuerdo con la ecuación (2.3) y una vez determinadas todas las contribuciones necesarias, la incertidumbre de estos rendimientos químicos es:

$$u(r_q) = r_q \sqrt{\left(\frac{0.001/2}{0.10}\right)^2 + \left(\frac{0.014}{2.22}\right)^2 + (0.0082)^2} = 0.012 r_q$$

Luego, la incertidumbre típica estimada, para  $k = 1$ , del rendimiento químico es del 1.2%.

## 2.3 Método de extracción cromatográfica con resinas Sr

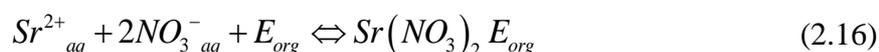
El método de extracción cromatográfica elegido se basa en la separación del  $^{90}\text{Sr}$  por medio de una resina inerte, impregnada en una solución que contiene un *éter de corona* como extractante disuelto en octanol.

Los *éteres de corona* son unos tipos de extractantes selectivos que fueron desarrollados y probados en los años 70 y 80 como alternativa al TBP o al HDEHP, compuestos empleados habitualmente en los métodos de extracción solvente líquido-líquido. Fueron descubiertos por C. J. Pedersen en 1967, cuando trataba de sintetizar compuestos quelantes para cationes bivalentes (Pedersen 1967). Se trata de éteres cíclicos, que forman complejos fuertes con los metales alcalinos y alcalino-térreos.

Ya en la década de los 70, se descubrió que el éter de corona más eficaz para retener el estroncio era el *di-ciclohexano-18-corona-6*, abreviado como DC18C6, que fue empleado por T. Kimura (Kimura et al. 1977) y T. Sekine (Sekine, Shioda, y Hasegawa 1979) entre otros, disuelto en cloroformo, para separar el estroncio del calcio principalmente. Unos años más tarde, en 1990, E.P. Horwitz y otros (E. P. Horwitz, Dietz, y Fisher 1990), después de estudiar sistemáticamente éteres de corona específicos para la extracción del estroncio, descubrieron una variante del DC18C6, el *di-t-butil-di-ciclohexano-18-corona-6*, que permitía la extracción del Sr en medio nítrico. Descubrieron además una dependencia de la relación de distribución del Sr con la molaridad de este ácido, encontrando que el di-t-butil-DC18C6 disuelto en octanol permitía extraer eficazmente el Sr para molaridades de  $\text{HNO}_3$  entre 1 M y 6 M, con un valor óptimo para 4 M (Nóra Vajda y Kim 2010).

La *cromatografía de extracción (EC)* (del inglés *Extraction Chromatography*) se desarrolló a partir de los años 60 como alternativa a la extracción solvente. En los años 90, E.P. Horwitz, Dietz y Fisher (E Philip. Horwitz, Dietz, y Fisher 1991) utilizaron sus estudios en el campo de los éteres de corona para desarrollar un nuevo material para la EC, que demostró ser muy efectivo para la separación del radioestroncio y abrió una nueva etapa en el análisis de estos isótopos (Nóra Vajda y Kim 2010). Emplearon una resina inerte, que impregnaron con *4,4'(5')-di-t-butil-ciclohexano-18-corona-6* disuelto en octanol. En la actualidad, esta resina está disponible comercialmente fabricada por Eichrom Technologies y TRISKEM International bajo la denominación de *Resina Sr*.

En este trabajo se han empleado cartuchos de 2 mL de Resina Sr de TRISKEM, con un tamaño de partícula entre 50  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$  (referencia: SR-R10-S). La concentración del éter de corona en la resina es de 1 M y según el fabricante, la capacidad experimental de la resina es de 8 mg Sr / mL de resina (Triskem International 2016). La resina constituye lógicamente la fase estacionaria en la EC, y se denomina *fase orgánica* por su composición, mientras que la solución de ácido nítrico constituye la fase móvil, y se denomina *fase acuosa*. La ecuación de equilibrio que se establece es la siguiente:



donde  $E$  representa al éter de corona y los subíndices  $org$  y  $aq$  se refieren a las fases orgánica y acuosa respectivamente.

### Factor de capacidad $k'$ de la resina Sr

El factor de capacidad  $k'$  es proporcional a la relación de distribución  $D$  empleada en la extracción solvente líquido-líquido (Triskem International 2017). Su expresión es la siguiente:

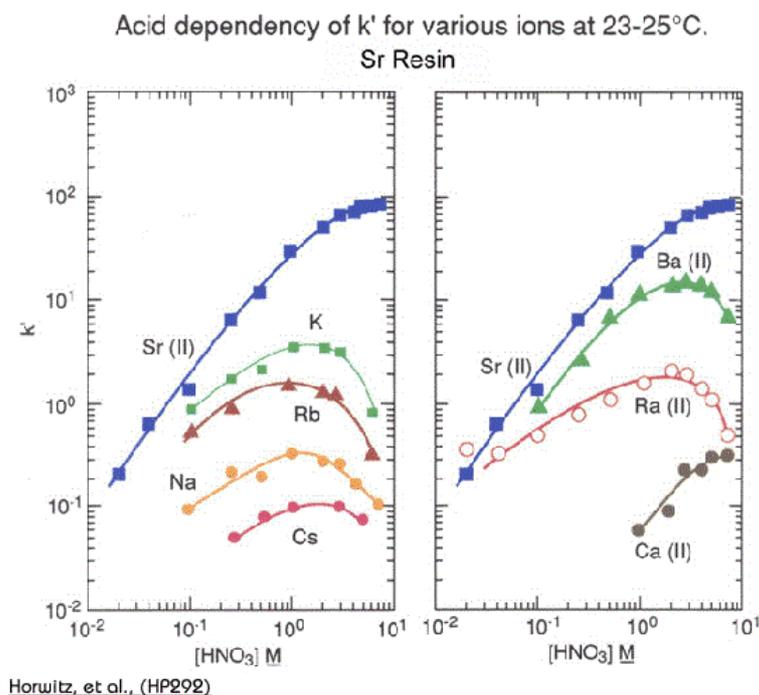
$$k' = D \frac{V_{org}}{V_{aq}} \quad (2.17)$$

donde  $V_{org}$  y  $V_{aq}$  son los volúmenes de la fase orgánica y de la fase acuosa respectivamente.

Puesto que la relación de distribución  $D$  se define como la relación entre la concentración analítica total de soluto  $[S]$  en la fase orgánica y en la fase acuosa,  $D = \frac{[S]_{org,total}}{[S]_{aq,total}}$ , se tiene:

$$k' = \frac{V_{org} [S]_{org,total}}{V_{aq} [S]_{aq,total}} \quad (2.18)$$

Un valor alto de  $k'$ , por tanto, indica una elevada retención del Sr en la resina. La figura siguiente muestra la dependencia de  $k'$  con la molaridad de ácido nítrico para varios iones, entre ellos el Sr:



**Figura 2-3:** Resina Sr. Dependencia de  $k'$  con la molaridad de  $\text{HNO}_3$  para varios iones, entre 23 °C y 25 °C (Triskem International 2016).

El método seguido en este trabajo está basado en el publicado por S. Hurtado, J. L. Mas y M. Villa para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$  en alimentos (Hurtado-Bermudez, Mas, y Villa-Alfageme 2017), aunque también se ha tomado como referencia el método de N. Vajda y otros para la determinación de radioestroncio en suelos empleando un éter de corona (N Vajda et al. 1992), y el método publicado por la IAEA para la determinación rápida y simultánea de  $^{89}\text{Sr}$  y  $^{90}\text{Sr}$  en leche (IAEA 2013).

### **2.3.1 Descripción**

El proceso comienza con un pre-tratamiento de la muestra, consistente en la calcinación a 610 °C para eliminar la materia orgánica. Se añade a continuación un portador de Sr estable para evaluar posteriormente el rendimiento químico del proceso y se atacan las cenizas con ácido nítrico concentrado (65%) durante 1 hora. Se continúa después la digestión en abierto durante 3 horas más añadiendo agua regia inversa (ácido nítrico y ácido clorhídrico concentrado en proporción 3:1). Seguidamente, se añade una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno al 30% y se deja enfriar. Realizada la digestión, se lleva a cabo una primera precipitación de oxalatos, añadiendo ácido oxálico a la solución, que además de concentrar los cationes bivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ ) permite eliminar la mayor cantidad de los isótopos de cesio y de potasio que puedan interferir ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{40}\text{K}$ ). El precipitado se disuelve después en ácido nítrico 4 M y se transfiere a los cartuchos de resina Sr previamente acondicionados. La fase orgánica de la extracción retiene los isótopos de Sr y los separa del resto de interferentes, principalmente el Ca y el  $^{140}\text{Ba}$  (IAEA 2013). Para finalizar la fase de retención del Sr, se lava la resina con una solución de ácido nítrico 3 M y nitrato de aluminio 1 M y después nuevamente con ácido nítrico 4 M. Esto elimina cualquier resto de ácido oxálico y de  $\text{K}^+$  y  $\text{Ba}^{2+}$  que pudiera estar presente. A continuación, se eluye el Sr de los cartuchos con ácido nítrico 0.05 M y se finaliza la extracción lavando con agua desionizada. Para evaluar el rendimiento químico del proceso, se realiza una segunda precipitación de oxalatos, pesando la cantidad de oxalato de estroncio obtenida una vez seco el precipitado. Finalmente, el precipitado se disuelve en ácido nítrico 0.05 M y la solución acuosa se mide por radiación Cerenkov en un espectrómetro de centelleo líquido.

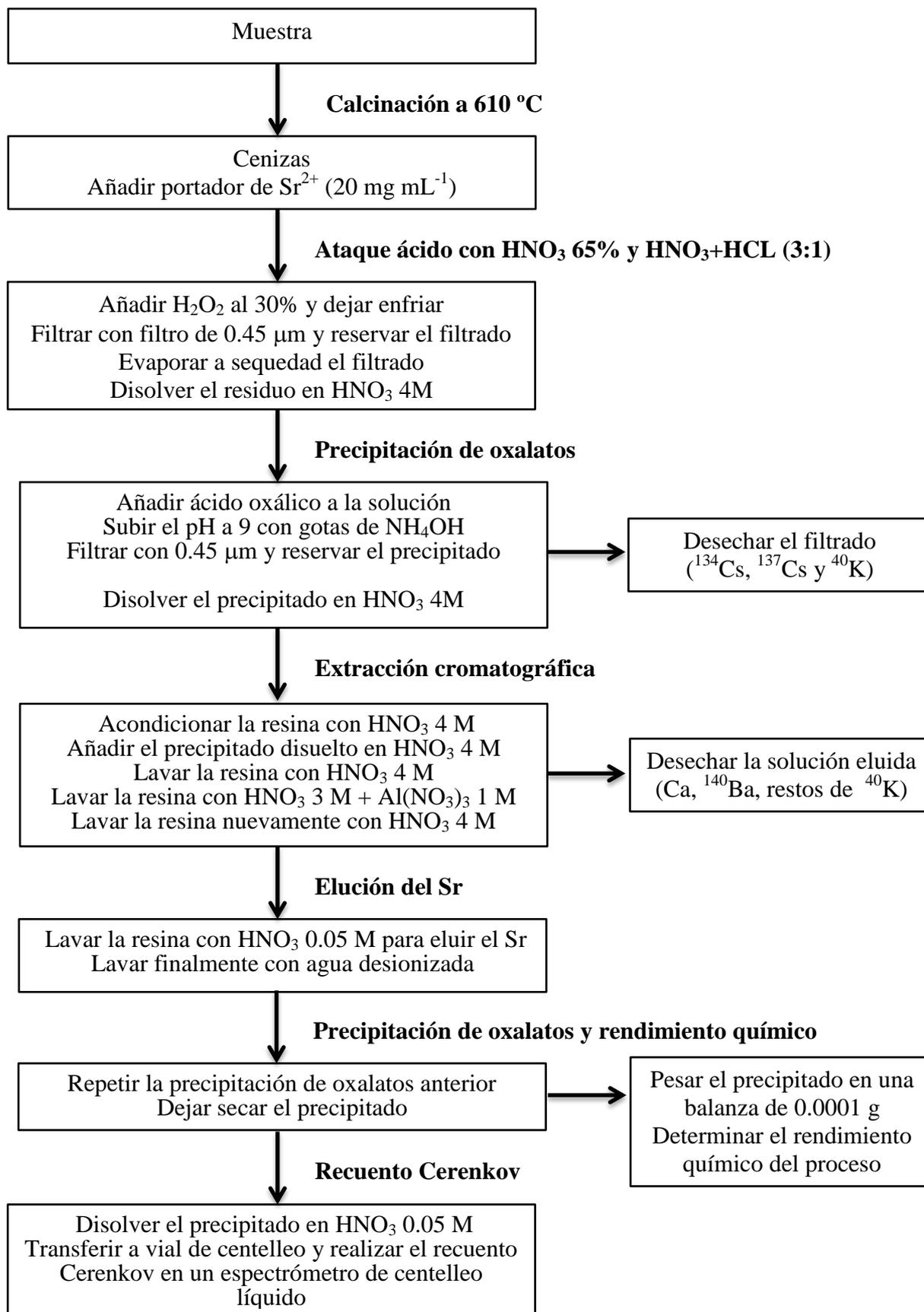


Figura 2-4: Diagrama del método radioquímico de extracción cromatográfica con resina Sr.

### 2.3.2 Equipos, materiales, reactivos y disoluciones empleados

A continuación se detallan los equipos y materiales necesarios, así como los reactivos empleados y las disoluciones a preparar.

#### Equipos

- Balanza analítica con resolución de 0.0001 g
- pH-metro con resolución de al menos 0.1 pH
- Termómetro digital con resolución de al menos 0.5 °C
- Registrador de condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa)
- Microbureta de 5 mL y resolución de 0.01 mL
- Horno de mufla
- Placa calefactora
- Agitador magnético
- Caja de vacío
- Bomba de vacío
- Espectrómetro de centelleo líquido Perkin Elmer 1220 Quantulus

#### Materiales

- Vasos de 100 ml
- Vasos de 150 mL
- Crisol de porcelana
- Micropipeta de 1 mL con resolución de 0.001 mL
- Pipeta de 5 mL con resolución de 0.02 mL
- Pipeta de 10 mL con resolución de 0.05 mL
- Probeta de 100 mL
- Equipo de filtración en vacío Millipore™
- Matraz kitasato
- Embudo buchner
- Filtros de 0.45  $\mu\text{m}$
- Tubos Falcon de 50 mL
- Viales de polietileno de 20 mL para espectrómetro de centelleo líquido
- Papel indicador de pH

#### Reactivos

- Acetato de sodio
- Ácido oxálico
- EDTA
- Fenolftaleína
- Naranja de xylenol
- $\text{H}_2\text{O}_2$  30%
- HCl 35% ( $\rho = 1.18 \text{ g mL}^{-1}$ )
- $\text{HNO}_3$  65% ( $\rho = 1.39 \text{ g mL}^{-1}$ )
- NaOH
- $\text{NH}_4\text{OH}$  25% ( $\rho = 0.9 \text{ g mL}^{-1}$ )
- Nitrato de estroncio,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
- Cartuchos de 2 mL de resina Sr Triskem, referencia: SR-R10-S

### Disoluciones

- Ácido oxálico saturado ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ): Disolver 110 g de ácido oxálico en 1 L de agua desionizada.
- $\text{HNO}_3$  4 M: Añadir 278.75 mL  $\text{HNO}_3$  65% y completar con agua desionizada hasta 1 L.
- $\text{HNO}_3$  0.05 M: Añadir 3.48 mL  $\text{HNO}_3$  65% y completar con agua desionizada hasta 1 L.
- $\text{HNO}_3$  0.01 M: Añadir 0.7 mL  $\text{HNO}_3$  65% y completar con agua desionizada hasta 1 L.
- $\text{HNO}_3$  3M +  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  1M: Disolver 375.13 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y 209.1 mL de  $\text{HNO}_3$  65% en 500 mL de agua desionizada. Completar hasta 1L con agua desionizada.
- Indicador de fenolftaleína: Disolver 0.07 g de fenolftaleína en 80 mL de alcohol etílico y completar con agua desionizada hasta 100 mL. El viraje se produce de incoloro a rosa a pH entre 8.2 y 10.0.
- Indicador de naranja de xylenol: Disolver 0.5 g de naranja de xylenol en 100 mL de agua desionizada. El viraje se produce de rojo a amarillo a pH entre 3.2 y 4.2.
- EDTA 0.1 M: Disolver 8.4052 g de EDTA en polvo (pureza > 99.995%) en 100 mL de agua desionizada y completar con agua desionizada hasta 250 mL.
- Solución portadora de estroncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) de 20 mg  $\text{mL}^{-1}$ : Disolver 12 g de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  en 250 mL de  $\text{HNO}_3$  0.01 M.

### 2.3.3 Desarrollo

Paso n°	PREPARACIÓN DE LA MUESTRA, DIGESTIÓN Y TRAZADO
1	Pesar en la balanza una cantidad de muestra entre 5 g y 10 g y anotar su masa.
2	Calcinar la muestra a 610 °C durante 24 horas y dejar enfriar.
3	Pesar la muestra calcinada y anotar el peso.
4	Añadir 10 mg de portador de Sr estable (0.5 mL de $\text{Sr}^{2+}$ de 20 mg/mL <sup>-1</sup> ).
5	Realizar un ataque ácido con 80 mL de $\text{HNO}_3$ al 65%. Llevar a ebullición y agitar en placa durante 1 hora. Dejar enfriar.
6	Añadir 60 mL de $\text{HNO}_3$ -HCl (3:1). Llevar a ebullición durante 3 horas con agitación. Añadir más ácido para mantener el volumen.
7	Añadir 2 mL de $\text{H}_2\text{O}_2$ al 30%. Dejar enfriar.

8	Filtrar con un filtro de Millipore de 0.45 $\mu\text{m}$ , empleando un vaso de filtrado y la caja de vacío. Lavar el filtro con 10 mL $\text{HNO}_3$ 4M y descartar el filtro. Reservar el filtrado.
9	Evaporar a sequedad el filtrado.
10	Disolver el residuo en 10 mL $\text{HNO}_3$ 4M, con agitación y calor en placa (entre 60 y 80 $^\circ\text{C}$ ).
Paso n°	PRECIPITACIÓN DE OXALATOS (PREVIA A LA RESINA Sr)
11	Añadir 0.1 g de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) a la disolución del paso anterior, con agitación y en placa calefactora.
12	Subir el pH a 9-10 añadiendo gotas de $\text{NH}_4\text{OH}$ . El oxalato de Sr ( $\text{SrC}_2\text{O}_4$ ) debe precipitar. Esperar a que se enfríe.
13	Filtrar la muestra con un filtro de Millipore de 0.45 $\mu\text{m}$ , empleando un vaso de filtrado y la caja de vacío. Desechar el filtrado.
14	Lavar el precipitado con 10 mL $\text{HNO}_3$ 4M y descartar el filtro. Reservar el precipitado diluido.
Paso n°	PRE-ACONDICIONAMIENTO DE LA RESINA Sr
15	Colocar el cartucho de resina Sr con la punta y la jeringa en la caja de vacío. Colocar un tubo Falcon limpio debajo. Etiquetar el tubo con el número de muestra más "desecho".
16	Lavar el cartucho con 10 mL de $\text{HNO}_3$ 4M a una velocidad de 1 gota/s (entre 2 y 2.5 mL/min) aproximadamente.
Paso n°	ELIMINACIÓN DE Pu, Np, Zr, Ce, $\text{K}^+$ y $\text{Ba}^{2+}$
17	Pasar la muestra, procedente del paso 14, por el cartucho a una velocidad de 1 gota/s aproximadamente.
18	Lavar el cartucho con 5 mL de $\text{HNO}_3$ 4M a una velocidad de 1 gota/s aproximadamente.
19	Lavar el cartucho con 5 mL de $\text{HNO}_3$ 3M + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1M a una velocidad de 1 gota/s aproximadamente.
20	Lavar el cartucho nuevamente con 5 mL de $\text{HNO}_3$ 4M a una velocidad de 1 gota/s aproximadamente. Esto elimina cualquier resto de ácido oxálico y el $\text{K}^+$ y $\text{Ba}^{2+}$ que pudiera estar presente.
21	Anotar la fecha y la hora en la que termina de pasar la solución anterior por el cartucho. Este dato se tomará como referencia del inicio del crecimiento del $^{90}\text{Y}$ .

Paso n°	ELUCIÓN DEL Sr
22	Retirar el tubo Falcon de desecho. Colocar una jeringa nueva en el cartucho de resina Sr y una punta nueva en la caja de vacío. Colocar un tubo Falcon limpio debajo. Etiquetar con el número de muestra más "Sr".
23	Lavar el cartucho con (10 + 10 + 10) mL de $\text{HNO}_3$ 0.05M a una velocidad de 1 gota/s aproximadamente (3 veces 10 mL).
24	Lavar el cartucho finalmente con 10 mL de agua desionizada a una velocidad de 1 gota/s aproximadamente.
Paso n°	SEGUNDA PRECIPITACIÓN DE OXALATOS. DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO QUÍMICO POR GRAVIMETRÍA
25	Añadir 0.1 g de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) a la disolución del paso anterior, con agitación y en placa calefactora.
26	Subir el pH a 9-10 añadiendo gotas de $\text{NH}_4\text{OH}$ . El oxalato de Sr ( $\text{SrC}_2\text{O}_4$ ) debe precipitar. Esperar a que se enfríe a temperatura ambiente.
27	Tomar un filtro de Millipore de 0.45 mm de 25 mm y pesarlo en una balanza de 0.0001 g. Anotar el resultado.
28	Filtrar la muestra empleando los vasos de filtrado y la caja de vacío. Desechar el filtrado.
29	Dejar secar el filtro.
30	Una vez seco, pesar el filtro, que contiene el precipitado, en la misma balanza de 0.0001 g. Anotar el resultado.
Paso n°	MEDIDA DEL $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ POR RECUESTO CERENKOV
31	Disolver el precipitado en 15 mL de $\text{HNO}_3$ 0.05 M y transferirlo a un vial de polietileno de 20 mL.
32	Limpia el vaso con 5 mL de $\text{HNO}_3$ 0.05 M y transferirlo también al vial.
33	Almacenar el vial y esperar un periodo mínimo de 19 días antes medirlo. Esto garantiza que se alcance el equilibrio secular $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ .
34	Medir el vial por recuento Cerenkov en el espectrómetro de centelleo Quantulus 1220.

