

# Estudios preliminares para la determinación de emisores alfa mediante el método de coprecipitación de alfa total

J. A. SUÁREZ-NAVARRO (\*); L. PUJOL (\*\*); J. A. SUÁREZ (\*\*\*) ; M. A. DE PABLO (\*\*\*\*)

**RESUMEN** El control de la calidad radiológica de las aguas destinadas al consumo público está reglamentado por la Guía del Consejo de Seguridad Nuclear N° 7.7 (Rev. 1) y se establecen en ella los criterios a seguir, cuando el índice de actividad alfa total supera el nivel de  $0.1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ . Cuando este nivel es sobrepasado, es necesario conocer cual o cuales de los emisores alfa individualizados, son los causantes de esta incidencia. El CSN establece la investigación sobre  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ . Los métodos habitualmente empleados para la determinación de la actividad debida a estos isótopos están basados fundamentalmente en la espectrometría alfa con detectores de semiconductor. Estos métodos requieren unas separaciones radioquímicas previas muy complejas y tiempos de recuento muy elevados, tanto en el desarrollo de los procesos como en la medida. En este trabajo preliminar se presenta el estudio experimental que comprende el acondicionamiento previo de la muestra-precipitado, necesario para realizar las diferentes separaciones radioquímicas posteriores.

## PRELIMINARY STUDIES FOR THE DETERMINATION OF ALPHA EMITTERS USING THE GROSS ALPHA COPRECIPITATION METHOD

**ABSTRACT** *The radiological quality of drinking water in Spain is regulated by Nuclear Security Guideline No. 7.7 (Rev. 1) of the Nuclear Security Council (NSC). This guideline establishes the protocol to follow when the radiological level exceeds  $0.1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ . When this level is passed, the responsible alpha emitter must be identified:  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$ . Activity due to these isotopes is usually determined using alpha spectrometry with semiconductor detectors. This method allows the activity of the alpha emitters to be determined with a good sensitivity. However, it requires long radiochemical isolations and long counting times, so the method is not suitable for rough estimate radiological analysis. In this preliminary work, we present the conditioning of the sample-precipitate that is essential for further radiochemical isolations.*

**Palabras clave:** Emisores alfa; Radioquímica; Calidad del agua; Vigilancia Radiológica.

## INTRODUCCIÓN

El control de la calidad radiológica de las aguas destinadas al consumo público está reglamentado por la Guía del Consejo de Seguridad Nuclear N° 7.7 (Rev. 1) y se establecen en ella los criterios a seguir, cuando el índice de actividad alfa total supera el nivel de  $0.1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$  (1). Cuando este nivel es sobrepasado, es necesario conocer cual o cuales de los emisores alfa individualizados, son los causantes de esta incidencia. El CSN establece la investigación sobre  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ . Los métodos habitualmente empleados para la determinación de la actividad debida a

estos isótopos están basados fundamentalmente en la espectrometría alfa con detectores de semiconductor. Estos métodos requieren unas separaciones radioquímicas previas muy complejas y tiempos de recuento muy elevados, tanto en el desarrollo de los procesos como en la medida.

El método que se propone pretende ser un paso intermedio y sumamente orientativo entre el índice de actividad alfa total y la espectrometría alfa individualizada, ya que aprovecha la precipitación cuantitativa que ofrece el método de coprecipitación alfa (2). La solubilización de este precipitado puede permitir la separación radiológica, mediante técnicas rápidas, de los principales emisores alfa retenidos en dicho precipitado y determinar así las actividades debidas a  $^{241}\text{Am}$ , uranio total, plutonio total, radio total y torio total. Conocidos los principales contaminantes se puede aplicar, si es necesario, la técnica de espectrometría alfa ya dirigida a los emisores alfa detectados, lo que facilitaría el trabajo, evitaría la dispersión de esfuerzos y se conocería de forma más exacta la composición isotópica de las actividades totales anteriormente citadas.

En este trabajo preliminar se presenta el estudio experimental que comprende el acondicionamiento previo de la muestra-precipitado, necesario para realizar las diferentes

(\*) Licenciado en Ciencias Químicas. Departamento de Impacto Ambiental de la Energía (CIEMAT). Ministerio de Ciencia y Tecnología.

(\*\*) Doctor en Física. Departamento de Impacto Ambiental de la Energía (CIEMAT). Ministerio de Ciencia y Tecnología.

(\*\*\*) Doctor en Ciencias Químicas. Departamento de Fisión Nuclear (CIEMAT). Ministerio de Ciencia y Tecnología.