**Tabla 2-7:** Desarrollo del proceso radioquímico de extracción cromatográfica con resina Sr.

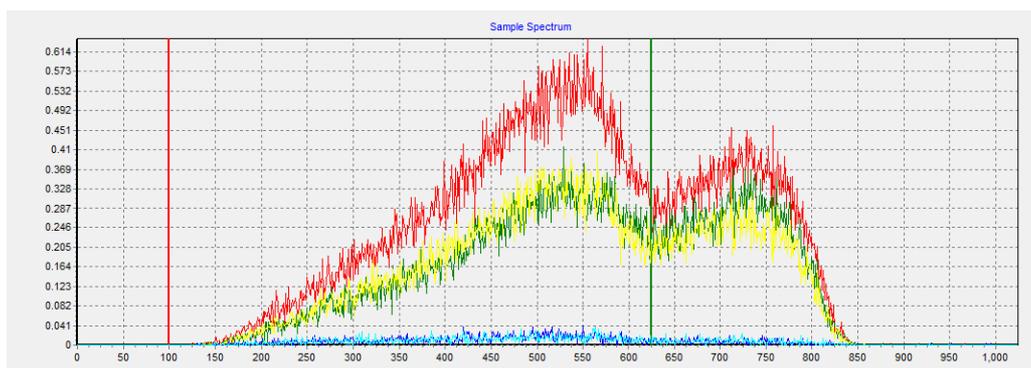
### **2.3.4 Puesta a punto del método**

En las pruebas iniciales de puesta a punto de este método se utilizó una concentración de ácido nítrico 8 M, tanto para el acondicionamiento de la resina como para la disolución del oxalato de estroncio previa a la fase cromatográfica. Esta concentración, sin embargo, que aparece en los métodos tomados como referencia, demostró no ser adecuada para que el Sr quedara retenido en la resina, observándose en las pruebas realizadas que permanecía en la fase acuosa en las distintas etapas de la extracción, eliminándose con el resto de iones en las soluciones de desecho.

Para realizar un estudio más exhaustivo, se prepararon 3 muestras, cada una con 1 mL de trazador de  $^{90}\text{Sr}$ . En una de las muestras (denominada “patrón”), el trazador se disolvió en 5 mL de  $\text{HNO}_3$  0.05 M y se mezcló en un vial de centelleo con 15 mL de solución centelleadora Optiphase HiSafe 3, para ser medido posteriormente por centelleo líquido y tomado como referencia. En las otras 2 muestras (denominadas “Test-1” y “Test-2”), el trazador se disolvió en 10 mL de  $\text{HNO}_3$  8 M para hacerlo pasar por la resina y medir posteriormente por centelleo las distintas etapas de la extracción cromatográfica. El hecho de optar por la técnica de centelleo líquido para esta prueba se debe a que permite observar y medir directa e inmediatamente el espectro del  $^{90}\text{Sr}$ , sin necesidad de esperar a que se alcance el equilibrio secular entre el  $^{90}\text{Sr}$  y el  $^{90}\text{Y}$ .

Se tomaron las soluciones procedentes de los Pasos 18, 19, 20, 23 y 24 del método (véase la Tabla 2-7) y se evaporaron a sequedad, disolviendo posteriormente cada residuo en 5 mL de  $\text{HNO}_3$  0.05 M. Estas soluciones se colocaron en viales de centelleo y se completaron con 15 mL de solución centelleadora. Los viales se midieron, junto con el patrón preparado inicialmente, en el espectrómetro Quantulus durante un ciclo de 10 horas.

Los resultados con 8 M indicaron que, comparado con las cuentas obtenidas en el patrón, el 62.5% de las mismas se midieron en el desecho procedente del Paso 18, quedando tan solo el 2.45% del  $^{90}\text{Sr}$  inicial en el Paso 23, que es el correspondiente a la elución de  $^{90}\text{Sr}$  y donde se debería haber medido la mayor cantidad. La figura siguiente representa gráficamente las medidas obtenidas del patrón (curva de color rojo), de la muestra Test-1 para los Pasos 18 (verde) y 23 (azul) y de la muestra Test-2, también para los Pasos 18 (amarillo) y 23 (celeste):



**Figura 2-5:** Medidas del patrón, Test-1 y Test-2 para una concentración de  $\text{HNO}_3$  8 M.

Estos resultados nos llevaron a realizar pruebas cambiando la molaridad del ácido nítrico empleado, ya que, como se comentó anteriormente, diversos estudios señalaban un rango posible de molaridades entre 1 M y 6 M para los éteres de corona, y entre 3 M y 8 M para la resina impregnada con estos éteres, fijando un valor óptimo en torno a 4 M. Consultando además el certificado de análisis de los cartuchos de resina Sr utilizados, se observó que la prueba de capacidad máxima de la resina se había realizado con una concentración de ácido nítrico de 3.1 M, para el que se obtuvo un valor de 30.0 mg de Sr por cada gramo de resina.

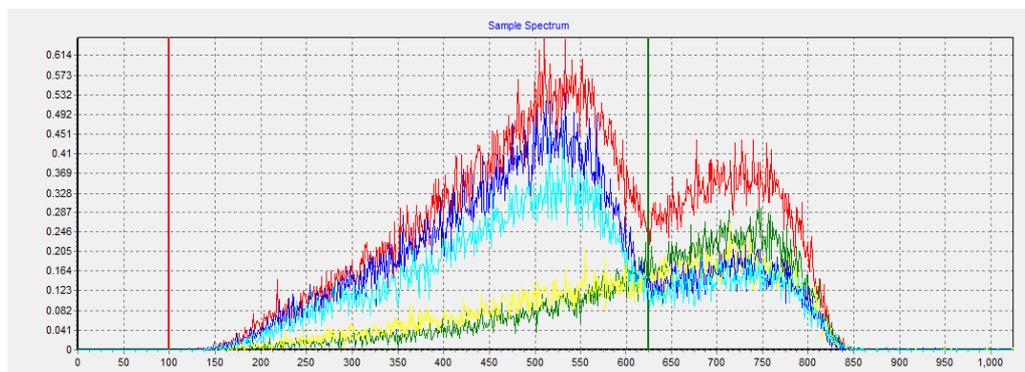
Se prepararon nuevamente 2 muestras, cada una con 1 mL de trazador de  $^{90}\text{Sr}$ , denominadas "Test-3" y "Test-4", en las que el trazador se disolvió en 10 mL de  $\text{HNO}_3$  4 M. Se tomaron dos cartuchos de resina Sr nuevos y, una vez acondicionada la resina con  $\text{HNO}_3$  4 M, se pasaron las muestras siguiendo el protocolo establecido. Al igual que antes, se tomaron las soluciones procedentes de los Pasos 18, 19, 20, 23 y 24, se cambiaron a una concentración 0.05 M y se midieron por centelleo en las mismas condiciones que las muestras Test-1 y Test-2.

Los resultados con 4 M arrojaron lo siguiente:

- En el paso 18 no se apreciaba una cantidad significativa de  $^{90}\text{Sr}$ , ni en la muestra Test-3 ni en la Test-4, y en el espectro para este paso, se observaba una curva que se aproximaba bastante a la del  $^{90}\text{Y}$ . Comparado con las cuentas obtenidas en el patrón, aproximadamente el 19% de las mismas se midieron en el desecho procedente del Paso 18, lo que supone una retención de aproximadamente el 81% del total.
- En los pasos siguientes (Paso 19 y 20), se obtuvieron valores cercanos al fondo, por lo que podemos concluir que no se eluye  $^{90}\text{Sr}$  en estos pasos.
- Medido el paso 23 (paso de elución del Sr) para el Test-3, se obtuvo un resultado que suponía el 79.5% del valor obtenido para el patrón, con lo que podemos confirmar que en este paso y con la concentración de  $\text{HNO}_3$  4M, se eluye un alto porcentaje del Sr inicial. En el paso 27 para el Test-3, se obtuvieron valores de fondo, por lo que concluimos que la última elución con agua desionizada no parece arrastrar Sr. Los resultados obtenidos para el Test-4 fueron algo inferiores, ya que el rendimiento del proceso fue algo inferior, pero se observaba en cualquier caso que en el paso 23 se

recuperaba la mayor parte del  $^{90}\text{Sr}$  inicial, obteniéndose el 61.5% del valor medido para el patrón.

La figura siguiente es análoga a la Figura 2-6 pero para la concentración de  $\text{HNO}_3$  4 M y en ella se observan las diferencias comentadas (patrón: rojo, paso 18 del Test-3: verde, paso 18 del Test-4: amarillo, paso 23 del Test-3: azul, paso 23 del Test-4: celeste).



**Figura 2-6:** Medidas del patrón, Test-3 y Test-4 para una concentración de  $\text{HNO}_3$  4 M.

Concluimos por tanto, que los resultados con  $\text{HNO}_3$  4M fueron satisfactorios y procedimos a realizar este cambio de molaridad en el método.

### 2.3.5 Determinación del rendimiento químico del proceso

Como se ha indicado en el desarrollo del método, una vez eluido el Sr de la resina, se realiza una segunda precipitación de oxalatos para evaluar el rendimiento químico del proceso. Para ello, se añade ácido oxálico, se precipita el oxalato de estroncio formado y se filtra. Seguidamente, se deja secar el filtro, previamente pesado, y se vuelve a pesar para determinar la cantidad de oxalato de estroncio precipitado,  $m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}$ .

Si  $x_{\text{Sr}}$  es la cantidad de Sr obtenida en la precipitación, tenemos:

$$x_{\text{Sr}} = m_{\text{SrC}_2\text{O}_4} \frac{PM_{\text{Sr}}}{PM_{\text{SrC}_2\text{O}_4}} \quad (2.19)$$

donde  $PM_{\text{Sr}}$  y  $PM_{\text{SrC}_2\text{O}_4}$  son los pesos moleculares del Sr y del oxalato de Sr respectivamente. Teniendo en cuenta que la cantidad nominal de portador de Sr añadida era de 10 mg (0.5 mL de portador de 20 mg  $\text{mL}^{-1}$ ), la cantidad nominal máxima de oxalato de estroncio que se podrá formar será de 20 mg, ya que el estroncio representa aproximadamente el 50% del peso molecular del oxalato de estroncio.

Si  $m_{\text{Sr}}$  es la cantidad de Sr presente en la solución portadora añadida inicialmente, el rendimiento químico del proceso puede expresarse como:

$$r_q = \frac{x_{\text{Sr}}}{m_{\text{Sr}}} = \frac{m_{\text{SrC}_2\text{O}_4} PM_{\text{Sr}}}{m_{\text{Sr}} PM_{\text{SrC}_2\text{O}_4}} \quad (2.20)$$

Aplicando la ley de propagación de incertidumbres a la expresión anterior y expresando de manera relativa las contribuciones de cada una de las variables de entrada, los coeficientes de sensibilidad asociados a estas contribuciones se reducen a la unidad, por lo que podemos expresar la incertidumbre típica expandida (para  $k = 1$ ) del rendimiento químico como:

$$u(r_q) = r_q \sqrt{\left(\frac{u(PM_{Sr})}{PM_{Sr}}\right)^2 + \left(\frac{u(PM_{SrC_2O_4})}{PM_{SrC_2O_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{SrC_2O_4})}{m_{SrC_2O_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{Sr})}{m_{Sr}}\right)^2} \quad (2.21)$$

donde  $u(PM_{Sr})$ ,  $u(PM_{SrC_2O_4})$ ,  $u(m_{SrC_2O_4})$  y  $u(m_{Sr})$  son cada una de las contribuciones a la incertidumbre de las magnitudes consideradas.

Como ya comentamos en el apartado 2.2.4 para el método de extracción solvente, el rendimiento químico influye en la determinación de la actividad de las muestras analizadas. Por ello, al igual que comentamos para el método anterior, es de suma importancia realizar un cálculo preciso de la cantidad de estroncio añadida,  $m_{Sr}$ , y por ende, de la concentración de la solución portadora y del volumen considerado inicialmente. La determinación de la concentración de la solución portadora de Sr se realizó de manera experimental de manera análoga a la solución portadora de itrio indicada en el método de extracción solvente, ya que disponíamos de la disolución EDTA 0.1 M. La determinación del volumen inicial añadido, y su incertidumbre, se determina a partir de las medidas realizadas con una micropipeta calibrada.

### 2.3.5.1 Determinación del volumen inicial de solución portadora añadido

Para la determinación del volumen inicial de la solución portadora de estroncio, consideraremos la misma pipeta calibrada de 1mL indicada en el apartado 2.2.4. Con objeto de reducir la incertidumbre, eliminando la componente de deriva, se decidió calcular de nuevo el volumen para 0.5 mL realizando una serie de medidas con la misma balanza analítica empleada en la calibración de la micropipeta.

Se realizaron  $n=10$  medidas, determinándose la media  $\bar{V}$  y la desviación estándar  $s$ , según las expresiones (2.6) y (2.7).

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Medida nº	V (mL)
1	0.4982
2	0.5003
3	0.4987
4	0.4991
5	0.5003
6	0.4992
7	0.5001
8	0.4983
9	0.4991
10	0.4987
Media	0.4992
s	0.00079

**Tabla 2-8:** Resultados de las medidas para la determinación del volumen de solución añadido.

Luego, el resultado fue de  $V_{Sr} = 0.4992$  mL con una dispersión de  $\pm 0.00079$  mL. La incertidumbre asociada a esta medida, de acuerdo con lo indicado en el apartado 2.2.4 es:

$$u(V_s)(k=1) = \sqrt{(0.00079 / \sqrt{10})^2 + (0.002 / 2)^2 + (0.0005 / \sqrt{3})^2} = 0.0011 \text{ mL}$$

El volumen de solución portadora añadido, con incertidumbre para  $k = 1$ , ha sido por tanto:

$$V_{Sr} = (0.4992 \pm 0.0011) \text{ mL}$$

### 2.3.5.2 Concentración experimental de la solución portadora de estroncio

De manera análoga a lo descrito para la ecuación (2.14), el valor experimental de la concentración de estroncio en la solución portadora es

$$C_{Sr} = \frac{PM_{Sr} M_{EDTA} V_{EDTA}}{V_{Sr}} = \frac{87.62 \text{ g mol}^{-1} \times 0.10 \text{ mol L}^{-1} \times 1.13 \text{ mL}}{0.4992 \text{ mL}} = 19.834 \text{ g L}^{-1} \quad (2.22)$$

Análogamente, la incertidumbre asociada a esta concentración es:

$$u(C_{Sr}) = C_{Sr} \sqrt{\left(\frac{u(PM_{Sr})}{PM_{Sr}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{EDTA})}{M_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{EDTA})}{V_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{Sr})}{V_{Sr}}\right)^2} \quad (2.23)$$

Balance de contribuciones a la incertidumbre de la concentración  $u(C_{\text{Sr}})$ :

Magnitud	Estimación	Incertidumbre típica ( $k = 1$ )	Distribución de probabilidad	Coficiente de sensibilidad
$PM_{\text{Sr}}$ (Meija et al. 2016)	87.62 g mol $^{-1}$	$\frac{u(PM_{\text{Sr}})}{PM_{\text{Sr}}} = \frac{0.01/2}{87.62}$	Normal	1
$M_{\text{EDTA}}$	0.10 M	$\frac{u(M_{\text{EDTA}})}{M_{\text{EDTA}}} = \frac{0.001/2}{0.10}$	Normal	1
$V_{\text{EDTA}}$	1.13 mL	$\frac{u(V_{\text{EDTA}})}{V_{\text{EDTA}}} = \frac{0.011}{1.13}$	Normal	1
$V_{\text{Sr}}$	0.4992 mL	$\frac{u(V_{\text{Sr}})}{V_{\text{Sr}}} = \frac{0.0011}{0.4992}$	Normal	1

**Tabla 2-9:** Balance de contribuciones a la incertidumbre de la concentración  $C_{\text{Sr}}$ .

Sustituyendo valores en la ecuación (2.23), tenemos:

$$u(C_{\text{Sr}}) = C_{\text{Sr}} \sqrt{\left(\frac{0.01/2}{87.62}\right)^2 + \left(\frac{0.001/2}{0.10}\right)^2 + \left(\frac{0.011}{1.13}\right)^2 + \left(\frac{0.0011}{0.4992}\right)^2} = 0.011 C_{\text{Sr}}$$

Por lo tanto, la concentración experimental de la solución portadora de estroncio, con incertidumbre para  $k = 1$ , es:

$$C_{\text{Sr}}(k = 1) = (19.83 \pm 0.22) \text{ g L}^{-1}$$

### 2.3.5.3 Masa de estroncio añadida, $m_{\text{Sr}}$

Determinados experimentalmente el volumen y la concentración de la solución portadora, la masa de estroncio añadida es:

$$m_{\text{Sr}} = C_{\text{Sr}} V_{\text{Sr}} = 19.834 \text{ mg mL}^{-1} \times 0.4992 \text{ mL} = 9.901 \text{ mg}$$

La incertidumbre de la masa de estroncio, para  $k=1$ , es

$$u(m_{\text{Sr}})(k = 1) = m_{\text{Sr}} \sqrt{(0.011)^2 + \left(\frac{0.0011}{0.4992}\right)^2} = 0.0113 \times 9.901 \text{ mg} = 0.112 \text{ mg}$$

Por lo tanto, la masa de estroncio de la solución portadora, con incertidumbre para  $k = 1$ , es:

$$m_{\text{Sr}}(k = 1) = (9.90 \pm 0.11) \text{ mg}$$

### 2.3.5.4 Incertidumbre del rendimiento químico

Determinadas todas las contribuciones necesarias, el balance de contribuciones para el rendimiento químico es el siguiente:

Magnitud	Estimación	Incertidumbre típica ( $k = 1$ )	Distribución de probabilidad	Coficiente de sensibilidad
$PM_{\text{Sr}}$	$87.61 \text{ g mol}^{-1}$	$\frac{u(PM_{\text{Sr}})}{PM_{\text{Sr}}} = \frac{0.01/2}{87.62}$ (despreciable)	Normal	1
$PM_{\text{SrC}_2\text{O}_4}$	$175.639 \text{ g mol}^{-1}$	$\frac{u(PM_{\text{SrC}_2\text{O}_4})}{PM_{\text{SrC}_2\text{O}_4}} = \frac{0.01/2}{175.639}$ (despreciable)	Normal	1
$m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}$	$m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}$	$\frac{u(m_{\text{SrC}_2\text{O}_4})}{m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}} = \frac{0.66/2}{m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}}$	Normal	1
$m_{\text{Sr}}$	$9.90 \text{ mg}$	$\frac{u(m_{\text{Sr}})}{m_{\text{Sr}}} = 0.0113$	Normal	1

**Tabla 2-10:** Balance de contribuciones a la incertidumbre del rendimiento químico  $r_q$ .

Los resultados de los distintos rendimientos obtenidos en las muestras analizadas se han determinado de acuerdo con la ecuación (2.20) y aparecen en el capítulo de resultados. De acuerdo con la ecuación (2.21) y una vez determinadas todas las contribuciones necesarias, la incertidumbre de estos rendimientos químicos es:

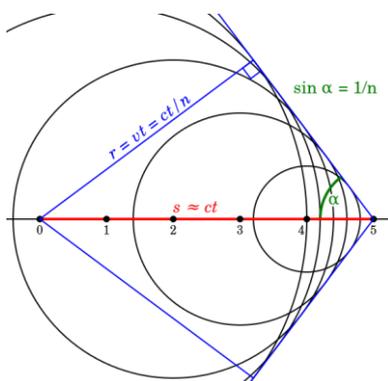
$$u(r_q) = r_q \sqrt{\left(\frac{0.01/\sqrt{3}}{87.62}\right)^2 + \left(\frac{0.01/\sqrt{3}}{175.639}\right)^2 + \left(\frac{0.66/2}{m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}}\right)^2 + (0.0113)^2}$$

La menor incertidumbre se obtendría para la mayor cantidad de oxalato de estroncio posible, que como vimos antes tendría un valor nominal de 20 mg. Para este valor, el resultado de la incertidumbre sería del 2%,  $u(r_q) = 0.020 r_q$ .

## 3 Determinación de $^{90}\text{Sr}$ por radiación Cerenkov con un espectrómetro de centelleo líquido

### 3.1 Radiación Cerenkov

La radiación Cerenkov, denominada así en honor a Pavel A. Cerenkov, galardonado con el premio Nobel en 1958 por ser el primero en detectarla experimentalmente, es una radiación electromagnética que se produce cuando una partícula cargada atraviesa un medio dieléctrico a una velocidad superior a la velocidad de la luz en ese medio. El campo electromagnético asociado cercano a la partícula polariza el medio a lo largo de su recorrido, de modo que los electrones de los átomos siguen la forma de onda del pulso a medida que la partícula se desplaza. La radiación se produce como consecuencia de los pequeñísimos desplazamientos que sufren un gran número de electrones, que si bien no son suficientes para arrancarlos de sus estados ligados, sí pueden producir una radiación coherente (Jelley 1955). Si la partícula viaja más lentamente, no se observa radiación, debido a la interferencia destructiva de las ondas electromagnéticas producidas por la radiación de los electrones desplazados, los cuales vuelven rápidamente a su posición inicial tras el paso de la partícula. Cuando la velocidad de la partícula es superior a la de la luz en el medio, los frentes de onda esféricos producidos por el paso de la partícula, se encuentran en fase y se alinean formando un frente de onda cónico en la dirección del desplazamiento, produciendo la radiación coherente mencionada.



**Figura 3-1:** Radiación Cerenkov producida por una partícula cargada que se mueve a una velocidad cercana a la de la luz en un medio con índice de refracción  $n = 1.25$ . Los frentes de onda emitidos en los tiempos  $t = 0, 1 \dots 5$  forman una onda de choque cónica con un ángulo de apertura  $\alpha = \arcsin(0.8)$ . Commons, Wikimedia. 2015. Fuente: [https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Cerenkov\\_Wavefront.svg&oldid=162731203](https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Cerenkov_Wavefront.svg&oldid=162731203). Acceso: 18/06/2017.

## **3.2 Caracterización del espectrómetro de centello líquido para la medida por radiación Cerenkov**

### **3.2.1 El espectrómetro Perkin Elmer 1220 Quantulus<sup>TM</sup>**

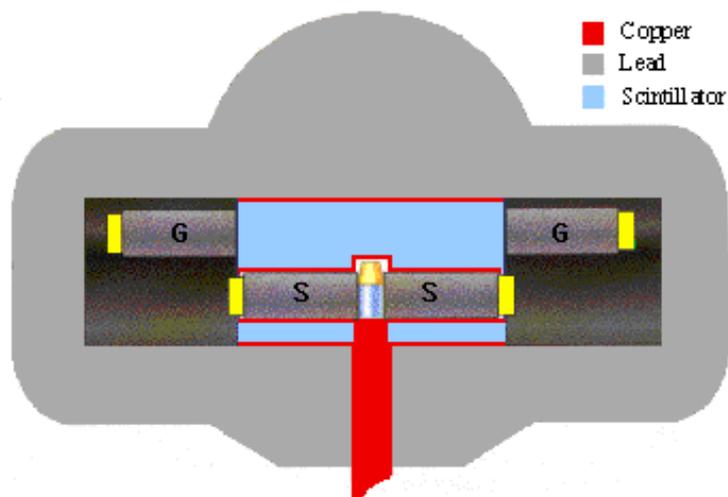
El Perkin Elmer 1220 Quantulus<sup>TM</sup>, fabricado anteriormente por Wallac Oy, es un espectrómetro de centelleo líquido diseñado para detectar niveles de radiactividad extremadamente bajos. Se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, que van desde el análisis de radón y tritio en aguas de consumo, el control radiológico en alimentos para detectar la presencia de  $^{90}\text{Sr}$ , la datación con  $^{14}\text{C}$  o el análisis de biocombustibles. Dispone de un sistema de introducción de muestras en carrusel, que le permite medir hasta 60 muestras secuencialmente, por lo que es muy adecuado en entornos donde se necesite medir una gran cantidad de muestras de manera rutinaria.



**Figura 3-2:** Espectrómetro Perkin Elmer 1220 Quantulus<sup>TM</sup>.

#### **3.2.1.1 Sistema de detección**

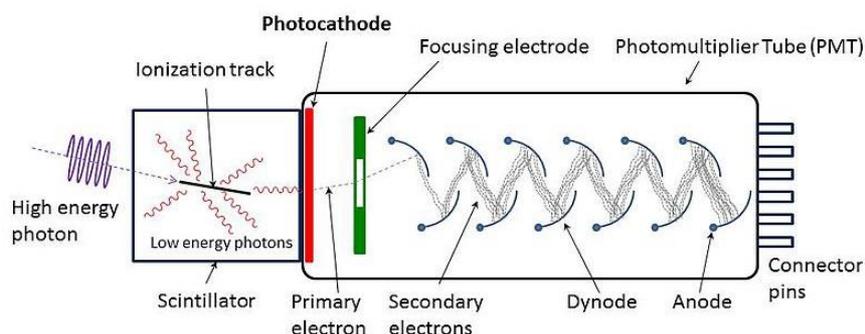
En la técnica de centelleo líquido, el detector está compuesto por el vial y el fluido que hay en su interior, que es una mezcla de un líquido centelleador y de una solución acuosa, la cual contiene el radionucleido o radionucleidos de interés. En la medida por radiación Cerenkov, se prescinde del líquido centelleador, y el vial solo contiene la solución acuosa. En ambos casos, no obstante, la geometría de recuento es de  $4\pi$  y los sistemas de recuento de estos equipos están diseñados para captar y medir los impulsos que emiten los viales, que se colocan en una cámara de medida blindada y aislada ópticamente.



**Figura 3-3:** Esquema del blindaje del Quantulus con los tubos fotomultiplicadores y la cámara de medida. En el interior del blindaje pasivo de plomo, se observan los dos TFM de guarda (G) y los TFM de medida (S). La cámara de medida se encuentra en el centro. La cámara está rodeada por un depósito de líquido centelleador. Fuente: <http://www.c14dating.com/quant.html>. Acceso: 20/06/2017.

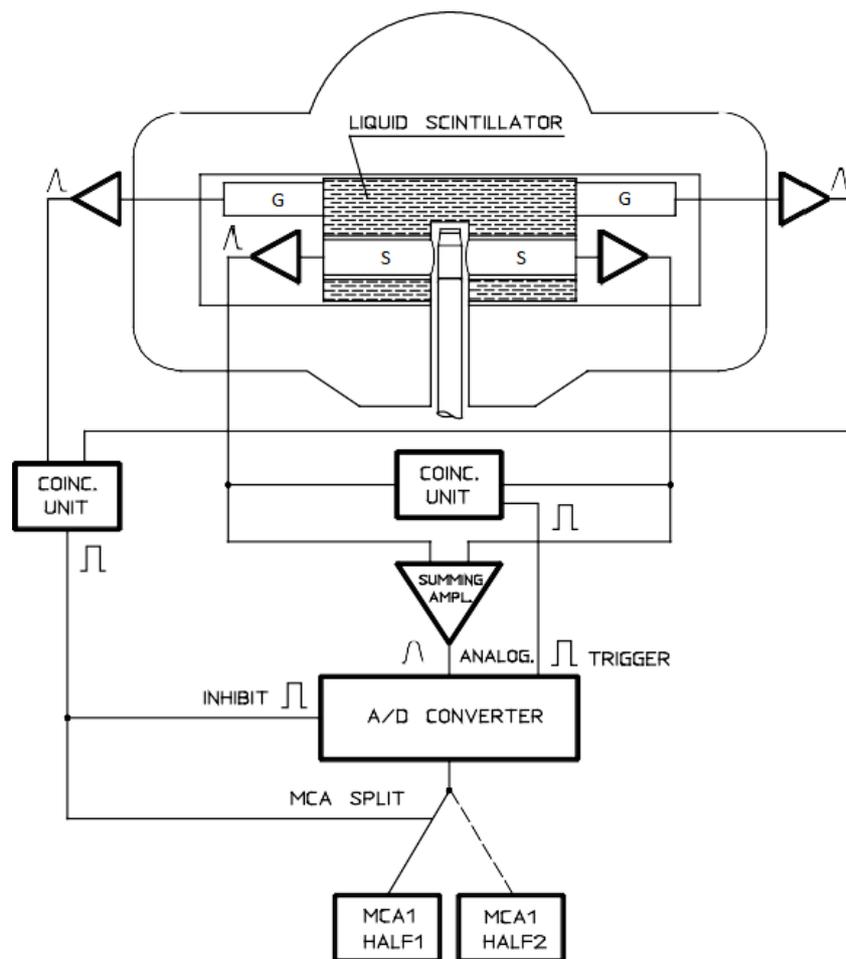
Recubriendo todo el sistema, encontramos un *blindaje pasivo*, de aproximadamente 630 kg, construido de plomo. El blindaje tiene forma asimétrica, con más espesor en la zona superior correspondiente a la cámara de medida, y reduce en gran medida el efecto de la radiación cósmica y, con ello, el nivel de fondo de las mediciones, permitiendo utilizar este tipo de espectrómetros de centelleo líquido en instalaciones no necesariamente subterráneas.

En el interior del blindaje pasivo encontramos, por un lado, un conjunto denominado *blindaje activo*, compuesto por dos *tubos fotomultiplicadores de guarda* y una cámara de cobre rellena de líquido centelleador. Por otro lado, encontramos los *tubos fotomultiplicadores de medida* y la *cámara de medida* o cámara de muestra, donde se coloca el vial con la solución a medir (véase la figura anterior). Los tubos fotomultiplicadores de medida son los encargados de captar los impulsos emitidos por los viales. Estos tubos fotomultiplicadores (en adelante, TFM o PMT, del inglés *Photo-Multiplier Tube*) son fototubos de vacío que disponen de un *fotocátodo* recubierto por un material fotoemisor, unos electrodos para enfocar el haz de electrones producidos, una serie de multiplicadores de electrones denominados *dínodos*, y un ánodo colector final. Los dínodos están dispuestos en cascada y sometidos cada uno de ellos a un potencial mayor que el anterior, de modo que entre el fotocátodo y los distintos dínodos existe un campo eléctrico creciente. Cuando los fotones incidentes llegan al fotocátodo con una energía determinada, su recubrimiento fotoemisor comienza a liberar fotoelectrones, creando una corriente inicial que es enfocada y dirigida hacia los dínodos, donde se amplifica en etapas sucesivas, llegando finalmente al ánodo del tubo fotomultiplicador (Knoll 2000).



**Figura 3-4:** Esquema de un tubo fotomultiplicador acoplado a un detector plástico de centelleo. Commons, Wikimedia. 2013. Fuente: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PhotoMultiplierTubeAndScintillator.jpg>. Acceso: 20/06/2017.

Los TFM de medida del Quantulus, denominados L y R, son tubos de muy bajo ruido y fondo, situados uno frente al otro y a cada lado de la cámara de medida para detectar la radiación procedente del vial con la muestra. Además de estos TFM de medida, como se ha descrito anteriormente, el equipo dispone de otros dos TFM de guarda en la cámara de cobre rellena de líquido centelleador para detectar y filtrar la radiación cósmica. Cada una de las parejas de TFM, de medida y de guarda, está conectada a una *unidad de coincidencia*, que selecciona solo aquellos impulsos que se detecten simultáneamente en ambos TFM. Adicionalmente, los pares de TFM de medida y de guarda están conectados en anticoincidencia, de modo, que solo se procesan aquellos impulsos que se detectan en coincidencia en los TFM de medida pero no en los TFM de guarda. (Perkin Elmer 2002; Perkin Elmer 2005). En la figura siguiente se puede observar el sistema electrónico de adquisición completo del espectrómetro.



**Figura 3-5:** Esquema del sistema electrónico de adquisición del espectrómetro Quantulus 1220. Imagen extraída del manual de instrucciones del Perkin Elmer 1220 Quantulus (Perkin Elmer 2002).

Los impulsos de los TFM de guarda (G) por un lado y de los de medida (S) por otro, se modulan para darle forma gaussiana y cada uno de ellos llega a una unidad electrónica de coincidencia. Los impulsos gaussianos de los TFM de medida llegan posteriormente a un amplificador-sumador donde se suman ambas señales. El resultado entra al convertidor analógico-digital (A/D) donde se muestrea digitalmente. Las señales de reloj de las unidades de coincidencia se utilizan para inhibir la conversión A/D, en el caso de los TFM de guarda, o como señal de disparo (“trigger”), en el caso de los TFM de medida. La señal digital de los TFM de medida y la señal de los TFM de guarda se analiza, dependiendo de la configuración, en alguno de los dos analizadores multicanal (MCA1 y MCA2), divididos ambos en dos mitades con 1024 canales en cada una (Half 1 y Half 2).

### 3.2.1.2 Supresión del ruido electrónico y análisis de pulsos

El Quantulus 1220 está dotado con diversos sistemas para eliminar o reducir el ruido electrónico. Los equipos eléctricos y electrónicos presentes actualmente en los laboratorios pueden producir perturbaciones en la red eléctrica y ruidos de radiofrecuencia que pueden ser captados por los espectrómetros de centelleo líquido. Además, durante la preparación de

muestras, los viales de polietileno pueden cargarse electrostáticamente. Para reducir estos efectos, el Quantulus dispone de los siguientes elementos:

- Dispositivo de refrigeración libre de ruido, compuesto por una unidad Peltier. La disminución de la temperatura reduce el ruido térmico en los TFM.
- Electrónica optimizada para maximizar la relación señal – ruido.
- Discriminador de altura de pulsos, que permite discriminar los pulsos detectados con una determinada altura, de modo que no sean contabilizados. Al programar la medida, el equipo permite seleccionar el modo *high bias* o *low bias*. Para emisores con energías relativamente altas (iguales o superiores a las de  $^{14}\text{C}$ ) seleccionaremos el modo *high bias*, que discrimina los pulsos en la zona de bajas energías, disminuyendo con ello el ruido de fondo. Para medir emisores con energías bajas, como tritio, por ejemplo, seleccionaremos el modo *low bias*, eliminando los pulsos de altas energías, que no provienen de la fuente.

Además de los sistemas destinados a reducir o suprimir el ruido electrónico, el Quantulus dispone de dos unidades de análisis de pulsos, con funciones diferentes:

- El analizador de amplitud de pulsos o *Pulse Amplitude Comparison* (PAC), destinado a reducir el efecto que sobre el fondo produce el denominado *crossstalk* óptico en las medidas por centelleo líquido. Este analizador elimina las señales que espontáneamente se producen en los dos TFM de medida, debidas principalmente a fenómenos de fluorescencia por el efecto de los rayos cósmicos y de la radiación gamma residual del entorno, que son detectadas en coincidencia, con lo que se añadirían al recuento. El PAC analiza los pulsos de las señales en coincidencia y descarta aquellas que difieren en amplitud más de un valor determinado, evitando que influyan en el recuento.
- El analizador de la forma del pulso o *Pulse Shape Analyzer* (PSA), que en las medidas por centelleo líquido permite diferenciar, en función de la forma del pulso, el tipo de partícula que lo produce, permitiendo registrar simultáneamente espectros alfa y beta, y con ello el recuento de pequeñas actividades de emisores alfa en presencia de una alta actividad de emisores beta.

### 3.2.2 Configuración de medida

Como hemos visto, el sistema de medida dispone de múltiples posibilidades de configuración, por lo que es necesario fijar claramente las condiciones de medida, de manera que los resultados obtenidos sean comparables.

La configuración que empleamos para realizar las medidas, estaba orientada, por un lado, a inhibir la radiación cósmica aprovechando el blindaje activo de los TFM de guarda, y por otro, a captar las señales detectadas en coincidencia por los dos TFM de medida. Como se ha

comentado, el espectrómetro Quantulus dispone de dos analizadores multicanal (MCA) divididos ambos en dos mitades, de modo que es posible almacenar hasta cuatro espectros, tanto de las señales procedentes de la muestra, como de la radiación del exterior.

Para su configuración, el equipo dispone del software de control WinQ, que permite almacenar las distintas configuraciones de medida en archivos denominados Protocolos. En nuestro caso, que empleamos el espectrómetro para la medida por radiación Cerenkov, la configuración empleada fue la siguiente:

**MCA1:** Se almacenan las señales procedentes del amplificador-sumador (LRSUM) que estén en coincidencia (ADC Trigger: L\*R) y se inhiben las señales detectadas en los TFM de guarda (Inhibit: G). Las señales en coincidencia se almacenan en la segunda mitad del MCA1 (Memory Split: L\*R), con lo que el espectro que contiene la señal de nuestra medida será el segundo espectro del MCA1 (espectro 12 o SP12). El SP11 contiene el fondo, procedente del exterior, de las señales en coincidencia de los TFM de medida que han sido inhibidas al ser también detectadas en los TFM de guarda.

**MCA2:** Se almacenan las señales procedentes del amplificador-sumador (LRSUM) detectadas también en los TFM de guarda (ADC Trigger: G), sin inhibir ninguna señal (Inhibit: N). Estas señales se almacenan en la segunda mitad del MCA2 (Memory Split: L\*R) y el espectro correspondiente sería el SP22. Por último, el SP21 contiene la señal procedente de la radiación cósmica, que ha sido detectada en los TFM de guarda.

Como se ha indicado, el espectro de interés en nuestra configuración es el SP12, procedente del MCA1. El resto de espectros representan las señales de la radiación cósmica de fondo y las señales inhibidas en el recuento, y se han obtenido solo como datos adicionales, para completar la información que rodea a la medida.

Por último, para la medida por Cerenkov, se ha considerado una configuración en *low bias* y se han desactivado los analizadores PAC y PSA.

	MCA1	MCA2
ADC Input	LRSUM	LRSUM
ADC Trigger	L*R	G
Inhibit	G	N
Memory Split	L*R	L*R



Figura 3-6: Configuración medida de los MCA del Quantulus 1220. Software Perkin Elmer WinQ, versión 1.2.

### 3.2.2.1 Configuración *low bias* y *high bias* en el recuento Cerenkov

El espectro de radiación Cerenkov se mide habitualmente en los espectrómetros de centelleo líquido en la zona de bajas energías, por lo que, en el caso del Quantulus, la configuración normal sería la *low bias*. No obstante, para comprobar la idoneidad de una u otra configuración, se midieron en ambas configuraciones dos patrones con 1mL de trazador de  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ , preparados para la calibración del instrumento, durante un intervalo de 10 horas. Los datos obtenidos en ambos modos se muestran en la figura siguiente:

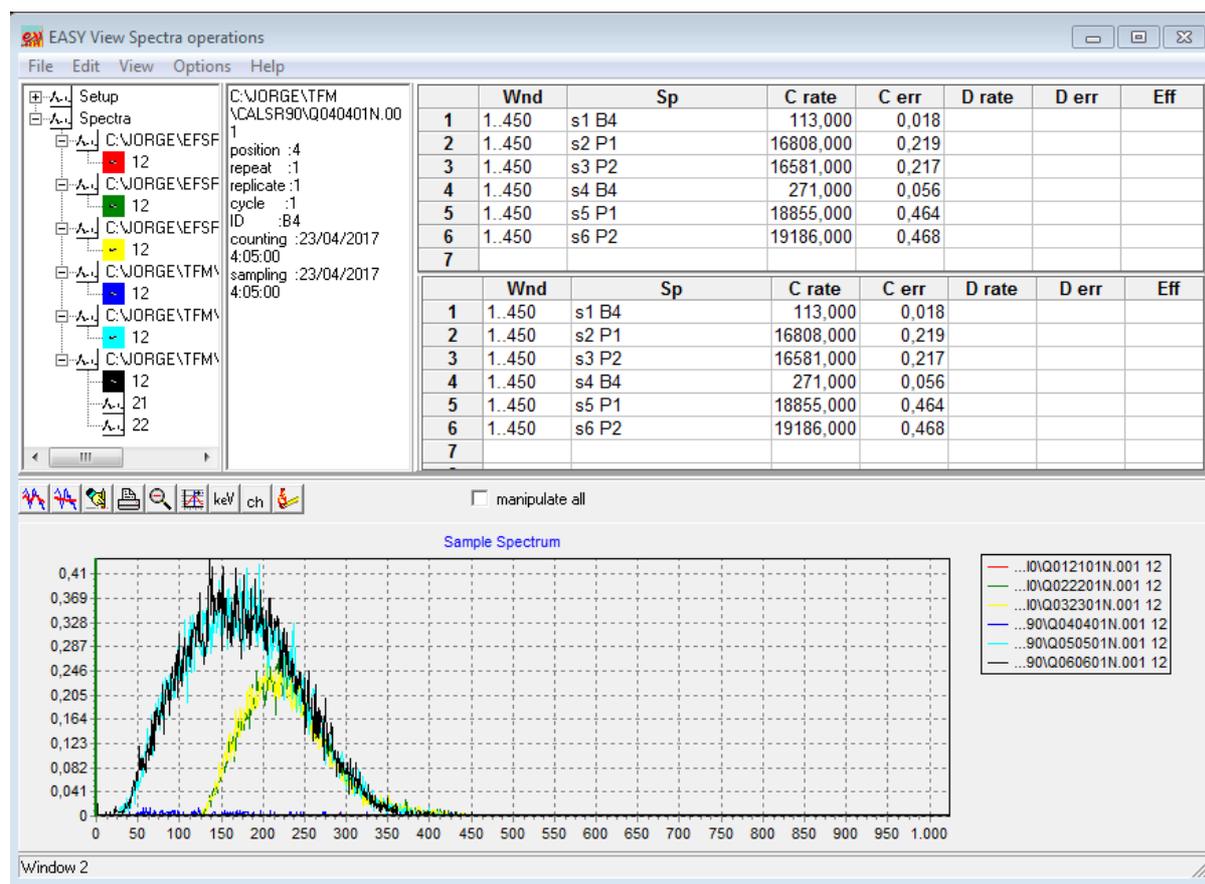


Figura 3-7: Medidas de patrones de  $^{90}\text{Sr}$  en configuración *low bias* y *high bias*.

En la figura se muestran los resultados de las cuentas obtenidas para el patrón P1 y P2 en la configuración *high bias* (curvas de color verde y amarillo) y en la configuración *low bias* (curvas de color celeste y negro). Se observa que con la configuración *high bias* se elimina una parte del espectro Cerenkov de la señal medida. Si comparamos las cuentas medidas

(parte superior de la figura), vemos que para el patrón P1, una vez corregido el fondo, se elimina un 10.2% de la señal, mientras que para P2, la disminución alcanza el 12.9%. En vista de estos resultados, se confirma que la configuración adecuada para las medidas es la *low bias* y por ello es la que se utilizará en el recuento Cerenkov en el resto de este trabajo.

### **3.2.3 Factores que afectan a la eficiencia de recuento**

Como es sabido, uno de los factores clave a la hora de caracterizar un detector es determinar su *eficiencia*. Una de las ventajas del uso de espectrómetros de centelleo líquido es que es posible obtener elevadas eficiencias, debido, entre otras cosas, a que el detector lo constituye la propia fuente, y por ello, la geometría de recuento es de  $4\pi$ . No obstante, existen factores que disminuyen esta eficiencia al disminuir el número de fotones detectados en los fotomultiplicadores del espectrómetro, los cuales, en última instancia, producen el espectro de la medida. Por ello, antes de utilizar este tipo de instrumentos, bien para medir por centelleo líquido o bien para medir por radiación Cerenkov, debe hacerse un estudio de los factores que afectan a la eficiencia de recuento. Estos factores son, principalmente, el tipo de vial utilizado, el volumen de muestra considerado y el color de la misma. En la técnica de centelleo líquido se produce además un fenómeno de extinción química o "quenching" químico. Este fenómeno se debe a procesos químicos y físicos que se producen en el líquido centelleador y que influyen en la cesión de energía de la radiación ionizante. La extinción química no influye en la medida por radiación Cerenkov, ya que la muestra está diluida en una solución acuosa ácida y no en una solución centelleadora.

#### **3.2.3.1 Volumen de muestra considerado**

La influencia del volumen de muestra ha sido ampliamente tratada por diversos autores en varios estudios (Villa Alfageme 2004; Mosqueda Peña 2010; L'Annunziata y Passo 2002), llegándose a conclusiones similares, en las que la mayor eficiencia de recuento se consigue para volúmenes de muestra entre 10 ml y 15 ml en viales de polietileno, que son los que emplearemos en este estudio, como se verá más adelante. Empleando volúmenes de muestra algo superiores, 20 ml, en viales de polietileno, se produce una disminución de la eficiencia de recuento en torno a un 1.7 %, por ejemplo, en el caso de L'Annunziata y Passo, o del 1.3% en el caso de Mosqueda. No obstante, la posibilidad de emplear mayores volúmenes de muestra reduce significativamente el efecto de la extinción de color (Mosqueda Peña 2010), por lo que las conclusiones en los estudios citados coinciden en la conveniencia del empleo de volúmenes de muestra de 20 ml, que son por ello los que emplearemos en este trabajo.