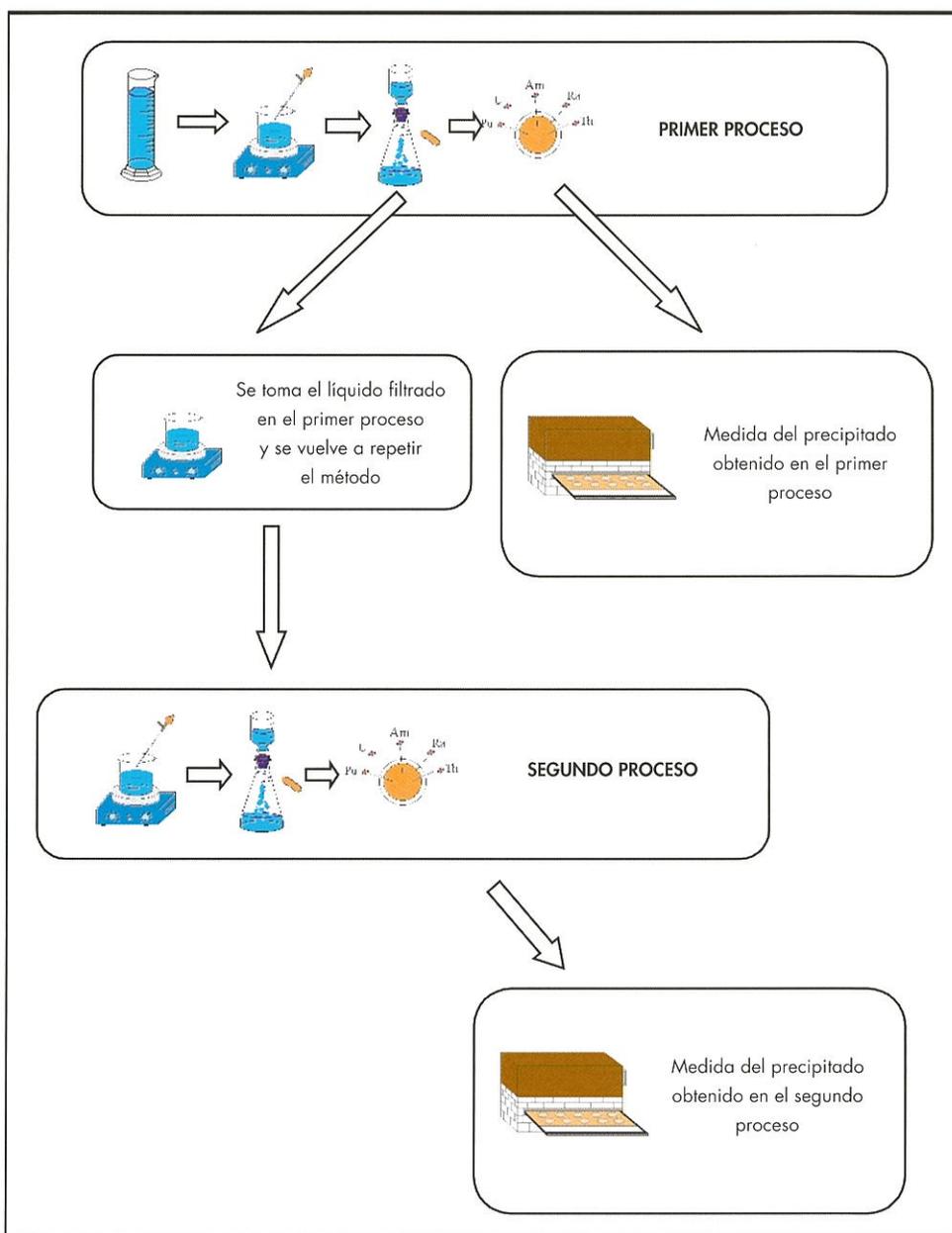
(\*\*\*\*) Licenciada en Ciencias Químicas. Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas (CEDEX). Ministerio de Fomento.

separaciones radioquímicas posteriores. A tal fin se ha establecido un procedimiento para disolver el filtro que contiene los precipitados de hidróxido férrico y sulfato de bario y se ha dictaminado en cual de las dos fases obtenidas (precipitado de sulfato de bario y disolución ácida) se encuentra cada uno de los emisores alfa sometidos a este estudio.

**EXPERIMENTAL**

El método de coprecipitación de alfa total consiste en una doble coprecipitación de los emisores alfa presentes en la muestra (3, 4). Por un lado, el radio y sus descendientes son coprecipitados con sulfato de bario y por otro, los transuránidos son coprecipitados con hidróxido de hierro (5). En este trabajo se ha comprobado, en primer lugar, la precipitación cuantitativa del método de coprecipitación alfa para americio-241, torio total, uranio total, radio total y plutonio total.