#### **3.2.3.2 Tipo de vial**

La influencia, en cuanto al material constructivo, del tipo de vial utilizado ha sido también ampliamente tratada en trabajos anteriores (Villa Alfageme 2004; Mosqueda Peña 2010), demostrándose la idoneidad del empleo de viales de polietileno o teflón sobre los de vidrio, debido a que estos últimos contienen cierta cantidad de  $^{40}\text{K}$ , que eleva los valores de fondo

registrados hasta en un orden de magnitud frente a los de polietileno. No obstante, en este trabajo se ha evaluado también la influencia del uso de viales de vidrio y de polietileno, ya que el tipo de material es uno de los factores que más afectan al recuento.

Para evaluar la influencia del tipo de vial se consideraron dos juegos de patrones y blancos. El primer juego estaba compuesto por dos blancos, B1 y B2, y dos patrones, PV1 y PV2, preparados en viales de vidrio de 20 mL. Los blancos contenían 20 mL de  $\text{HNO}_3$  0.05 M y su propósito fue medir el fondo del espectrómetro Quantulus. Los patrones contenían  $(0.9971 \pm 0.00082)$  g de trazador de  $^{90}\text{Sr}$  (1 mL) y 19 mL de  $\text{HNO}_3$  0.05 M. Este trazador es un material de referencia certificado (MRC), identificado en el Servicio de Radioisótopos con el Id. 62, con una actividad específica certificada corregida de  $1876 \text{ Bq kg}^{-1}$  y una incertidumbre expandida ( $k = 2$ ) de  $\pm 16 \text{ Bq kg}^{-1}$ . El segundo juego estaba compuesto por los blancos B3 y B4 y los patrones PP3 y PP4, todos ellos iguales en composición a los del primer juego, salvo que fueron preparados en viales de polietileno de 20 mL.

Ambos juegos de patrones y blancos se midieron por radiación Cerenkov con la configuración descrita en el apartado 3.2.2, en un ciclo de 5 horas por muestra, obteniéndose los resultados que se indican a continuación.

#### Medidas de fondo

Código	Material	$t_B$ (s)	$N_B$ (cuentas)	$u_B$ (cuentas)	$B$ (cpm)	$u_{B, cpm}$ (cpm)
B1	Vidrio	17768	1814	42.6	6.13	0.14
B2	Vidrio	17768	1690	41.1	5.70	0.14
B3	Polietileno	17768	261	16.2	0.88	0.055
B4	Polietileno	17768	271	16.5	0.92	0.056

**Tabla 3-1:** Estudio del tipo de vial. Medidas de fondo.

En la columna  $t_B$  se muestra el tiempo de medida en segundos;  $N_B$  es el número de cuentas de fondo medidas y  $B$  son las cuentas de fondo por minuto (cpm). Las incertidumbres  $u_B$  y  $u_{B, cpm}$

se han determinado con las expresiones  $u_B = \sqrt{N_B}$  y  $u_{B, cpm} = \frac{\sqrt{N_B}}{t} \times 60$ .

En la Tabla 3-1 podemos observar que en los blancos B1 y B2, con viales de vidrio, se han medido valores de fondo mucho mayores que en los B3 y B4, con viales de polietileno. En promedio, los valores de fondo de los viales vidrio son aproximadamente 6.6 veces superiores a los viales de polietileno.

### Medidas de los patrones, eficiencia y figura de mérito

Al igual que para los blancos, en cada uno de los patrones se ha considerado el tiempo de medida  $t_m$ , las cuentas obtenidas  $N_m$ , y sus errores asociados. Con estos datos, se ha calculado en cada uno el índice de cuentas neto  $\Sigma_e$  de acuerdo con la expresión siguiente:

$$\Sigma_e = \frac{N_m}{t_m} - \frac{N_B}{t_B} \quad (3.1)$$

Para los cálculos, se ha considerado el valor promedio de las cuentas de fondo (Tabla 3-1) de cada material.

Determinado el índice de cuentas neto, en cps, se ha calculado la eficiencia de medida  $\varepsilon$  de cada patrón mediante la ecuación:

$$\varepsilon = \frac{\Sigma_e}{A_{e,p,c} m_m} \quad (3.2)$$

donde  $m_m$ , en kg, es la masa de trazador de  $^{90}\text{Sr}$  que contienen,  $(0.9971 \pm 0.0008)$  g, y  $A_{e,p,c}$  es la actividad específica certificada y corregida del trazador, que en nuestro caso es de  $(1876 \pm 20)$  Bq  $\text{kg}^{-1}$ , con  $k = 2$ . La actividad específica corregida se ha obtenido aplicando la expresión

$$A_{e,p,c} = A_{e,p} e^{-\lambda_{90\text{Sr}} t_0} \quad (3.3)$$

donde:

$A_{e,p}$  es la actividad específica certificada del trazador

$\lambda_{90\text{Sr}}$  es la constante de decaimiento del  $^{90}\text{Sr}$ ,  $\lambda_{90\text{Sr}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}(90\text{Sr})} = 0.02407 \text{ años}^{-1}$ , con  $t_{1/2}(90\text{Sr})$

igual al periodo de semidesintegración del  $^{90}\text{Sr}$  (28.8 años) (BIPM 2004, 2010).

y  $t_0$  es el intervalo de tiempo en años transcurrido desde la fecha de referencia del certificado del trazador hasta la fecha actual.

Las expresiones de las incertidumbres asociadas a las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3) de detallan en el apartado 3.2.4.

Finalmente, calculada la eficiencia para cada patrón, y con objeto de comparar los resultados obtenidos para cada material, se ha determinado la *figura de mérito (FOM)* para cada patrón como:

$$FOM = \frac{\varepsilon^2}{B} \quad (3.4)$$

donde  $\varepsilon$  es la eficiencia y  $B$  (cpm) es el fondo de la medida. Aplicando la Ley de propagación de incertidumbres a esta expresión, y considerando una cobertura de  $k=2$ , la incertidumbre expandida de la figura de mérito podemos expresarla como:

$$U(FOM) = 2FOM \sqrt{2 \left( \frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon} \right)^2 + \left( \frac{u(B)}{B} \right)^2} \quad (3.5)$$

donde  $u(\varepsilon)$  y  $u(B)$  son las contribuciones a la incertidumbre de la eficiencia y del fondo respectivamente.

En la Tabla 3-2 aparecen las medidas realizadas y los cálculos comentados para cada patrón. Además, se muestran las incertidumbres expandidas de la eficiencia y de la figura de mérito:

$$A_{e,p,c} = (1875.5 \pm 7.9) \text{ Bq kg}^{-1} \text{ (para } k = 1)$$

Código	Material	$t_m$ (s)	$N_m$ (cuentas)	$u_m$ (cuentas)	$\Sigma_e / m_m$ (cps kg <sup>-1</sup> )	$\varepsilon$	$U(\varepsilon)$ ( $k=2$ )	FOM (cpm <sup>-1</sup> )	$U(FOM)$ ( $k=2$ ) (cpm <sup>-1</sup> )
PV1	Vidrio	17768	18855	137.3	965.37	0.5147	0.0097	0.0433	0.0026
PV2	Vidrio	17768	19186	138.5	984.06	0.5247	0.0098	0.0482	0.0030
PP3	Polietileno	17768	18961	137.7	1055.23	0.5626	0.0096	0.359	0.046
PP4	Polietileno	17768	19141	138.4	1065.39	0.5680	0.0097	0.353	0.044

**Tabla 3-2:** Estudio del tipo de vial. Medidas de los patrones.

De los resultados obtenidos, extraemos que el promedio de la FOM para el polietileno es 7.8 veces superior al promedio de la FOM para el vidrio. Las eficiencias obtenidas son algo superiores en el polietileno pero el factor determinante para estos resultados está en las medidas de fondo. Por ello, podemos concluir que los resultados concuerdan con los obtenidos en otros estudios anteriores (Villa Alfageme 2004; Mosqueda Peña 2010), confirmándose la idoneidad del empleo de viales de polietileno sobre los de vidrio.

### 3.2.3.3 Color de la muestra

El color de la muestra es otro de los factores a tener en cuenta en la medida por radiación Cerenkov. Como ya se ha comentado, en la medida por radiación Cerenkov no se produce el fenómeno de extinción química, ya que no se emplea una solución centelleadora; sin embargo, la extinción de la radiación medida debido a la absorción que se produce por el color de la muestra puede ser notable y es preciso determinar el efecto que el color tiene sobre la eficiencia de recuento. La caracterización de la extinción por color se detalla en el apartado 3.2.6.

### 3.2.4 Determinación de la eficiencia de recuento para $^{90}\text{Sr}$ – $^{90}\text{Y}$

Como hemos visto en el capítulo 2, la finalidad del método de extracción cromatográfica, es aislar el  $^{90}\text{Sr}$  de la muestra, el cual se mide posteriormente disuelto en  $\text{HNO}_3$  0.05 M una vez

asegurado el equilibrio secular con el  $^{90}\text{Y}$ . Puesto que la respuesta del espectrómetro Quantulus depende en gran medida de las características de la fuente, es necesario caracterizar el equipo para este tipo de muestras, y determinar la eficiencia de recuento para  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  en equilibrio secular. Para este cometido, se prepararon 4 patrones iguales a los utilizados para estudiar la influencia del tipo de vial, identificados como P1, P2, P3 y P4, en viales de polietileno. Los patrones contenían  $(0.9971 \pm 0.00082)$  g de trazador de  $^{90}\text{Sr}$  (1 mL) y 19 mL de  $\text{HNO}_3$  0.05 M. La actividad específica certificada corregida del trazador era de  $1876 \text{ Bq kg}^{-1}$  y una incertidumbre expandida ( $k = 2$ ) de  $\pm 16 \text{ Bq kg}^{-1}$ . Para las medidas de fondo, se tomó el blanco B3, con vial de polietileno, preparado anteriormente en el estudio del tipo de vial.

El blanco B3 y los patrones P1, P2, P3 y P4 se midieron por radiación Cerenkov con la configuración descrita en el apartado 3.2.2, en un ciclo de 5 horas por muestra, obteniéndose los resultados que se indican a continuación.

### Medida de fondo

Código	$t_B$ (s)	$N_B$ (cuentas)	$u_B$ (cuentas)
B3	17768	271	16.5

**Tabla 3-3:** Eficiencia de recuento para  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ . Medida de fondo.

### Medidas de los patrones y eficiencia

En cada uno de los patrones se ha considerado el tiempo de medida  $t_m$ , las cuentas obtenidas  $N_m$ , y sus errores asociados. Con estos datos, se ha calculado en cada uno el índice de cuentas neto  $\Sigma_e$  de acuerdo con la ecuación (3.1). Determinado el índice de cuentas neto, se ha calculado la eficiencia de medida de cada patrón mediante la ecuación (3.2).

En la Tabla 3-4 aparecen las medidas realizadas, el índice de cuentas neto por unidad de masa y la eficiencia para cada patrón, junto con sus incertidumbres asociadas:

$$A_{e,p,c} = (1875.5 \pm 7.9) \text{ Bq kg}^{-1} \text{ (para } k = 1)$$

Código	$t_m$ (s)	$N_m$ (cuentas)	$u_m$ (cuentas)	$\Sigma_e / m_m$ (cps $\text{kg}^{-1}$ )	$u(\Sigma_e / m_m)$ (cps $\text{kg}^{-1}$ )	$\varepsilon$	$U(\varepsilon)$ ( $k=2$ )
P1	17768	19084	138.1	1061.89	7.90	0.566	0.0097
P2	17768	19025	137.9	1058.56	7.89	0.564	0.0097
P3	17768	18961	137.7	1054.95	7.88	0.562	0.0096
P4	17768	19141	138.4	1065.11	7.92	0.568	0.0097

**Tabla 3-4:** Eficiencia de recuento para  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ . Medidas de los patrones.

Como vemos, se han obtenido valores de eficiencia muy similares en todos los patrones.

Tomando la media aritmética como el mejor estimador de las eficiencias obtenidas, obtenemos un valor de 0.565, con una dispersión de  $\pm 0.0012$ . Si combinamos cuadráticamente esta dispersión con la incertidumbre expandida máxima de las eficiencias obtenidas, tenemos un valor de incertidumbre de  $U(\varepsilon) (k = 2) = 0.010$ . Podemos concluir, por tanto, que la eficiencia recuento para  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  es:

$$\varepsilon = (0.565 \pm 0.010) \text{ (para } k = 2\text{)}.$$

En el apartado siguiente se indican las expresiones y contribuciones consideradas en la estimación de la incertidumbre de la eficiencia.

### 3.2.4.1 Estimación de la incertidumbre de la eficiencia

Aplicando la Ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (3.2), se tiene:

$$u(\varepsilon) = \varepsilon \sqrt{\left(\frac{u(\Sigma_e)}{\Sigma_e}\right)^2 + \left(\frac{u(A_{e,p,c})}{A_{e,p,c}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_m)}{m_m}\right)^2} \quad (3.6)$$

donde  $u(\Sigma_e)$ ,  $u(A_{e,p,c})$  y  $u(m_m)$  son las incertidumbres típicas del índice de cuentas neto  $\Sigma_e$ , de la actividad específica del patrón corregida  $A_{e,p,c}$  y de la masa del trazador  $m_m$ . Consideremos ahora la incertidumbre de estas tres magnitudes.

Incertidumbre de la masa del trazador:

$$u(m_m) = \frac{U(m_m)}{2} = 0.00041 \text{ g (incertidumbre de la medida en la balanza para } k = 1\text{)}.$$

Incertidumbre del índice de cuentas neto,  $u(\Sigma_e)$

Recordamos la ecuación (3.1) que expresa el índice de cuentas neto:

$$\Sigma_e = \frac{N_m}{t_m} - \frac{N_B}{t_B}$$

Aplicando la Ley de propagación de incertidumbres a esta función, tenemos:

$$u^2(\Sigma_e) = c_1^2 u^2(N_m) + c_2^2 u^2(N_B) + c_3^2 u^2(t_m) + c_4^2 u^2(t_B) \quad (3.7)$$

donde aparecen las contribuciones a la incertidumbre de cada una de las variables de entrada de la ecuación (3.1) multiplicadas por sus correspondientes coeficientes de sensibilidad,  $c_i$ . Si

$\Sigma_e = f(N_m, N_B, t_m, t_B)$ , la expresión general de estos coeficientes es  $c_i = \frac{\partial f}{\partial X_i}$ , donde  $X_i$

representa la variable de entrada correspondiente.

Luego, la incertidumbre típica del índice de cuentas neto viene dada por:

$$u(\Sigma_e) = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial N_m}\right)^2 u^2(N_m) + \left(\frac{\partial f}{\partial N_B}\right)^2 u^2(N_B) + \left(\frac{\partial f}{\partial t_m}\right)^2 u^2(t_m) + \left(\frac{\partial f}{\partial t_B}\right)^2 u^2(t_B)} \quad (3.8)$$

Coefficientes de sensibilidad:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial N_m}\right) = \frac{1}{t_m}; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial N_B}\right) = \frac{1}{t_B}; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t_m}\right) = -\frac{N_m}{t_m^2}; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t_B}\right) = -\frac{N_B}{t_B^2}$$

Contribuciones:

$$u(N_m) = \sqrt{N_m}; \quad u(N_B) = \sqrt{N_B}$$

$u(t_m) = u(t_B) = \frac{5\text{s}}{\sqrt{3}}$  (se considera un límite superior de 1s por hora, 5 s en total, como error aleatorio en la medida del tiempo)

Incertidumbre de la actividad específica del patrón corregida,  $u(A_{e,p,c})$

Recordamos la ecuación (3.3) que expresa la actividad específica del patrón corregida:

$$A_{e,p,c} = A_{e,p} e^{-\lambda_{90\text{Sr}} t_0}$$

Aplicando la Ley de propagación de incertidumbres a esta función, tenemos:

$$u^2(A_{e,p,c}) = c_1^2 u^2(A_{e,p}) + c_2^2 u^2(\lambda_{90\text{Sr}}) + c_3^2 u^2(t_0) \quad (3.9)$$

Si  $A_{e,p,c} = g(A_{e,p}, \lambda_{90\text{Sr}}, t_0)$ ,  $c_i = \frac{\partial g}{\partial X_i}$ , donde  $X_i$  representa la variable de entrada correspondiente.

Luego, la incertidumbre típica de la actividad específica del patrón corregida viene dada por:

$$u(A_{e,p,c}) = \sqrt{\left(\frac{\partial g}{\partial A_{e,p}}\right)^2 u^2(A_{e,p}) + \left(\frac{\partial g}{\partial \lambda_{90\text{Sr}}}\right)^2 u^2(\lambda_{90\text{Sr}}) + \left(\frac{\partial g}{\partial t_0}\right)^2 u^2(t_0)} \quad (3.10)$$

Coefficientes de sensibilidad:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial A_{e,p}}\right) = e^{-\lambda_{90\text{Sr}} t_0}; \quad \left(\frac{\partial g}{\partial \lambda_{90\text{Sr}}}\right) = A_{e,p} t_0 e^{-\lambda_{90\text{Sr}} t_0}; \quad \left(\frac{\partial g}{\partial t_0}\right) = -A_{e,p} \lambda_{90\text{Sr}} e^{-\lambda_{90\text{Sr}} t_0}$$

Contribuciones:

$$u(A_{e,p}) = \frac{U(A_{e,p})}{2} = 10 \text{ Bq kg}^{-1} \text{ (incertidumbre certificada del patrón)}$$

$$u(\lambda_{^{90}\text{Sr}}) = \frac{\ln 2}{(t_{1/2}(^{90}\text{Sr}))^2} u(t_{1/2}(^{90}\text{Sr})) = \frac{\ln 2}{(28.80 \text{ años})^2} \frac{0.07 \text{ años}}{2} = 2.9 \times 10^{-5} \text{ años}^{-1} \text{ (BIPM 2004, 2010).}$$

$$u(t_0) = \frac{1/365}{\sqrt{3}} \text{ años (se considera un error de } \pm 1 \text{ día en el cálculo del tiempo transcurrido, con distribución rectangular)}$$

### 3.2.5 Determinación de la eficiencia de recuento para $^{90}\text{Y}$

En el método de extracción solvente con HDEHP, como vimos en el capítulo 2, se aísla el  $^{90}\text{Y}$  que contiene la muestra, supuesto el equilibrio secular con el  $^{90}\text{Sr}$ , y se mide posteriormente, disuelto en  $\text{HNO}_3$  1 M, por radiación Cerenkov. Por ello, se hace necesario caracterizar el espectrómetro Quantulus para este tipo de muestras, como ya hicimos en el apartado 3.2.4 para  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ , y determinar la eficiencia de recuento, en este caso para  $^{90}\text{Y}$ . Para este cometido, se prepararon 4 patrones similares a los P1, P2, P3 y P4 utilizados en el apartado 3.2.4, con  $(0.9971 \pm 0.00082)$  g de trazador de  $^{90}\text{Sr}$  (1 mL) disuelto en 60 mL de agua desionizada. Estos patrones fueron identificados como P5, P6, P7 y P8. Con objeto de separar el  $^{90}\text{Y}$  y obtener patrones que permitieran caracterizar el Quantulus para este isótopo, se les aplicó el método radioquímico de extracción solvente y se determinaron sus índices de cuentas netos de acuerdo con la ecuación (3.1):

$$\Sigma_e = \frac{N_m}{t_m} - \frac{N_B}{t_B}$$

Dado el corto periodo de semidesintegración de  $^{90}\text{Y}$ , esta actividad específica fue corregida teniendo en cuenta el tiempo  $t_l$  transcurrido desde la separación del  $^{90}\text{Y}$  hasta el momento de la medida, obteniéndose el índice de cuentas neto corregido,  $\Sigma_{e,c}$ , para cada uno de los patrones, de acuerdo con la expresión:

$$\Sigma_{e,c} = \Sigma_e e^{\lambda_{^{90}\text{Y}} t_l} \quad (3.11)$$

Para la medida de fondo, se tomó el blanco B3, con vial de polietileno, preparado anteriormente en el estudio del tipo de vial.

El blanco B3 y los patrones P5, P6, P7 y P8 se midieron por radiación Cerenkov con la configuración descrita en el apartado 3.2.2, en un ciclo de 10 horas por muestra, obteniéndose los resultados que se indican a continuación.

Medida de fondo

Código	$t_B$ (s)	$N_B$ (cuentas)	$u_B$ (cuentas)
B3	35543	589	24.3

**Tabla 3-5:** Eficiencia de recuento para  $^{90}\text{Y}$ . Medidas de fondo.

Medidas de los patrones y eficiencia

En cada uno de los patrones se ha considerado el tiempo de medida  $t_m$ , las cuentas obtenidas  $N_m$ , y sus errores asociados. Con estos datos, se ha calculado en cada uno el índice de cuentas neto  $\Sigma_e$  y el índice de cuentas neto corregido  $\Sigma_{e,c}$ . Seguidamente, se ha calculado la eficiencia de medida de cada patrón mediante la ecuación

$$\epsilon_{90Y} = \frac{\Sigma_{e,c}}{A_{e,p,c} r_q m_m} \quad (3.12)$$

donde  $r_q$  es el rendimiento químico del proceso.

En la Tabla 3-6 aparecen las medidas realizadas, el índice de cuentas neto por unidad de masa, el índice de cuentas neto corregido por unidad de masa, el tiempo transcurrido desde la separación del  $^{90}\text{Y}$  y la eficiencia para cada patrón junto con su incertidumbre asociada:

$$A_{e,p,c} = (1873.2 \pm 7.9) \text{ Bq kg}^{-1} \text{ (para } k = 1)$$

Código	$t_m$ (s)	$N_m$ (cuentas)	$u_m$ (cuentas)	$r_q$	$\Sigma_e/m_m$ (cps kg $^{-1}$ )	$t_l$ (días)	$\Sigma_{e,c}/m_m$ (cps kg $^{-1}$ )	$\epsilon_{90Y}$	$U(\epsilon_{90Y})$ ( $k=2$ )
P5	35540	13649	116.8	0.67	548.68	1.30	767.97	0.410	0.011
P6	35540	17165	131.0	0.86	542.45	1.71	846.42	0.452	0.012
P7	35540	13623	116.7	0.86	426.54	2.13	741.56	0.396	0.011
P8	35540	12409	111.4	0.82	408.30	2.55	791.63	0.423	0.012

**Tabla 3-6:** Eficiencia de recuento para  $^{90}\text{Y}$ . Medidas de los patrones.

En esta ocasión, se han obtenido valores de eficiencia más bajos y con más dispersión que en el caso del  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ .

Tomando la media aritmética como el mejor estimador de las eficiencias obtenidas, obtenemos un valor de 0.420, con una dispersión de  $\pm 0.0119$ . Si combinamos cuadráticamente esta dispersión con la incertidumbre expandida máxima de las eficiencias obtenidas, tenemos un valor de incertidumbre expandida de  $U(\epsilon_{90Y}) (k=2) = 0.027$ . Podemos concluir, por tanto, que la eficiencia recuento para  $^{90}\text{Y}$  es:

$$\epsilon_{90Y} = (0.420 \pm 0.027) \text{ (para } k = 2).$$

En el apartado siguiente se indican las expresiones y contribuciones consideradas en la estimación de la incertidumbre de la eficiencia.

### 3.2.5.1 Estimación de la incertidumbre de la eficiencia para $^{90}\text{Y}$

Aplicando la Ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (3.12), se tiene:

$$u(\varepsilon_{90Y}) = \varepsilon_{90Y} \sqrt{\left(\frac{u(\Sigma_{e,c})}{\Sigma_{e,c}}\right)^2 + \left(\frac{u(A_{e,p,c})}{A_{e,p,c}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_m)}{m_m}\right)^2 + \left(\frac{u(r_q)}{r_q}\right)^2} \quad (3.13)$$

donde  $u(\Sigma_{e,c})$ ,  $u(A_{e,p,c})$ ,  $u(m_m)$  y  $u(r_q)$  son las incertidumbres típicas del índice de cuentas neto corregido  $\Sigma_{e,c}$ , de la actividad específica del patrón corregida  $A_{e,p,c}$ , de la masa del trazador  $m_m$  y del rendimiento químico  $r_q$ . Consideremos ahora la incertidumbre de estas magnitudes.

Incertidumbre de la masa del trazador:

$$u(m_m) = \frac{U(m_m)}{2} = 0.00041 \text{ g (incertidumbre de la medida en la balanza para } k = 1).$$

Incertidumbre del rendimiento químico:

$$u(r_q) = 0.012 r_q \text{ (incertidumbre del rendimiento químico para } ^{90}\text{Y estimada en el capítulo 2, para } k = 1).$$

Incertidumbre de la actividad específica del patrón corregida,  $u(A_{e,p,c})$ : esta incertidumbre fue determinada anteriormente según la ecuación (3.10).

#### Incertidumbre del índice de cuentas neto corregido, $u(\Sigma_{e,c})$

Aplicando la Ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (3.11), tenemos:

$$u^2(\Sigma_{e,c}) = c_1^2 u^2(\Sigma_e) + c_2^2 u^2(\lambda_{90Y}) + c_3^2 u^2(t_1) \quad (3.14)$$

donde aparecen las contribuciones a la incertidumbre de cada una de las variables de entrada de la ecuación (3.11) multiplicadas por sus correspondientes coeficientes de sensibilidad,  $c_i$ .

Si  $\Sigma_{e,c} = h(\Sigma_e, \lambda_{90Y}, t_1)$ , la expresión general de estos coeficientes es  $c_i = \frac{\partial h}{\partial X_i}$ , donde  $X_i$  representa la variable de entrada correspondiente.

Luego, la incertidumbre típica del índice de cuentas neto corregido viene dada por:

$$u(\Sigma_{e.c.}) = \sqrt{\left(\frac{\partial h}{\partial \Sigma_e}\right)^2 u^2(\Sigma_e) + \left(\frac{\partial h}{\partial \lambda_{90Y}}\right)^2 u^2(\lambda_{90Y}) + \left(\frac{\partial h}{\partial t_1}\right)^2 u^2(t_1)} \quad (3.15)$$

Coefficientes de sensibilidad:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \Sigma_e}\right) = e^{\lambda_{90Y} t_1}; \quad \left(\frac{\partial h}{\partial \lambda_{90Y}}\right) = \Sigma_e t_1 e^{\lambda_{90Y} t_1}; \quad \left(\frac{\partial h}{\partial t_1}\right) = \Sigma_e \lambda_{90Y} e^{\lambda_{90Y} t_1}$$

Contribuciones:

$u(\Sigma_e)$ : incertidumbre determinada anteriormente según la ecuación (3.8).

$$u(\lambda_{90Y}) = \frac{\ln 2}{(t_{1/2}(90Y))^2} u(t_{1/2}(90Y)) = \frac{\ln 2}{(2.6684 \text{ días})^2} \frac{0.0013 \text{ días}}{2} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ días}^{-1}$$

$$u(t_1) = \frac{24 \frac{\text{s}}{\text{día}} \times 3 \text{ días} \times \frac{1}{86400} \frac{\text{día}}{\text{s}}}{\sqrt{3}} = \frac{8.3 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} \text{ días} \quad (\text{se considera un error máximo de } \pm 1 \text{ segundo por hora y un intervalo máximo de 3 días, con distribución rectangular})$$

### 3.2.6 Caracterización de la extinción por color

Como comentamos en el apartado 3.2.3, el color de la muestra tiene un efecto importante en la medida por radiación Cherenkov, ya que puede disminuir notablemente el número de fotones que llegan a los TFM. La evaluación de la extinción por color en este trabajo se ha realizado a partir de un juego de patrones coloreados con tonalidades en intensidad creciente.

#### 3.2.6.1 Preparación de los patrones de color

Para preparar los patrones de color, se elaboraron inicialmente 8 patrones iguales a los P1, P2, P3 y P4 utilizados para la calibración de la eficiencia de recuento  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ , en viales de polietileno. Los patrones contenían  $(0.9971 \pm 0.00082)$  g de trazador de  $^{90}\text{Sr}$  (1 mL) y 19 mL de  $\text{HNO}_3$  0.05 M. La actividad específica certificada corregida del trazador era de  $1876 \text{ Bq kg}^{-1}$  y una incertidumbre expandida ( $k = 2$ ) de  $\pm 16 \text{ Bq kg}^{-1}$ . Estos patrones se colorearon añadiéndoles un colorante amarillo, similar al color que pueden tomar las muestras al ser preparadas. Se optó por el cromato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ), ya empleado en otros estudios, en cantidades crecientes, desde 10 hasta 80 micromoles. Los patrones preparados fueron identificados como C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7 y C8:

Código	Colorante ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) ( $\mu\text{moles}$ )	Masa de trazador $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ , $m_m$ (g)	$U(m_m)$ ( $k=2$ ) (g)
C1	10	0.9971	0.00082
C2	20	0.9971	0.00082
C3	30	0.9971	0.00082
C4	40	0.9971	0.00082
C5	50	0.9971	0.00082
C6	60	0.9971	0.00082
C7	70	0.9971	0.00082
C8	80	0.9971	0.00082

**Tabla 3-7:** Patrones de color.

Además, se tomó el patrón P3, preparado anteriormente, como referencia para las medidas de un patrón no coloreado.

Para las medidas de fondo, se prepararon 8 blancos en viales de polietileno, con  $\text{HNO}_3$  0.05 M, a los que se les añadieron las mismas concentraciones crecientes de cromato de sodio que se habían añadido a cada uno de los patrones. Los blancos fueron identificados como CB1, CB2, CB3, CB4, CB5, CB6, CB7 y CB8.

Además, se tomó el blanco B3, con vial de polietileno, sin colorear, también preparado anteriormente en el estudio del tipo de vial.

### 3.2.6.2 Medidas realizadas

Se realizaron medidas del blanco B3, de los blancos coloreados CB1 a CB8, del patrón P3 y de los patrones de color C1 a C8 en un ciclo de 5 horas por muestra, obteniéndose los resultados que se indican a continuación.

#### Medida de fondo

Código	$t_B$ (s)	$N_B$ (cuentas)	$u_B$ (cuentas)
B3	17769	261	16.2
CB1	17766	169	13.0
CB2	17766	138	11.7
CB3	17766	124	11.1
CB4	17766	121	11.0
CB5	17766	95	9.7
CB6	17766	117	10.8
CB7	17766	98	9.9
CB8	17766	101	10.1

**Tabla 3-8:** Extinción por color. Medida de fondo.

### Medidas de los patrones y eficiencia

En cada uno de los patrones se ha considerado el tiempo de medida  $t_m$ , las cuentas obtenidas  $N_m$ , y sus incertidumbres asociadas. Con estos datos, se ha calculado en cada uno el índice de cuentas neto de acuerdo con la ecuación (3.1). Después, se ha calculado la eficiencia de medida de cada patrón de color mediante la ecuación (3.2). Seguidamente, se ha determinado el *factor de color*,  $f_c$ , o relación entre la eficiencia obtenida en el patrón coloreado,  $\varepsilon_c$ , y en el patrón sin colorear,  $\varepsilon_0$ , que no presenta extinción:

$$f_c = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_0} \quad (3.16)$$

La incertidumbre de este factor de color viene dada, para  $k = 1$ , por:

$$u(f_c) = f_c \sqrt{\left(\frac{u(\varepsilon_c)}{\varepsilon_c}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon_0)}{\varepsilon_0}\right)^2} \quad (3.17)$$

En la Tabla 3-9 aparecen las medidas realizadas, el índice de cuentas neto por unidad de masa, la eficiencia para cada patrón y el factor de color determinado, junto con su incertidumbre asociada:

$$A_{e,p,c} = (1875.5 \pm 7.9) \text{ Bq kg}^{-1} \text{ (para } k = 1)$$

Código	$t_m$ (s)	$N_m$ (cuentas)	$u_m$ (cuentas)	$\Sigma_e / m_m$ (cps kg $^{-1}$ )	$\varepsilon$	$U(\varepsilon)$ ( $k=2$ )	$f_c$	$U(f_c)$ ( $k=2$ )
P3	17769	18961	137.7	1055.46	0.5627	0.0097	1.000	0.024
C1	17766	13029	114.1	725.96	0.3871	0.0078	0.688	0.018
C2	17766	9213	96.0	512.29	0.2731	0.0064	0.485	0.014
C3	17766	7286	85.4	404.30	0.2156	0.0057	0.383	0.012
C4	17766	6854	82.8	380.08	0.2027	0.0055	0.360	0.012
C5	17766	5709	75.6	316.92	0.1690	0.0050	0.300	0.010
C6	17766	5198	72.1	286.83	0.1529	0.0048	0.272	0.010
C7	17766	4864	69.7	269.05	0.1434	0.0047	0.255	0.009
C8	17766	4517	67.2	249.29	0.1329	0.0045	0.236	0.009

Tabla 3-9: Extinción por color. Medidas de los patrones.

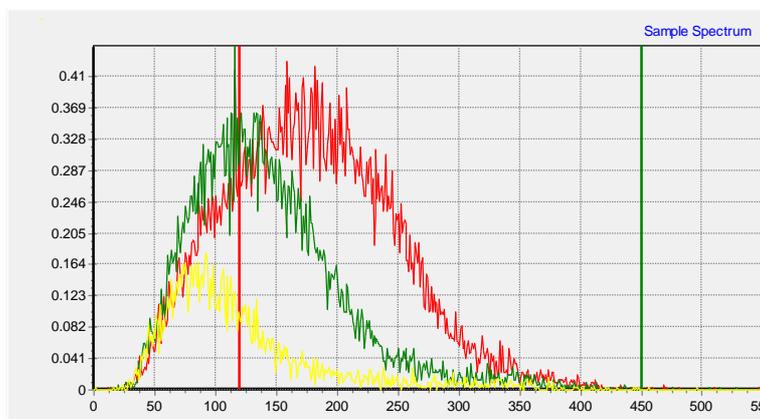
### 3.2.6.3 Análisis de la extinción por color

Una vez determinado el factor de color, debemos ahora buscar un método de análisis de espectros y establecer un parámetro que nos permita aplicar el factor de color y corregir la eficiencia del espectrómetro en función del color de las muestras medidas. Los estudios en este campo han empleado distintos métodos de análisis de espectros, como el método de la *Razón de Canales* (o CR, del inglés *Channel Ratio*), el método del *Centroide* del espectro o el método del *Canal Final* (Villa Alfageme 2004).

En este trabajo se ha empleado el método de la Razón de Canales, utilizado por primera vez por Baillie en un espectrómetro de centelleo líquido (Baillie 1960) y aplicado posteriormente por Fujii y Takiue (Fujii y Takiue 1988) al estudio de la extinción de color en la medida por radiación Cerenkov, ya que es uno de los más utilizados y optimizados (Vaca 1999; Villa Alfageme 2004; Mosqueda Peña 2010). Además, se ha introducido un método más novedoso, en el que el factor de color se ha obtenido a partir de la *absorbancia*,  $A$ , medida en un espectrofotómetro UV-Visible.

#### Método de la Razón de canales (CR)

En el método de la Razón de canales, se toman dos ventanas sobre el espectro, A y B. La ventana A cubre todo el espectro, mientras que la ventana B, se elige de modo que cubra solo una zona de altas energías. A medida que la extinción aumenta, el espectro se irá desplazando hacia la zona de menor energía, de modo que la elección de la ventana B tiene que hacerse de modo que permita conservar una parte razonable de las señales atenuadas. Esta ventana B, por tanto, no deberá ser demasiado amplia, es decir, abarcar muchos canales, ya que no veríamos diferencias significativas, pero tampoco demasiado reducida; ya que entonces podría haber espectros en los que prácticamente solo mediríamos fondo. Después de realizar varias pruebas, el criterio que se ha seguido en este trabajo, ha sido tomar la ventana B comenzando en el canal con mayor número de cuentas del primer patrón coloreado, el C1. En la figura siguiente están representados los espectros obtenidos del patrón P3 (rojo), del patrón C1 (verde) y del patrón C8 (amarillo):



**Figura 3-8:** Espectros de los patrones P3, C1 y C8.

Las marcas verticales roja y verde se corresponden con los canales elegidos para fijar las ventanas. La ventana A, que abarca todo el espectro, ocupa los canales 1 a 450, y la ventana B, los canales 120 a 450.

Definidas las ventanas A y B, se miden en ellas las cuentas netas y se determina la *razón de canales*,  $CR$ , cuya expresión es:

$$CR = \frac{n_B}{n_A} \quad (3.18)$$

donde  $n_A = N_{m,A} - N_B$  y  $n_B = N_{m,B} - N_B$  son las cuentas netas de las ventanas A y B,  $N_{m,A}$  y  $N_{m,B}$  son las cuentas medidas en las ventanas A y B y  $N_B$  son las cuentas del fondo.

La incertidumbre de CR viene dada, para  $k = 1$ , por:

$$u(CR) = CR \sqrt{\left(\frac{u(n_B)}{n_B}\right)^2 + \left(\frac{u(n_A)}{n_A}\right)^2} \quad (3.19)$$

donde:

$$u(n_B) = \sqrt{\left(\sqrt{N_{m,B}}\right)^2 + \left(\sqrt{N_B}\right)^2} = \sqrt{N_{m,B} + N_B}$$

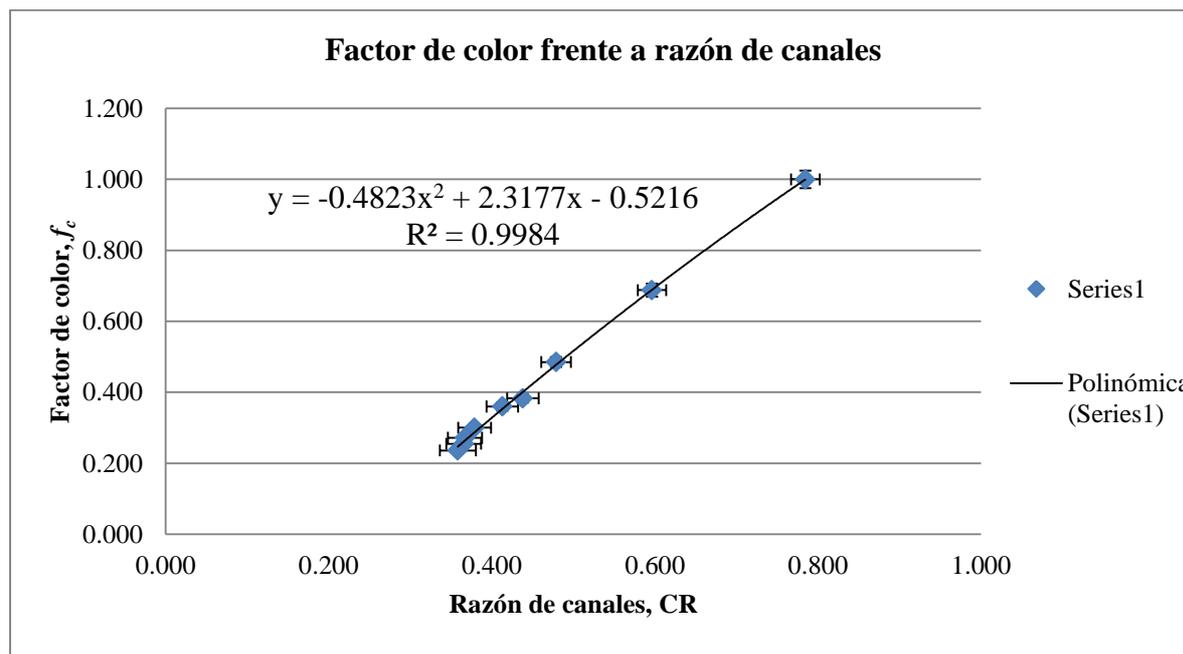
$$u(n_A) = \sqrt{N_{m,A} + N_B}$$

En la Tabla 3-10 aparecen, para cada patrón, las cuentas netas de cada ventana y las razones de canales, así como las incertidumbres asociadas a estas magnitudes. Se han añadido además, las dos columnas finales de la Tabla 3-9, con los datos del factor de color, para presentar en una sola tabla toda la información relevante:

Código	$n_A$ (cuentas)	$u(n_A)$ (cuentas)	$n_B$ (cuentas)	$u(n_B)$ (cuentas)	CR	$U(CR)$ ( $k=2$ )	$f_c$	$U(f_c)$ ( $k=2$ )
P3	18700	138.64	14614	123.03	0.785	0.018	1.000	0.024
C1	12860	114.88	7670	89.49	0.596	0.018	0.688	0.018
C2	9075	96.70	4345	67.98	0.479	0.18	0.485	0.014
C3	7162	86.08	3137	58.18	0.438	0.019	0.383	0.012
C4	6733	83.52	2780	54.97	0.413	0.019	0.360	0.012
C5	5614	76.18	2127	48.14	0.379	0.020	0.300	0.010
C6	5081	72.90	1865	45.81	0.367	0.021	0.272	0.010
C7	4766	70.44	1742	44.02	0.366	0.021	0.255	0.009
C8	4416	67.96	1582	42.24	0.358	0.022	0.236	0.009

**Tabla 3-10:** Cuentas netas de las ventanas A y B, razones de canales y factor de color.

Representando ahora el factor de color frente a las razones de canales, tenemos:



**Figura 3-9:** Representación gráfica del factor de color frente a la razón de canales.

donde se ha realizado una regresión polinómica de segundo orden, para obtener la curva que relaciona el factor de color con la CR:

$$f_c = -0.4823 CR^2 + 2.3177 CR - 0.5216, \text{ con } R^2 = 0.9984.$$

La incertidumbre de esta regresión (para  $k = 1$ ), viene dada por la expresión:

$$u(f_{c,regresion}, CR) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^9 (f_i - f_{c,i})^2}{6}} \quad (3.20)$$

donde  $f_i$  es el valor obtenido mediante regresión para el valor  $i$  de CR y  $f_{c,i}$  es valor del factor de color correspondiente. El numerador de la raíz cuadrada es pues la suma de los cuadrados de los residuos de la regresión, mientras que el denominador corresponde a los grados de libertad, establecidos como la diferencia entre el número de puntos (9) y el número de parámetros de la curva de regresión (3). En la tabla siguiente aparecen calculados los valores de la curva de regresión para cada factor de color y la incertidumbre asociada a esta regresión:

Código	$f_c$	$f_{c,\text{regresión},CR}$	$u(f_{c,\text{regresión},CR})$
P3	1.000	1.000	0.012
C1	0.688	0.689	
C2	0.485	0.478	
C3	0.383	0.401	
C4	0.360	0.353	
C5	0.300	0.287	
C6	0.272	0.264	
C7	0.255	0.261	
C8	0.236	0.247	

**Tabla 3-11:** Valores de regresión e incertidumbre.

### Método de la absorbancia

Como se comentó al principio de este apartado, los patrones de color se midieron también con un espectrofotómetro UV-Visible, con objeto de determinar la absorbancia de cada uno de ellos a distintas longitudes de onda, y establecer una relación entre esta absorbancia,  $A$ , y el factor de color.

La absorbancia se expresa como:

$$A = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (3.21)$$

donde  $I$  es la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra e  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente, antes de atravesar la muestra.

La absorbancia de la muestra depende de la longitud de onda de la luz incidente,  $\lambda$ , por lo que para hacer una correcta caracterización de los patrones de color, primero se realizaron pruebas para determinar la longitud de onda óptima de medida.

Se realizó un barrido en longitudes de onda a  $\lambda = 300$  nm (límite inferior del espectrofotómetro empleado),  $\lambda = 400$  nm (color violeta),  $\lambda = 510$  nm (color verde),  $\lambda = 570$  nm (color amarillo), y  $\lambda = 650$  nm (color rojo). Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

código	$\lambda = 300 \text{ nm}$		$\lambda = 400 \text{ nm}$		$\lambda = 510 \text{ nm}$		$\lambda = 570 \text{ nm}$		$\lambda = 650 \text{ nm}$	
	A	$u(A)$								
P3	0.229	0.004	0.016	0.004	0.001	0.004	0.005	0.004	0.009	0.004
C1	1.068	0.005	0.180	0.004	0.010	0.004	0.029	0.004	0.003	0.004
C2	1.531	0.008	0.378	0.004	0.035	0.004	0.019	0.004	0.004	0.004
C3	1.698	0.008	0.448	0.004	0.033	0.004	0.009	0.004	0.006	0.004
C4	2.500	0.013	0.837	0.004	0.056	0.004	0.001	0.004	0.008	0.004
C5	2.959	0.015	1.081	0.005	0.065	0.004	0.001	0.004	0.004	0.004
C6	> 3.3 (fuera de rango)	N/A	1.398	0.007	0.080	0.004	0.001	0.004	0.005	0.004
C7	> 3.3 (fuera de rango)	N/A	1.657	0.0082	0.097	0.004	0.002	0.004	0.006	0.004
C8	> 3.3 (fuera de rango)	N/A	2.080	0.010	0.113	0.004	0.001	0.004	0.015	0.004

**Tabla 3-12:** Medidas de la absorbancia de los patrones de color y P3 a diferentes longitudes de onda.

Las medidas se realizaron con un espectrofotómetro Merck, modelo Spectroquant© Pharo 300, con una incertidumbre de medida para  $k = 1$  estimada en 0.004 para  $A < 0.600$  y del 0.5% para valores superiores, hasta  $A = 2.0$ .

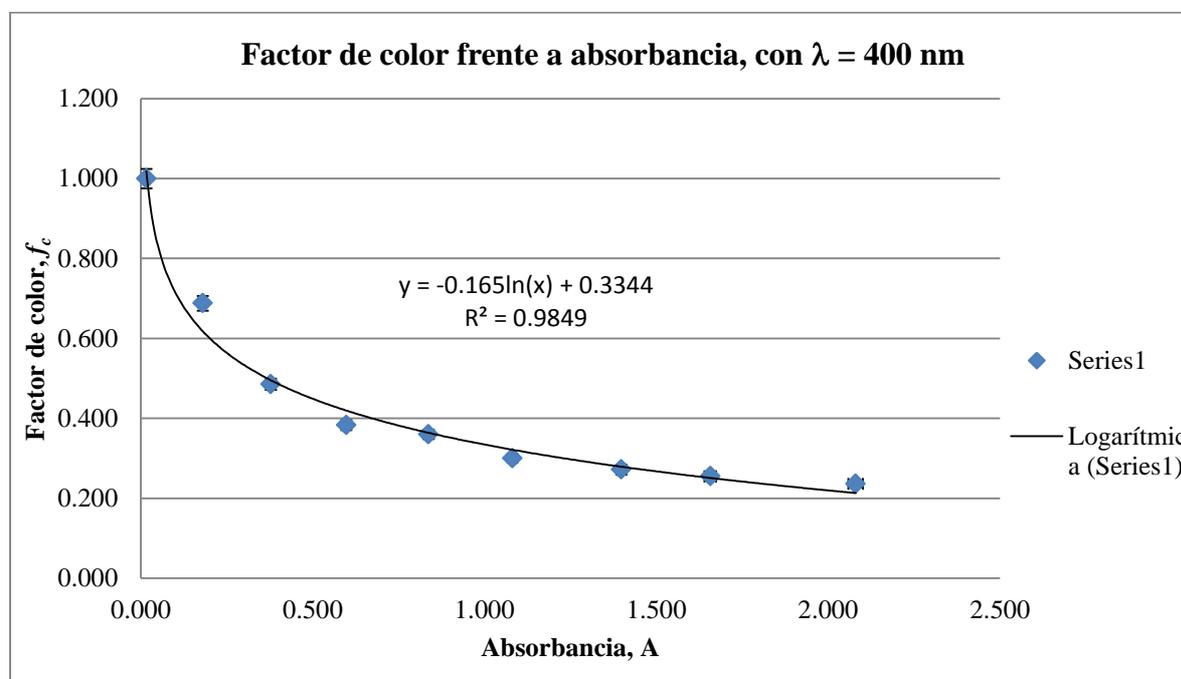
A la vista de los resultados, vemos que la única longitud de onda en la que los patrones de color pueden medirse razonablemente bien con este instrumento es en 400 nm. En 300 nm se obtienen valores que se salen del rango del equipo y en 510 nm (verde) y longitudes de onda superiores (amarillo y rojo), las medidas están por debajo del 10% de la escala del espectrofotómetro, lo que implica medir con incertidumbres altas, como mínimo del 10%, y en muchos casos valores muy cercanos a cero. Estas medidas eran previsibles, ya que la gama de colores de los patrones está en el entorno de los 570 nm, al utilizarse un colorante amarillo, y la absorbancia con a esa longitud de onda debía ser prácticamente cero.

Elegimos por tanto la longitud de onda de 400 nm para establecer la relación con el factor de color. En la tabla siguiente aparecen a modo de resumen, los datos de las medidas de la absorbancia a 400 nm y del factor de color para los patrones utilizados. La incertidumbre de la absorbancia se ha expandido con  $k=2$ :

Código	A	$U(A)$ (k=2)	$f_c$	$U(f_c)$ (k=2)
P3	0.016	0.008	1.000	0.024
C1	0.180	0.008	0.688	0.018
C2	0.378	0.008	0.485	0.014
C3	0.598	0.008	0.383	0.012
C4	0.837	0.008	0.360	0.012
C5	1.081	0.011	0.300	0.010
C6	1.398	0.014	0.272	0.010
C7	1.657	0.017	0.255	0.009
C8	2.080	0.021	0.236	0.009

**Tabla 3-13:** Medidas de la absorbancia a 400 nm de los patrones de color y P3, así como el factor de color.

Representando ahora el factor de color frente a la absorbancia, tenemos:



**Figura 3-10:** Representación gráfica del factor de color frente a la absorbancia.

donde se ha realizado una regresión logarítmica, para obtener la curva que relaciona el factor de color con la absorbancia:

$$f_c = -0.165 \ln(A) + 0.3344, \text{ con } R^2 = 0.9849.$$

La incertidumbre de esta regresión (para  $k = 1$ ), viene dada por la expresión:

$$u(f_{c,regresion}, A) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^9 (f_i - f_{c,i})^2}{7}} \quad (3.22)$$

donde  $f_i$  es el valor obtenido mediante regresión para el valor  $i$  de  $A$  y  $f_{c,i}$  es valor del factor de color correspondiente. En este caso tenemos 7 grados de libertad en el denominador. En la tabla siguiente aparecen calculados los valores de la curva de regresión para cada factor de color y la incertidumbre asociada a esta regresión

Código	$f_c$	$f_{c,regresión,A}$	$u(f_{c,regresión,A})$
P3	1.000	1.017	0.033
C1	0.688	0.617	
C2	0.485	0.495	
C3	0.383	0.419	
C4	0.360	0.364	
C5	0.300	0.322	
C6	0.272	0.279	
C7	0.255	0.251	
C8	0.236	0.214	

**Tabla 3-14:** Valores de regresión e incertidumbre.

### Comparación de ambos métodos

A priori, analizando los resultados de los valores de regresión en ambos métodos y su incertidumbre, parece que el método CR es mejor para determinar el factor de color. No obstante, en esta comparación inicial no hemos considerado la incertidumbre total asociada al empleo de la función de regresión y por tanto, no podemos asegurar que esto sea cierto. Para estimar esta incertidumbre total debemos tener en cuenta, además, las contribuciones de los puntos empleados en el cálculo, esto es, las contribuciones asociadas a la CR (o a la absorbancia  $A$ ) y al factor de color  $f_c$ . Por tanto, las incertidumbres totales expandidas se pueden expresar como:

$$U_{total}(f_c, CR) = 2f_c \sqrt{\left(\frac{U(CR)/2}{CR}\right)^2 + \left(\frac{U(f_c)/2}{f_c}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{regresión}, CR)}{f_c}\right)^2} \quad (3.23)$$

$$U_{total}(f_c, A) = 2f_c \sqrt{\left(\frac{U(A)/2}{A}\right)^2 + \left(\frac{U(f_c)/2}{f_c}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{regresión}, A)}{f_c}\right)^2} \quad (3.24)$$

En la tabla siguiente se han determinado estas incertidumbres expandidas. Los resultados se muestran de forma absoluta y de forma relativa frente a  $f_c$ :

Código	$f_c$	$f_{c,regresión,CR}$	$f_{c,regresión,A}$	$U_{total}(f_c, CR)$ (k=2)	$U_{total}(f_c, A)$ (k=2)	$U_{total}(f_c, CR)$ relativa, % (k=2)	$U_{total}(f_c, A)$ relativa, % (k=2)
P3	1.000	1.000	1.017	0.041	0.513	4.1%	50.5%
C1	0.688	0.689	0.617	0.036	0.068	5.2%	10.9%
C2	0.485	0.478	0.495	0.033	0.070	6.9%	14.1%
C3	0.383	0.401	0.419	0.031	0.074	7.8%	17.6%
C4	0.360	0.353	0.364	0.031	0.068	8.8%	18.7%
C5	0.300	0.287	0.322	0.030	0.072	10.4%	22.4%
C6	0.272	0.264	0.279	0.030	0.069	11.2%	24.7%
C7	0.255	0.261	0.251	0.029	0.066	11.2%	26.3%
C8	0.236	0.247	0.214	0.029	0.061	11.7%	28.3%

**Tabla 3-15:** Valores del factor de color calculados mediante regresión e incertidumbres totales debidas al uso de las curvas de regresión de ambos métodos.

En estos resultados vemos que, efectivamente, el método CR es mejor que el de la absorbancia en todos los puntos considerados, ya que ofrece menores incertidumbres en todos los casos. Para valores altos del factor de color (muestras poco coloreadas), con el método CR se consiguen incertidumbres mucho menores. Esto es lógico, puesto que los valores de la absorbancia en estas muestras son muy bajos, llegando a ser prácticamente cero en el patrón P3, que no tiene color, y esto aumenta mucho la incertidumbre relativa de las medidas. Para muestras más coloreadas, el método CR, aunque va aumentando su incertidumbre, sigue siendo mejor. El método de la absorbancia en estos valores ( $f_c < 0.5$ ) se ve muy perjudicado por la incertidumbre que introduce la regresión, cuyo ajuste es sensiblemente peor que el del método CR. En este método, las incertidumbres van en aumento a medida que el factor de color disminuye, debido a que las razones de canales que se miden son cada vez más pequeñas. Si fuera posible disminuir la incertidumbre de la regresión en el método de la absorbancia a valores similares a los del método CR, veríamos que el método sería más adecuado para valores bajos del factor de color (valores altos de A), ya que las incertidumbres relativas de medida de esta magnitud disminuyen a medida que el valor de la absorbancia aumenta. Esto puede comprobarse recalculando las incertidumbres sin tener en cuenta la incertidumbre que introduce la regresión:

Código	$f_c$	$f_{c,regresión,CR}$	$f_{c,regresión,A}$	$U(f_c, CR)$ (k=2)	$U(f_c, A)$ (k=2)	$U(f_c, CR)$ relativa, % (k=2)	$U(f_c, A)$ relativa, % (k=2)
P3	1.000	1.000	1.017	0.033	0.509	3.3%	50.1%
C1	0.688	0.689	0.617	0.027	0.032	4.0%	5.2%
C2	0.485	0.478	0.495	0.023	0.018	4.9%	3.6%
C3	0.383	0.401	0.419	0.021	0.014	5.2%	3.4%
C4	0.360	0.353	0.364	0.020	0.012	5.8%	3.4%
C5	0.300	0.287	0.322	0.019	0.012	6.6%	3.6%
C6	0.272	0.264	0.279	0.018	0.010	6.9%	3.7%
C7	0.255	0.261	0.251	0.018	0.010	6.7%	3.8%
C8	0.236	0.247	0.214	0.017	0.008	6.9%	3.9%

**Tabla 3-16:** Valores del factor de color calculados mediante regresión. En estas incertidumbres NO se ha tenido en cuenta la componente de la regresión.

En efecto, sin tener en cuenta las incertidumbres de regresión, puede comprobarse que el método de la absorbancia es mejor que el método CR para factores de color por debajo de 0.5.

## 4 Resultados y discusión

### 4.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo. Para el estudio y la validación de los métodos radioquímicos se han empleado únicamente materiales de referencia certificados (MRC) procedentes de la IAEA, los cuales se describen en el apartado siguiente. En los apartados 4.3 y 4.4 se muestran los resultados obtenidos para los métodos radioquímicos empleados, así como la validación de los mismos por comparación con los valores certificados de las muestras de referencia. Por último, en el apartado 4.5 se hace un análisis comparativo de ambos métodos en función de otros aspectos, como el tiempo de preparación de muestras y el tiempo total de medida, el rendimiento químico, la eficiencia de recuento y el coste por muestra del análisis.

### 4.2 Materiales de referencia

Uno de los objetivos de este trabajo es aplicar los dos métodos radioquímicos descritos a muestras biológicas y de sedimentos. Para ello, se seleccionaron de entre los MRC disponibles en el Servicio de Radioisótopos, aquellos que, por un lado permitieran analizar diferentes tipos de materiales, y por otro cubrieran un rango de actividades razonablemente amplio. Los tipos de materiales elegidos fueron finalmente tres: leche en polvo, espinaca y sedimento de laguna. Las actividades de  $^{90}\text{Sr}$  de estos MRC son las siguientes:

Descripción	Código IAEA	Actividad específica ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	Incertidumbre ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	Intervalo de confianza	Fecha de referencia para corrección por decaimiento
Leche en polvo	IAEA-473	209	10	95%	01/11/2014
Espinaca	IAEA-330	20.1	2.1	95%	15/10/2007
Sedimento	IAEA-384	1.7	0.2	95%	01/08/1996

**Tabla 4-1:** Valores certificados de  $^{90}\text{Sr}$  en los materiales de referencia seleccionados.

Las actividades fueron corregidas a fecha 12/05/2017:

Descripción	Código IAEA	Actividad específica corregida ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )
Leche en polvo	IAEA-473	197
Espinaca	IAEA-330	16.0
Sedimento	IAEA-384	1.0

**Tabla 4-2:** Valores certificados corregidos de  $^{90}\text{Sr}$  en los materiales de referencia seleccionados.

Además de  $^{90}\text{Sr}$ , en estos MRC están presentes otros emisores alfa y beta en distintas concentraciones. Los emisores beta son  $^{40}\text{K}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{137}\text{Cs}$  y podrían ser interferentes en

la medida del  $^{90}\text{Sr}$ , por lo que los métodos radioquímicos empleados deberían desecharlos en sus distintas fases. Las actividades específicas de estos isótopos son las siguientes:

Descripción	Código IAEA	Isótopo	Actividad específica (Bq kg <sup>-1</sup> )	Incertidumbre (Bq kg <sup>-1</sup> )	Intervalo de confianza
Leche en polvo	IAEA-473	$^{134}\text{Cs}$	357	7	95%
Leche en polvo	IAEA-473	$^{137}\text{Cs}$	224	5	95%
Espinaca	IAEA-330	$^{40}\text{K}$	1188	30	95%
Espinaca	IAEA-330	$^{137}\text{Cs}$	1235	35	95%
Sedimento	IAEA-384	$^{40}\text{K}$	6.8	0.3	95%
Sedimento	IAEA-384	$^{60}\text{Co}$	2.5	0.1	95%
Sedimento	IAEA-384	$^{137}\text{Cs}$	0.30	(-0.06,+0.2)	95%

**Tabla 4-3:** Valores certificados de otros emisores beta en los materiales de referencia seleccionados.

### 4.3 Método de extracción solvente con HDEHP

Se prepararon 3 alícuotas de cada MRC, con una masa nominal de 5 g para el sedimento (IAEA-384) y 10 g para la espinaca (IAEA-330) y la leche en polvo (IAEA-473). Estas muestras fueron identificadas con el número de código de la IAEA seguido de “A4”, “A5” y “A6”. Seguidamente, se les aplicó el método radioquímico de extracción solvente con HDEHP. Puesto que el periodo de semidesintegración del  $^{90}\text{Y}$  es de tan solo 2.67 días, las muestras se analizaron en dos partes, de modo que pudieran comenzar a medirse cuanto antes en el espectrómetro de centelleo líquido y los tiempos de espera no fueran demasiado largos.

Terminado el proceso radioquímico, comenzaron las medidas de las dos series de muestras. Se tomó el blanco B3 para realizar las medidas de fondo y se midieron las muestras por radiación Cerenkov con la configuración descrita en el apartado 3.2.2, en un ciclo de 10 horas por muestra, obteniéndose los resultados que se indican a continuación.

#### Medida de fondo

Código	$t_B$ (s)	$N_B$ (cuentas)	$u(N_B)$ (cuentas)
B3	35543	560	23.7

**Tabla 4-4:** Análisis de las muestras por extracción solvente. Medida de fondo.

#### Medidas de las muestras y determinación de la actividad específica

Terminadas las medidas, se tomó nota del tiempo de medida  $t_m$ , de las cuentas obtenidas  $N_m$ , y se estimaron sus incertidumbres asociadas. Después, se realizó la valoración con EDTA de cada muestra y se determinó el rendimiento químico del proceso, así como su incertidumbre, de acuerdo con las ecuaciones (2.2) y (2.3). Con estos datos, se ha calculado para cada una la actividad específica corregida  $A_{e,c}$  de acuerdo con la ecuación:

$$A_{e,c} = \frac{\Sigma_{e,c}}{\epsilon_{90\text{Y}} m_m r_q} \quad (4.1)$$

donde  $\Sigma_{e,c}$  es el índice de cuentas neto corregido,  $\varepsilon_{90Y}$  es la eficiencia,  $m_m$  es la masa de muestra y  $r_q$  el rendimiento químico.

La incertidumbre de esta magnitud viene dada por la expresión:

$$u(A_{e,c}) = A_{e,c} \sqrt{\left(\frac{u(\Sigma_{e,c})}{\Sigma_{e,c}}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon_{90Y})}{\varepsilon_{90Y}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_m)}{m_m}\right)^2 + \left(\frac{u(r_q)}{r_q}\right)^2} \quad (4.2)$$

donde  $u(\Sigma_{e,c})$ ,  $u(\varepsilon_{90Y})$ ,  $u(m_m)$  y  $u(r_q)$  son las incertidumbres típicas del índice de cuentas neto corregido  $\Sigma_{e,c}$ , de la eficiencia  $\varepsilon_{90Y}$ , de la masa de la muestra  $m_m$  y del rendimiento químico  $r_q$ .

Contribuciones:

Incertidumbre del índice de cuentas neto corregido: se ha estimado de acuerdo con la ecuación (3.15):

$$u(\Sigma_{e,c}) = \sqrt{\left(\frac{\partial h}{\partial \Sigma_e}\right)^2 u^2(\Sigma_e) + \left(\frac{\partial h}{\partial \lambda_{90Y}}\right)^2 u^2(\lambda_{90Y}) + \left(\frac{\partial h}{\partial t_1}\right)^2 u^2(t_1)}$$

Coefficientes de sensibilidad:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \Sigma_e}\right) = e^{\lambda_{90Y} t_1}; \quad \left(\frac{\partial h}{\partial \lambda_{90Y}}\right) = \Sigma_e t_1 e^{\lambda_{90Y} t_1}; \quad \left(\frac{\partial h}{\partial t_1}\right) = \Sigma_e \lambda_{90Y} e^{\lambda_{90Y} t_1}$$

Contribuciones:

$u(\Sigma_e)$ : incertidumbre determinada anteriormente según la ecuación (3.8).

$$u(\lambda_{90Y}) = \frac{\ln 2}{(t_{1/2}(90Y))^2} u(t_{1/2}(90Y)) = \frac{\ln 2}{(2.6684 \text{ días})^2} \frac{0.0013 \text{ días}}{2} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ días}^{-1}$$

$$u(t_1) = \frac{24 \frac{\text{s}}{\text{día}} \times 3 \text{ días} \times \frac{1}{86400} \frac{\text{día}}{\text{s}}}{\sqrt{3}} = \frac{8.3 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} \text{ días} \quad (\text{se considera un error máximo de } \pm 1 \text{ segundo por hora y un intervalo máximo de 3 días, con distribución rectangular})$$

Incertidumbre de la eficiencia:

$$u(\varepsilon_{90Y}) = U(\varepsilon_{90Y}) / 2 = 0.027 / 2 = 0.0135$$

Incertidumbre de la masa de la muestra:

$$u(m_m) = \frac{U(m_m)}{2} = 0.00041 \text{ g} \quad (\text{incertidumbre de la medida en la balanza para } k = 1).$$

Incertidumbre del rendimiento químico:

$u(r_q) = 0.012 r_q$  (incertidumbre del rendimiento químico para  $^{90}\text{Y}$  estimada en el capítulo 2, para  $k = 1$ ).

Se realizaron medidas de la razones de canales, obteniéndose valores superiores a 0.74, similares al del patrón no coloreado, por lo que no se ha aplicado el factor de color para corregir la eficiencia.

En la Tabla 4-5 aparecen el tiempo de medida, las cuentas obtenidas, el rendimiento químico, el tiempo transcurrido desde la separación del itrio y la actividad específica corregida, así como las incertidumbres asociadas a cada magnitud:

Código	$t_m$	$u(t_m)$	$N_m$	$u(N_m)$	$r_q$	$u(r_q)$	$t_1$	$u(t_1)$	$A_{e,c}$	$U(A_{e,c})$ ( $k=2$ )
	(s)		(cuentas)				(días)	( $\text{Bq kg}^{-1}$ )		
473-A4	35540	5.8	12427	111.5	0.51	0.008	0.903	$4.8 \times 10^{-4}$	195.1	14.3
473-A5	35528	5.8	12718	112.8	0.64	0.009	1.886	$4.8 \times 10^{-4}$	208.7	15.0
473-A6	35528	5.8	9245	96.2	0.59	0.009	2.723	$4.8 \times 10^{-4}$	201.0	14.8
330-A4	35541	5.8	2099	45.8	0.65	0.009	0.065	$4.8 \times 10^{-4}$	16.04	1.54
<b>330-A5</b>	<b>35543</b>	<b>5.8</b>	<b>774</b>	<b>27.8</b>	<b>0.10</b>	<b>0.006</b>	<b>0.484</b>	<b><math>4.8 \times 10^{-4}</math></b>	<b>16.38</b>	<b>6.07</b>
330-A6	35528	5.8	2203	46.9	0.83	0.010	1.049	$4.8 \times 10^{-4}$	17.33	1.62
384-A4	35528	5.8	626	25.0	0.95	0.011	0.467	$4.8 \times 10^{-4}$	1.05	1.09
384-A5	35528	5.8	604	24.6	0.55	0.008	1.304	$4.8 \times 10^{-4}$	1.50	2.31
<b>384-A6</b>	<b>35528</b>	<b>5.8</b>	<b>570</b>	<b>23.9</b>	<b>0.27</b>	<b>0.007</b>	<b>2.142</b>	<b><math>4.8 \times 10^{-4}</math></b>	<b>0.88</b>	<b>5.76</b>

**Tabla 4-5:** Análisis de las muestras por extracción solvente. Medidas de actividad.

Vemos que en la mayoría de las muestras se han obtenido rendimientos químicos superiores al 50%, llegando en algún caso al 95%. Se ha aplicado un criterio de aceptación/rechazo por el que se descartan aquellas muestras que hayan obtenido rendimientos químicos inferiores a 0.30; ya que consideramos que los resultados pueden no ser representativos y, en cualquier caso, la incertidumbre de medida aumenta considerablemente. Con este criterio, hay dos muestras que han resultado rechazadas, en las que el escaso número de cuentas medidas y los bajos rendimientos denotan que se ha perdido la mayor parte del  $^{90}\text{Sr}$  durante el proceso radioquímico.

En las muestras de leche (IAEA-473), vemos que el rendimiento químico es similar. Se obtienen valores de actividad que varían entre 195 y 209  $\text{Bq kg}^{-1}$ . Sus diferencias están cubiertas por el intervalo de incertidumbre expandida, que está en torno a los 15  $\text{Bq kg}^{-1}$  para todas ellas.

En las muestras de espinaca (IAEA-330), excepto en la que no ha superado el criterio de aceptación, los rendimientos son algo más elevados que en las muestras de leche, con valores de actividad similares y próximas al valor certificado. En cualquier caso, las diferencias están cubiertas por la incertidumbre, en torno a 1.6  $\text{Bq kg}^{-1}$ , algo inferior a la del valor certificado.

En las muestras de sedimento (IAEA-384) se pone de manifiesto la dificultad de medir con este método, y con las cantidades de muestra consideradas, valores de actividad tan bajos. El número de cuentas obtenido es muy reducido y cercano al fondo, en el mejor de los casos, las cuentas netas medidas son tan solo 66. Sin considerar la muestra que ha sido rechazada, vemos que los rendimientos son muy diferentes y los valores de actividad se diferencian en más de un 40% con respecto al menor de ellos. De todos modos, lo más destacable son los intervalos de incertidumbre, que incluso en el mejor de los casos representan más del 100% del valor de actividad obtenido, superando el 150% en la muestra con menor rendimiento químico.

Para comprobar la evolución de la incertidumbre en estas muestras aumentando la cantidad de masa, se han simulado los cálculos para la muestra 384-A4, que es la que ha obtenido mejores resultados. En la tabla siguiente aparecen, además del resultado original, los resultados simulados aumentando la cantidad de masa en un factor 2 a 6 (de 10.1 g a 30.3 g). Se ha supuesto que se obtendría igualmente un aumento de cuentas netas en un factor de 2 a 6. El resultado simulado es el siguiente:

Código	Masa de muestra	$t_m$	$N_m$	$N_{netas}$	$r_q$	$t_l$	$A_{e,c}$	$U(A_{e,c})$ ( $k=2$ )
	(g)	(s)	(cuentas)	(cuentas)		(días)	( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	( $\text{Bq kg}^{-1}$ )
384-A4	5.05	35528	626	66	0.95	0.467	1.05	1.09
	10.10		692	132				0.56
	15.15		758	198				0.39
	20.20		824	264				0.30
	25.25		890					0.25
	30.30		956	396				0.21

**Tabla 4-6:** Evolución de la incertidumbre para la muestra 384-A4. Medidas simuladas aumentando la cantidad de masa.

Estos resultados ponen de manifiesto que sería necesario emplear cantidades de muestra mucho mayores. En concreto, conseguir incertidumbres similares a las del material de referencia, se necesitarían entre 25 g y 30 g por alícuota. Para este trabajo, lamentablemente, no disponíamos de más cantidad de material de referencia, por lo que no fue posible repetir las medidas aumentando la masa.

Haciendo un promedio de los resultados obtenidos en la Tabla 4-5, se ha calculado un valor de actividad específica final para cada uno de los materiales de referencia. Para estimar la incertidumbre de estos valores medios, se ha tomado la incertidumbre máxima de las medidas y se ha combinado con la desviación estándar obtenida para cada MRC.

Por otra parte, se ha determinado el *Límite de Detección*,  $L_D$ , y la *Actividad Mínima Detectable* (AMD) mediante las expresiones siguientes (Currie 1968):

$$L_D = \frac{2.71 + 4.65\sqrt{B\tau}}{\tau} \quad (4.3)$$

donde  $B$  es el fondo en cpm y  $\tau$  es el tiempo de recuento en minutos.  $L_D$  se expresa en cpm.

$$AMD = \frac{L_D}{\varepsilon M (\text{kg}) \cdot 60} \quad (4.4)$$

donde  $\varepsilon$  es la eficiencia y  $M$  es la masa de la muestra en kilogramos. La AMD se expresa en  $\text{Bq kg}^{-1}$ .

Los resultados son los siguientes:

Código	$B$ (cpm)	$\tau$ (minutos)	$L_D$ (cpm)	AMD ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$A_{e,c}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$U(A_{e,c}) (k=2)$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )
IAEA-473	0.95	592.2	0.19	0.75	202	15
IAEA-330	0.95	592.3	0.19	0.75	16.7	1.6
IAEA-384	0.95	592.1	0.19	1.5	1.3	2.6

**Tabla 4-7:** Análisis de las muestras por extracción solvente. Resultados finales.

Como vemos, los valores de AMD son razonablemente pequeños en comparación con las actividades específicas determinadas, salvo en el caso del sedimento, donde nuevamente de comprueba que se necesita una mayor cantidad de muestra, la cual contribuiría a reducir este valor. Con 25 g de muestra la AMD sería de tan solo  $0.30 \text{ Bq kg}^{-1}$ .

### 4.3.1 Validación de resultados

En los ensayos de intercomparación se emplean varios métodos para evaluar la competencia de los laboratorios participantes. De todos ellos, los más habituales son los métodos  $z$ -score y  $u$ -score. El primero evalúa la exactitud de los resultados de los laboratorios participantes, mientras que el segundo tiene en cuenta además las incertidumbres de medida, tanto de los resultados de los participantes como de los valores de referencia (Shakhashiro, Fajgelj, y Sansone 2007).

En este trabajo se ha utilizado  $u$ -score para evaluar la compatibilidad de los resultados y validar el proceso de obtención de los mismos.

Si  $V_{Lab}$  es el valor experimental obtenido por el laboratorio, con una incertidumbre expandida  $U_{Lab}$ , y  $V_{Ref}$  es el valor de referencia, con una incertidumbre expandida  $U_{Ref}$ , el término  $u$ -score viene dado por la expresión (Shakhashiro, Fajgelj, y Sansone 2007):

$$u - score = \frac{|V_{Lab} - V_{Ref}|}{\sqrt{U_{Lab}^2 + U_{Ref}^2}} \quad (4.5)$$

En la tabla siguiente aparecen los valores certificados corregidos de la Tabla 4-2, los valores experimentales finales de la Tabla 4-7 y los cálculos de  $u$ -score:

Descripción	Código	Actividad certificada corregida $V_{Ref}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	Incertidumbre $U_{Ref}$ ( $k_{Ref} = 2$ ) ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	Actividad obtenida $V_{Ref}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	Incertidumbre $U_{Lab}$ ( $k_{Lab} = 2$ ) ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$u\text{-score}$
Leche en polvo	IAEA-473	197	10	202	15	0.55
Espinaca	IAEA-330	16.0	2.1	16.7	1.6	0.55
Sedimento	IAEA-384	1.0	0.2	1.3	2.6	0.19

**Tabla 4-8:** Validación de resultados. Evaluación  $u\text{-score}$ .

Compatibilidad de los resultados:

Normalmente, en las evaluaciones  $u\text{-score}$ , el criterio de compatibilidad o aceptación de los resultados se establece dependiendo de las características del ensayo de intercomparación. Dependiendo del nivel de confianza que se considere, la condición de  $u\text{-score}$  que garantiza la compatibilidad puede variar desde  $u\text{-score} \leq 1$  (nivel de confianza del 68.3%) hasta  $u\text{-score} \leq 3$  (nivel de confianza del 100%). En intercomparaciones de la IAEA y de otros organismos es habitual considerar como aceptables un rango de valores que oscila entre 1.64 (nivel de confianza del 90%) y 2.58 (nivel de confianza del 99%), con lo que los resultados serían compatibles siempre que no se superasen estos valores.

En nuestro caso, dado que las incertidumbres expandidas se han expresado con un nivel de confianza del 95%, optamos por la condición  $u\text{-score} \leq 2$ . Según esto, vemos que todos los resultados obtenidos son compatibles con los valores certificados, por lo que consideramos que permiten validar el método de medida empleado, con las salvedades comentadas en cuanto a incertidumbres y cantidades de masa en las muestras de sedimento.

#### 4.4 Método de extracción cromatográfica con resinas Sr

Al igual que para el método de extracción solvente, se prepararon 3 alícuotas de cada MRC, con una masa nominal de 5 g para el sedimento (IAEA-384) y 10 g para la espinaca (IAEA-330) y la leche en polvo (IAEA-473). Estas muestras fueron identificadas con el número de código de la IAEA seguido de “A1”, “A2” y “A3”. Seguidamente, se les aplicó el método radioquímico de extracción cromatográfica con resinas Sr. Obtenidos los viales, se esperaron al menos 20 días para garantizar el equilibrio secular  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ . Después de este periodo, se realizaron las medidas. Se tomó el blanco B3 para las medidas de fondo y se midieron las muestras por radiación Cerenkov con la configuración descrita en el apartado 3.2.2, en un ciclo de 10 horas por muestra, obteniéndose los resultados que se indican a continuación.

Medida de fondo

Código	$t_B$ (s)	$N_B$ (cuentas)	$u(N_B)$ (cuentas)
B3	35530	518	22.8

**Tabla 4-9:** Análisis de las muestras por extracción cromatográfica. Medida de fondo.

### Medidas de las muestras y determinación de la actividad específica

Al igual que para el método anterior, terminadas las medidas, se tomó nota del tiempo de medida  $t_m$ , de las cuentas obtenidas  $N_m$  y se estimaron sus incertidumbres asociadas. Después, se determinó el rendimiento químico del proceso mediante precipitación de oxalatos, así como su incertidumbre, de acuerdo con las ecuaciones (2.20) y (2.21). Con estos datos, se ha calculado para cada muestra la actividad específica  $A_e$  de acuerdo con la ecuación:

$$A_e = \frac{\Sigma_e}{\varepsilon m_m r_q} \quad (4.6)$$

donde  $\Sigma_e$  es el índice de cuentas neto,  $\varepsilon$  es la eficiencia,  $m_m$  es la masa de muestra y  $r_q$  el rendimiento químico.

La incertidumbre de esta magnitud viene dada por la expresión:

$$u(A_e) = A_e \sqrt{\left(\frac{u(\Sigma_e)}{\Sigma_e}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{u(m_m)}{m_m}\right)^2 + \left(\frac{u(r_q)}{r_q}\right)^2} \quad (4.7)$$

donde  $u(\Sigma_e)$ ,  $u(\varepsilon)$ ,  $u(m_m)$  y  $u(r_q)$  son las incertidumbres típicas del índice de cuentas neto  $\Sigma_e$ , de la eficiencia  $\varepsilon$ , de la masa de la muestra  $m_m$  y del rendimiento químico  $r_q$ .

Contribuciones:

Incertidumbre del índice de cuentas neto: se ha estimado de acuerdo con la ecuación (3.8):

$$u(\Sigma_e) = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial N_m}\right)^2 u^2(N_m) + \left(\frac{\partial f}{\partial N_B}\right)^2 u^2(N_B) + \left(\frac{\partial f}{\partial t_m}\right)^2 u^2(t_m) + \left(\frac{\partial f}{\partial t_B}\right)^2 u^2(t_B)}$$

Coefficientes de sensibilidad:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial N_m}\right) = \frac{1}{t_m}; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial N_B}\right) = \frac{1}{t_B}; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t_m}\right) = -\frac{N_m}{t_m^2}; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t_B}\right) = -\frac{N_B}{t_B^2}$$

Contribuciones:

$$u(N_m) = \sqrt{N_m}; \quad u(N_B) = \sqrt{N_B}$$

$$u(t_m) = u(t_B) = \frac{5s}{\sqrt{3}} \text{ (se considera un límite superior de 1s por hora, 5 s en total, como error aleatorio en la medida del tiempo)}$$

Incertidumbre de la eficiencia:

$$u(\varepsilon) = U(\varepsilon) / 2 = 0.010 / 2 = 0.0050$$

Incertidumbre de la masa de la muestra:

$$u(m_m) = \frac{U(m_m)}{2} = 0.00041 \text{ g (incertidumbre de la medida en la balanza para } k = 1).$$

Incertidumbre del rendimiento químico para  $^{90}\text{Sr}$ :

$$u(r_q) = r_q \sqrt{\left(\frac{0.01/\sqrt{3}}{87.62}\right)^2 + \left(\frac{0.01/\sqrt{3}}{175.639}\right)^2 + \left(\frac{0.66/2}{m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}}\right)^2 + (0.0113)^2}$$

donde  $m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}$  es la cantidad de oxalato de estroncio recuperada. Esta incertidumbre se estimó en el capítulo 2. Para una cantidad nominal de oxalato de estroncio de 20 mg, la incertidumbre sería del 2%,  $u(r_q) = 0.020 r_q$ .

Se realizaron medidas de la razones de canales, obteniéndose valores superiores a 0.74, similares al del patrón no coloreado, por lo que no se ha aplicado el factor de color para corregir la eficiencia.

En la Tabla 4-10 aparecen el tiempo de medida, las cuentas obtenidas, el rendimiento químico y la actividad específica, así como las incertidumbres asociadas a cada magnitud:

Código	$t_m$	$u(t_m)$	$N_m$	$u(N_m)$	$r_q$	$u(r_q)$	$A_e$	$U(A_e)$
	(s)	(cuentas)					(Bq kg <sup>-1</sup> )	(k=2)
473-A1	35530	5.8	28957	170.2	0.71	0.018	198.91	11.2
473-A2	35530	5.8	30176	173.7	0.72	0.018	205.97	11.5
473-A3	35530	5.8	27673	166.4	0.64	0.018	210.86	12.8
330-A1	35532	5.8	2147	46.3	0.55	0.018	14.75	1.36
330-A2	35530	5.8	2514	50.1	0.67	0.018	14.81	1.18
330-A3	35532	5.8	2652	51.5	0.73	0.019	14.53	1.09
384-A1	35531	5.8	557	23.6	0.38	0.017	1.03	1.73
384-A2	35530	5.8	569	23.9	0.55	0.018	0.92	1.20
384-A3	35530	5.8	548	23.4	0.43	0.017	0.70	1.52

**Tabla 4-10:** Análisis de las muestras por extracción cromatográfica. Medidas de actividad.

En este método, vemos que, salvo en las muestras de sedimento, se han obtenido rendimientos químicos superiores al 50%, llegando en un caso al 73%. Aplicado el criterio de aceptación/rechazo del 0.30 para el rendimiento químico, no se han rechazado muestras.

En las muestras de leche (IAEA-473), el rendimiento químico es similar, al igual que en la extracción solvente. Se obtienen valores de actividad que varían entre 199 y 211 Bq kg<sup>-1</sup> y sus

diferencias están cubiertas por el intervalo de incertidumbre expandida, que está entre 11 y 13  $\text{Bq kg}^{-1}$  para todas ellas.

En las muestras de espinaca (IAEA-330), los rendimientos son del mismo orden que en las muestras de leche, tan solo uno de ellos es algo menor (0.55), con valores de actividad similares y que se diferencian del valor certificado en cantidades entre 1.2  $\text{Bq kg}^{-1}$  y 1.5  $\text{Bq kg}^{-1}$  aproximadamente. Aquí también las diferencias están prácticamente cubiertas por el intervalo de incertidumbre, que está entre 1.1  $\text{Bq kg}^{-1}$  y 1.4  $\text{Bq kg}^{-1}$ , inferior a la del valor certificado también en este método.

Nuevamente, en las muestras de sedimento (IAEA-384) encontramos dificultades en su medida, si bien en este caso no se han rechazado muestras. Los rendimientos químicos son los más bajos, estando en torno al 40%. Como comentamos en el método de extracción solvente, el número de cuentas obtenido es muy reducido y cercano al fondo. Esto produce una mayor variabilidad relativa en los valores de actividad calculados, que está entre 0.70  $\text{Bq kg}^{-1}$  y 1.03  $\text{Bq kg}^{-1}$ . Los intervalos de incertidumbre son muy elevados en este método, aunque algo menores que para la extracción solvente en términos absolutos.

Al igual que hicimos en la extracción solvente, para comprobar la evolución de la incertidumbre en estas muestras aumentando la cantidad de masa, se han simulado los cálculos para la muestra 384-A2, que es la que ha obtenido mejores resultados. En la tabla siguiente aparecen, además del resultado original, los resultados simulados aumentando la cantidad de masa en un factor 2 a 6 (de 10.1 g a 30.3 g). Se ha supuesto que se obtendría igualmente un aumento de cuentas netas en un factor de 2 a 6. El resultado simulado es el siguiente:

Código	Masa de muestra	$t_m$	$N_m$	$N_{netas}$	$r_q$	$A_e$	$U(A_{e,c})$ ( $k=2$ )
	(g)	(s)	(cuentas)	(cuentas)		( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	( $\text{Bq kg}^{-1}$ )
384-A1	5.00	35531	569	51	0.55	0.92	1.2
	10.00		620	102			0.61
	15.00		671	153			0.42
	20.00		722	204			0.33
	25.00		773	255			0.27
	30.00		824	306			0.23

**Tabla 4-11:** Evolución de la incertidumbre para la muestra 384-A2. Medidas simuladas aumentando la cantidad de masa.

La evolución de la incertidumbre con el aumento de masa es muy similar a la del método de extracción solvente ya comentado. Aquí también, para conseguir incertidumbres similares a las del material de referencia, se necesitarían entre 25 g y 30 g por alícuota, cantidad que no estaba disponible como se comentó.

Haciendo un promedio de los resultados obtenidos en la Tabla 4-10, se ha calculado un valor de actividad específica final para cada uno de los materiales de referencia. Para estimar la

incertidumbre de estos valores medios, se ha tomado la incertidumbre máxima de las medidas y se ha combinado con la desviación estándar obtenida para cada MRC. Además, se ha determinado el *Límite de Detección*,  $L_D$ , de acuerdo con la ecuación (4.3) y la *Actividad Mínima Detectable (AMD)* mediante la ecuación (4.4). Los resultados son los siguientes:

Código	$B$ (cpm)	$\tau$ (minutos)	$L_D$ (cpm)	AMD (Bq kg <sup>-1</sup> )	$A_{e,c}$ (Bq kg <sup>-1</sup> )	$U(A_{e,c})$ ( $k=2$ ) (Bq kg <sup>-1</sup> )
IAEA-473	0.87	592.2	0.18	0.54	205	13
IAEA-330	0.87	592.3	0.18	0.54	14.7	1.4
IAEA-384	0.87	592.1	0.18	1.1	0.9	1.8

**Tabla 4-12:** Análisis de las muestras por extracción cromatográfica. Resultados finales.

Para la extracción cromatográfica, los valores de AMD son razonablemente pequeños en comparación con las actividades específicas determinadas, salvo en el caso del sedimento, aunque aquí los valores de AMD son menores que en la extracción solvente. Para las muestras de sedimento, el AMD es de 1.1 Bq kg<sup>-1</sup> en lugar de 1.5 Bq kg<sup>-1</sup>, lo que indica, al margen de las consideraciones hechas sobre la incertidumbre, que para valores bajos de actividad, este método permite detectar actividades menores con la misma cantidad de muestra. Con 25 g de muestra la AMD sería de tan solo 0.22 Bq kg<sup>-1</sup>.

#### 4.4.1 Validación de resultados

Al igual que en la extracción solvente, se ha utilizado *u-score* y aplicado la ecuación (4.5) para evaluar la compatibilidad de los resultados y validar el proceso de obtención de los mismos.

En la tabla siguiente aparecen los valores certificados corregidos de la Tabla 4-2, los valores experimentales finales de la Tabla 4-12 y los cálculos de *u-score*:

Descripción	Código	Actividad certificada corregida $V_{Ref}$ (Bq kg <sup>-1</sup> )	Incertidumbre $U_{Ref}$ ( $k_{Ref} = 2$ ) (Bq kg <sup>-1</sup> )	Actividad obtenida $V_{Ref}$ (Bq kg <sup>-1</sup> )	Incertidumbre $U_{Lab}$ ( $k_{Lab} = 2$ ) (Bq kg <sup>-1</sup> )	<i>u-score</i>
Leche en polvo	IAEA-473	197	10	205	13	1.0
Espinaca	IAEA-330	16.0	2.1	14.7	1.4	1.0
Sedimento	IAEA-384	1.0	0.2	0.9	1.8	0.17

**Tabla 4-13:** Validación de resultados. Evaluación *u-score*.

Compatibilidad de los resultados:

También en este método, optamos por la condición  $u\text{-score} \leq 2$ . Según esto, vemos que todos los resultados obtenidos son compatibles con los valores certificados. Los valores de *u-score*, no obstante, son más elevados que para el método de extracción solvente, ya que las

diferencias entre valores certificados y medidos son algo mayores. En cualquier caso, los valores que se obtienen son suficientemente pequeños como para no dudar de la compatibilidad de los resultados, por lo que consideramos que permiten validar el método de medida empleado, con las salvedades comentadas en cuanto a incertidumbres y cantidades de masa en las muestras de sedimento.

## 4.5 Comparación de ambos métodos en base a otros aspectos

Además del análisis comparativo de resultados que se ha realizado en el apartado anterior, se analizan en este apartado otros aspectos que permitan establecer una comparación entre ambos métodos, como son el tiempo de preparación de muestras y el tiempo total de medida, la obtención del rendimiento químico, la caracterización en eficiencia del espectrómetro y el coste por muestra del análisis.

### Tiempo de preparación de muestras y tiempo de medida

La tabla siguiente muestra los tiempos estimados de cada etapa del proceso para ambos métodos radioquímicos. Al final, aparece el tiempo de preparación de muestras y el tiempo total del análisis, considerando además el tiempo de medida y el tiempo de determinación del rendimiento químico:

Etapa del proceso	Extracción solvente (horas)	Extracción cromatográfica (horas)	Comentarios
Calcinación	24	24	
Tratamiento de la muestra (ataque ácido, etc.)	5	16	
Extracción	1.5	2	
Medida	10	466	10 horas + 19 días de tiempo de espera hasta equilibrio secular $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$
Rendimiento químico	17	1	
Tiempo de preparación de muestras (horas)	30.5	42	

Tiempo total (días)	2.4	21.2
---------------------	-----	------

**Tabla 4-14:** Tiempos de preparación de muestras y tiempos de medida en los distintos métodos radioquímicos.

En estos resultados vemos que el tiempo de preparación de muestras es algo superior en el método de extracción cromatográfica, principalmente debido a las etapas de ataque ácido y evaporación a sequedad. En las fases de extracción, se invierte aproximadamente el mismo tiempo, a menos que el paso de la muestra por los cartuchos cromatográficos sea más lento de lo esperado, hecho relativamente frecuente, que podría duplicar el tiempo de esta fase. La diferencia fundamental, en cualquier caso, está en el tiempo que de espera para garantizar el equilibrio secular en el segundo método, que es de 19 días como mínimo. Esto hace que este

método no sea adecuado cuando es necesario tener los resultados del análisis rápidamente, debiendo optarse por la extracción solvente. El inconveniente del método de extracción solvente está precisamente en la rapidez con la que hay que actuar para realizar la medida del  $^{90}\text{Y}$  lo antes posible, que limita el número de muestras que se pueden preparar simultáneamente y hace necesario realizar el tratamiento de muestras secuencialmente, por tandas que puedan medirse rápidamente después. Este inconveniente no lo tenemos en la extracción cromatográfica, donde es posible preparar un elevado número de muestras a la vez y medirlas secuencialmente (hasta 60 muestras) en el espectrómetro Quantulus una vez alcanzado el equilibrio secular  $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ .

El método de cromatográfico tiene otra ventaja, y es la posibilidad de repetir las medidas de las muestras, aumentando el número de horas de recuento, el número de ciclos, o simplemente realizar de nuevo una medición porque la anterior no se consideraba fiable. Esta posibilidad no existe con el método de extracción solvente, donde se aísla el  $^{90}\text{Y}$  y se desecha el  $^{90}\text{Sr}$ , eliminando cualquier posibilidad de repetición.

#### Rendimiento químico

En cuanto al rendimiento químico, el método de extracción solvente ofrece una determinación más exhaustiva, lo que lleva a obtener también menores incertidumbres que el método de extracción cromatográfica. La valoración con EDTA y el resto de cálculos presentados en el apartado 2.2.4 permite determinar rendimientos químicos con incertidumbres que están en torno al 1.2% (para  $k = 1$ ), mientras que la medida gravimétrica del método cromatográfico hace que la incertidumbre sea como mínimo del 2% (para  $k = 1$ ), llegando fácilmente al 2.5% o 2.7%.

#### Eficiencia de recuento

La determinación de la eficiencia de recuento para cada método radioquímico ha llevado a preparar distintos tipos de patrones y a realizar cálculos diferentes. La principal diferencia radica en que para preparar los patrones de  $^{90}\text{Y}$  para la extracción solvente, partimos de patrones de  $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$  a los que se les aplicó este método radioquímico. En el método de extracción cromatográfica, sin embargo, los patrones fueron preparados directamente con trazador de  $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$  y medidos. La eficiencia final determinada para el método de extracción solvente fue de  $0.420 \pm 0.027$  (para  $k = 2$ ), significativamente menor que para el método de extracción cromatográfica, donde el valor de eficiencia fue de  $0.565 \pm 0.010$  (para  $k = 2$ ). Esto es debido a que en la extracción solvente entra en juego el rendimiento químico del proceso de aislamiento del  $^{90}\text{Y}$ , además de ser necesario corregir la actividad final en base al tiempo transcurrido desde la separación del  $^{90}\text{Y}$ . Estos dos factores, contribuyen por un lado a disminuir la eficiencia de recuento y por otro a aumentar la incertidumbre de esta eficiencia. Principalmente por esta razón, el método de extracción cromatográfica permite dar resultados

con incertidumbres algo menores que el de extracción solvente, que lo serían aún más si se consiguiera reducir la incertidumbre del rendimiento químico para este método.

### Coste

Por último, en lo que se refiere a costes, se ha realizado una estimación de los mismos para cada método teniendo en cuenta los principales reactivos y materiales empleados. Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

Reactivos y materiales empleados	Extracción solvente, coste por muestra	Extracción cromatográfica, coste por muestra
HCl 35%		0.18 €
HNO <sub>3</sub> 65%		1.75 €
HDEHP	2.40 €	
Tolueno	0.66 €	
EDTA	0.23 €	
NaOH	0.22 €	
Resina Sr, cartucho de 2 mL		31.00 €
HCL 3M	0.15 €	
HCL 1M	0.13 €	
Tubos Falcon	0.45 €	0.45 €
Filtros de 0.45 mm	1.80 €	1.80 €
HNO <sub>3</sub> 4M		0.16 €
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.90 €	
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		0.34 €
Resto de materiales, pequeñas cantidades de otros reactivos, indicadores, consumo de energía eléctrica, etc.	1.78 €	2.19 €
Suma de costes sin IVA	8.72 €	37.88 €
Costes con IVA	10.55 €	45.83 €

**Tabla 4-15:** Costes por muestra en los dos métodos radioquímicos empleados.

Como vemos, el coste por muestra en el método de extracción solvente es mucho menor que en el método de extracción cromatográfica, donde el incremento de costes se debe principalmente al cartucho de resina Sr, cuyo precio con IVA incluido asciende a 37.50 €. Este puede ser un aspecto determinante, sobre todo si el número de muestras es elevado.

## **5 Resumen y conclusiones**

El objetivo general de este trabajo era comparar dos métodos para la medida de la actividad de  $^{90}\text{Sr}$  por radiación Cerenkov en muestras de leche, vegetales y sedimentos. Para ello, se han puesto a punto un método de extracción solvente y otro método de extracción cromatográfica. La medida se ha realizado empleando un espectrómetro de centelleo líquido Perkin Elmer Quantulus 1220. Este equipo se ha caracterizado para la medida por radiación Cerenkov de las muestras resultantes por ambos métodos. En este capítulo se resumen los resultados más destacados y se exponen las conclusiones más relevantes.

### Estimación de incertidumbres

Uno de los objetivos de este trabajo era aplicar una sistemática uniforme de estimación de incertidumbres siguiendo las recomendaciones del documento JCGM 100 “Guía para la expresión de la incertidumbre de medida” (GUM) publicada por el JCGM-BIPM (JCGM 2008). Todas las ecuaciones relevantes se han considerado como funciones modelo que definían la medición de las magnitudes de interés y se les ha aplicado la Ley de propagación de incertidumbres, obteniéndose ecuaciones de incertidumbre en las que se han estimado cada una de las contribuciones y sus coeficientes de sensibilidad cuando eran distintos de la unidad. Esta metodología ha permitido, en primer lugar, estimar adecuadamente todas las magnitudes de influencia de los distintos mensurandos y, en segundo lugar, optimizar y reducir las incertidumbres de medida finales. Estas incertidumbres se han expandido con un factor de cobertura  $k$  (habitualmente 2) que garantizara una probabilidad de al menos el 95%. La estimación exhaustiva de las incertidumbres ha permitido también establecer conclusiones basadas en la calidad de la medida, como, por ejemplo, la cantidad mínima recomendable de muestra a emplear para determinar valores de actividad muy bajos.

### Métodos radioquímicos

En relación con este punto, la conclusión principal de este trabajo es que los dos métodos radioquímicos considerados han demostrado ser métodos válidos y han sido empleados con éxito para la medida del  $^{90}\text{Sr}$  en las muestras consideradas. El método de extracción solvente con HDEHP ha sido aplicado prácticamente sin cambios con respecto al publicado en las tesis doctorales de Federico Vaca (Vaca 1999) o Fernando Mosqueda (Mosqueda Peña 2010). El método de extracción cromatográfica también ha sido utilizado con éxito, no obstante, ha sido necesaria una puesta a punto consistente en modificar la molaridad de  $\text{HNO}_3$  utilizada en algunas etapas del proceso. Esta molaridad ha pasado a ser de 4 M, en lugar de 8 M como aparecía en los métodos consultados. Con esta molaridad tan elevada, el estroncio no quedaba retenido adecuadamente en la fase orgánica de la extracción cromatográfica y el estudio realizado ha demostrado la conveniencia de emplear  $\text{HNO}_3$  4M en su lugar.

En cuanto a los rendimientos químicos, en este trabajo se ha hecho un cálculo exhaustivo de los mismos, así como de sus incertidumbres, ya que son determinantes en la medida de la

actividad específica. Los rendimientos químicos para la extracción solvente se han determinado con incertidumbres en torno al 1.2% mientras que en la extracción cromatográfica han sido un poco mayores, oscilando entre el 2% y el 2.7%.

#### Caracterización del espectrómetro de centelleo líquido para la medida por radiación Cerenkov

Otro de los objetivos era caracterizar el espectrómetro de centelleo líquido Perkin Elmer Quantulus 1220 para la medida de  $^{90}\text{Sr}$  por radiación Cerenkov, determinando para ello la eficiencia de recuento en cada uno de los métodos indicados, y analizar los posibles factores que influyen en esta determinación, como el fenómeno de atenuación debido al color de la muestra. En este sentido, se ha realizado una caracterización de la eficiencia para ambos métodos radioquímicos y se ha determinado la incertidumbre de cada una de estas eficiencias. La eficiencia final para el método de extracción solvente ha sido de  $0.420 \pm 0.027$  (para  $k = 2$ ), mientras que para el método de extracción cromatográfica ha sido de  $0.565 \pm 0.010$  (para  $k = 2$ ). Se concluye por ello que con la caracterización para el método cromatográfico se obtiene una mejor eficiencia de recuento y con menor incertidumbre, si bien esta incertidumbre es compensada en la determinación de las actividades con una mayor incertidumbre en los rendimientos químicos, que hacen que las diferencias en las incertidumbres finales de actividad obtenidas por ambos métodos no sean muy significativas, salvo para valores bajos.

En relación a los factores que influyen en la eficiencia de recuento, se ha realizado un estudio sobre el tipo de vial y sobre el fenómeno de la extinción por color. El estudio sobre el tipo de vial ha demostrado la conveniencia del empleo de viales de polietileno sobre los viales de vidrio, ya que se obtienen valores de fondo más bajos en las medidas. Para el estudio de la extinción por color, se ha preparado un juego de patrones de color y se ha determinado su eficiencia. Se han considerado dos métodos para determinar el factor de color  $f_c$ , utilizado para corregir la eficiencia de recuento. El primero de ellos ha sido el método de la Razón de Canales, para el que se ha determinado la relación CR con los espectros de los patrones de color y se ha obtenido una función ajustada que relaciona el factor de color con este parámetro. El segundo de ellos está basado en la medida de la absorbancia A, para el que también se ha calculado una función ajustada que relaciona el factor de color con esta magnitud. En base a los resultados obtenidos, hemos concluido que el método de la razón de canales es mejor que el de la absorbancia, ya que con él se consigue un mejor ajuste de la curva calculada y niveles más bajos de incertidumbre. No obstante, se ha visto que si se lograra mejorar el ajuste y reducir su incertidumbre, el método de la absorbancia proporcionaría mejores resultados en muestras con valores bajos del factor de color, donde el valor de la absorbancia es alto (muestras muy coloreadas).

#### Medidas de las muestras

Ambos métodos radioquímicos han arrojado buenos resultados. Si bien los rendimientos químicos no han sido excesivamente altos en general, se han mantenido entre el 50% y el

70% en la mayoría de los casos y solo ha habido que rechazar 2 alícuotas de un total de 18. Para las muestras de leche y espinaca, con actividades certificadas de  $(197\pm 10)$  Bq kg<sup>-1</sup> y  $(16\pm 2.1)$  Bq kg<sup>-1</sup> respectivamente, se han obtenido actividades de  $(202\pm 15)$  Bq kg<sup>-1</sup> y  $(16.7\pm 1.6)$  Bq kg<sup>-1</sup> por el método de extracción solvente, y de  $(205\pm 13)$  Bq kg<sup>-1</sup> y  $(14.7\pm 1.4)$  Bq kg<sup>-1</sup> por el método de extracción cromatográfica. En las muestras de sedimento se ha evidenciado en ambos métodos la dificultad de su medida, debido principalmente a que es necesario utilizar una mayor cantidad de muestra para valores tan bajos de actividad. Con todo ello, y a pesar de que la incertidumbre obtenida ha sido muy elevada, los resultados son próximos a los valores certificados. En el método de extracción solvente se ha medido una actividad de  $(1.3\pm 2.6)$  Bq kg<sup>-1</sup> y en el de extracción cromatográfica  $(0.9\pm 1.8)$  Bq kg<sup>-1</sup>.

Se ha procedido seguidamente a realizar la validación de los resultados comentados mediante la evaluación *u-score*, tomado como referencia los valores certificados. Los valores de *u-score* han sido inferiores a 2 en todos los casos, siendo mejores en el método de extracción solvente, donde el máximo ha sido de 0.55, mientras que en el método cromatográfico el máximo ha sido de 1.0. Se considera por lo tanto que, al ser todos los valores inferiores a 2, se ha validado la compatibilidad de ambos métodos para medir  $^{90}\text{Sr}$  en las muestras consideradas.

#### Tiempo de preparación de muestras y tiempo de medida

Se ha analizado el tiempo de preparación de muestras y el tiempo total de medida en ambos métodos. En el método de extracción solvente se invierten en la preparación de muestras alrededor de 30 horas, mientras que en el cromatográfico en torno a 42 horas. El tiempo de medida en el espectrómetro es de unas 10 horas por muestra en ambos métodos. La principal diferencia está en cualquier caso en el tiempo total invertido, siendo de hasta 21 días en el método cromatográfico, debido al tiempo de espera para garantizar el equilibrio secular  $^{90}\text{Sr}$ – $^{90}\text{Y}$ . Este método, por tanto, no es adecuado cuando se necesitan resultados rápidamente, como sí lo es el método de extracción solvente. Sin embargo, el método de extracción cromatográfica tiene otras ventajas, como son la posibilidad de preparar una gran cantidad de muestras y medirlas secuencialmente en el espectrómetro (hasta 60 muestras) y la posibilidad de repetir las medidas de la misma muestra transcurrido un tiempo, algo que no es posible con la extracción solvente.

#### Coste de los métodos por muestra

Por último, se ha realiza un estudio del coste por muestra en ambos métodos radioquímicos. Se ha corroborado que el método de extracción solvente es significativamente más económico, principalmente porque que en el método cromatográfico se utilizan cartuchos comerciales de resina que incrementan considerablemente el precio de los análisis.

## Bibliografía

- Baillie, L.A. 1960. «Determination of liquid scintillation counting efficiency by pulse height shift». *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 8 (1): 1-7. doi:10.1016/0020-708X(60)90153-8.
- BIPM. 2004. «Monografía BIPM Vol. 1. Decay Data Evaluation Project (DDEP)». ISBN: 92-822-2206-3. [www.nucleide.org/DDEP\\_WG/DDEPdata.html](http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.html).
- . 2010. «Monografía BIPM Vol. 5. Decay Data Evaluation Project (DDEP)». ISBN: 978-92-822-2234-8. [www.nucleide.org/DDEP\\_WG/DDEPdata.html](http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.html).
- Currie, Lloyd A. 1968. «Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination: Application to Radiochemistry». *Analytical Chemistry* 40 (3): 586-93. doi:10.1021/ac60259a007.
- Feldt, W. (Werner), Sweden) Fachverband für Strahlenschutz. Jahrestagung (22nd : 1989 : Visby, International Radiation Protection Association., y Nordic Society for Radiation Protection. 1989. *The radioecology of natural and artificial radionuclides : proceedings of the XVth Regional Congress of IRPA, Visby, Gotland, Sweden, 10-14 September, 1989*. [Verlag TÜV Rheinland]. [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:21040754](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:21040754).
- Fujii, Haruo, y Makoto Takiue. 1988. «Radioassay of dual-labeled samples by sequential Cherenkov counting and liquid scintillation efficiency tracing technique». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 273 (1): 377-80. doi:10.1016/0168-9002(88)90839-X.
- Horwitz, E. P., M. L. Dietz, y D. E. Fisher. 1990. «Extraction of Strontium From Nitric Acid Solutions Using Dicyclohexano-18-Crown-5 and Its Derivatives». *Solvent Extraction and Ion Exchange* 8 (4-5): 557-72. doi:10.1080/07366299008918017.
- Horwitz, E Philip., Mark L Dietz, y Dan E Fisher. 1991. «Separation and preconcentration of strontium from biological, environmental, and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether». *Analytical Chemistry* 63 (5). American Chemical Society: 522-25. doi:10.1021/ac00005a027.
- Hurtado-Bermudez, S., J.L. Mas, y M. Villa-Alfageme. 2017. «A sequential determination of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{210}\text{Po}$  in food samples». *Food Chemistry* 229: 159-64. doi:10.1016/j.foodchem.2017.02.077.
- IAEA. 2013. *Rapid Simultaneous Determination of  $^{89}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in Milk: A Procedure Using Cerenkov and Scintillation Counting*. IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. <http://www-pub.iaea.org/books/IAEABooks/10496/Rapid-Simultaneous-Determination-of-89Sr-and-90Sr-in-Milk-A-Procedure-Using-Cerenkov-and-Scintillation-Counting>.
- JCGM. 2008. «JCGM 100: Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement».

- Jelley, J V. 1955. «Cerenkov radiation and its applications». *British Journal of Applied Physics* 6 (7): 227. doi:10.1088/0508-3443/6/7/301.
- Kimura, T, K Iwashima, T Ishimori, y H Hamaguchi. 1977. «Separation of Strontium Ion from a Large Amount of Calcium-Ion by Use of a Macrocyclic Ether». *Chemistry Letters*, n.º 5: 563-64. doi:Doi 10.1246/Cl.1977.563.
- Knoll, Glenn F. 2000. *Radiation Detection and Measurement. Phoenix Usa*. Third Edit. Vol. 3. John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- L'Annunziata, Michael F., y Charles J. Passo. 2002. «Cherenkov counting of yttrium-90 in the dry state; correlations with phosphorus-32 Cherenkov counting data». *Applied Radiation and Isotopes* 56 (6): 907-16. doi:10.1016/S0969-8043(01)00276-7.
- Lide, David R. 2003. «CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004». *Handbook of Chemistry and Physics* 53: 2616. doi:10.1136/oem.53.7.504.
- Manjón, G., F. Vaca, y M. García-León. 1996. «Artificial long-lived radionuclides ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ) in an alkaline pulp mill located in the South of Spain». *Applied Radiation and Isotopes* 47 (9-10): 1097-1102. doi:10.1016/S0969-8043(96)00112-1.
- Martell, E. A. 1959. «Atmospheric aspects of strontium-90 fallout». *Science* 129 (3357): 1197-1206. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000895890&partnerID=tZOtx3y1>.
- Massart, Desiré L. 1971. *Cation-Exchange Techniques in Radiochemistry*. [Washington]: Subcommittee on Radiochemistry, National Academy of Sciences-National Research Council: [Available from National Technical Information Service, U.S. Dept. of Commerce, Springfield, Va.].
- Meija, Juris, Tyler B. Coplen, Michael Berglund, Willi A. Brand, Paul De Bièvre, Manfred Gröning, Norman E. Holden, et al. 2016. «Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)». *Pure and Applied Chemistry*. doi:10.1515/pac-2015-0305.
- Melin, J., y J. Suomela. 1995. *Rapid determination of  $^{89}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in food and environmental samples by Cerenkov counting: In Rapid Instrumental and Separation Methods for Monitoring Radionuclides in Food and Environmental Samples, Final Report on an IAEA Co-ordinated Research Program*. Vienna, Austria: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY.
- Mosqueda Peña, Fernando. 2010. «Desarrollo de procedimientos para la determinación de radioisótopos en muestras ambientales mediante técnicas de bajo recuento por centelleo líquido y radiación Cerenkov». Universidad de Huelva. <http://hdl.handle.net/10272/3749>.
- Pedersen, C J. 1967. «Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Slats». *Journal of the American Chemical Society* 89 (26): 7017-36. doi:10.1021/ja01002a035.
- Perkin Elmer. 2002. «1220 Quantulus Instrument manual». Turku, Finlandia: Perkin Elmer.
- . 2005. «1220 Quantulus Specifications». Shelton, E.E.U.U.: Perkin Elmer.
- Sekine, Tatsuya, Kenji Shioda, y Yuko Hasegawa. 1979. «Solvent extraction of lead(II) and

- strontium(II) as dibenzo-18-crown-6 complexes with picrate ion». *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 41 (4): 571-73. doi:10.1016/0022-1902(79)80447-9.
- Shakhashiro, A, A Fajgelj, y U Sansone. 2007. «Comparison of Different Approaches to Evaluate Proficiency Test Data». En *Combining and Reporting Analytical Results*, 220-28. The Royal Society of Chemistry. doi:10.1039/9781847557582-00220.
- Sonzogni, Alejandro. 2017. «NuDat 2 NuDat database, versión 2.7b». Accedido abril 3. <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2>.
- Triskem International. 2017. «Principles of extraction chromatography». Accedido julio 24. [http://www.triskem.com/full\\_extraction\\_chromatographie.asp](http://www.triskem.com/full_extraction_chromatographie.asp).
- . 2016. «Triskem Sr Resin Product Sheet». Bruz: Triskem International.
- Vaca, F. 1999. «Radionúclidos Artificiales en la Industria Forestal». Universidad de Sevilla. <http://fondosdigitales.us.es/tesis/tesis/1536/radionuclidos-artificiales-en-la-industria-forestal/>.
- Vajda, N, A Ghods-Esphahani, E Cooper, y P R Danesi. 1992. «Determination of radiostrontium in soil samples using a crown ether». *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 162 (2): 307-23. doi:10.1007/BF02035392.
- Vajda, Nóra, y Chang-Kyu Kim. 2010. «Determination of radiostrontium isotopes: A review of analytical methodology». *Applied Radiation and Isotopes* 68 (12): 2306-26. doi:10.1016/j.apradiso.2010.05.013.
- Villa Alfageme, María. 2004. «Técnicas experimentales para la medida por centelleo líquido de la actividad de emisores beta en el medioambiente. Tesis doctoral». Universidad de Sevilla. <http://cort.as/x1ZC>.