En segundo lugar se ha realizado un estudio gravimétrico de los métodos de solubilización de los filtros con el precipitado resultante del método de coprecipitación. Finalmente, se ha realizado un estudio del reparto de los isótopos en los dos precipitados, sulfato de bario e hidróxido de hierro. El estudio para comprobar la recuperación en el proceso de digestión de los precipitados, fue realizado utilizando el sulfato de bario como indicador del rendimiento químico. Se ensayaron dos métodos, uno de lixiviación ácida, y otro de digestión ácida. El portador de bario utilizado fue de  $5 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  por lo que la cantidad de sulfato de bario producida en este proceso fue de  $17.0 \text{ mg}$  (6). Los estudios de rendimiento químico de la separación fue realizada sobre muestras reales ambientales y utilizando dos filtros con precipitados obtenidos en el proceso de coprecipitación para que el volumen total de agua analizada fuera de 1 litro de muestra ya que el método de coprecipitación es realizado con 500 ml (6).



**FIGURA 1.** Esquema del método utilizado en la comprobación de la recuperación cuantitativa del método de coprecipitación (el proceso se realizó por separado y duplicado con plutonio, americio, torio, radio y uranio).

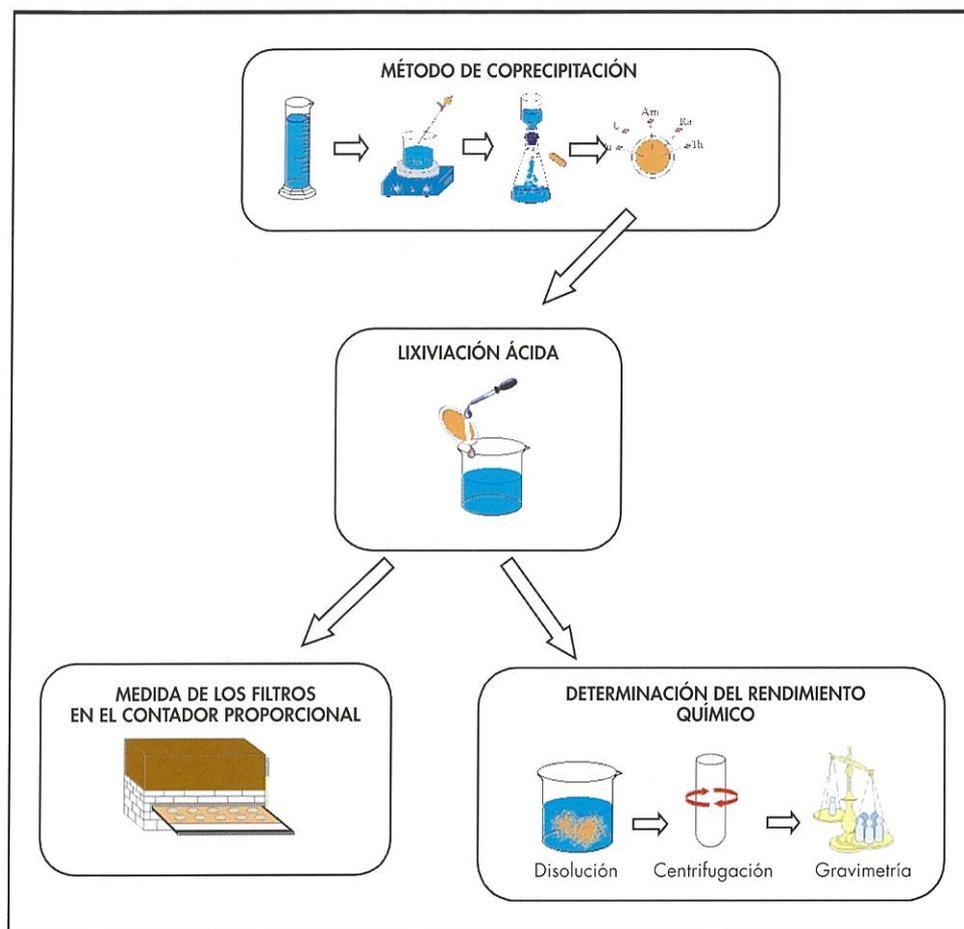


FIGURA 2. Esquema del proceso de lixiviación ácida.

#### a) Comprobación de la recuperación cuantitativa del método de coprecipitación

Para realizar la comprobación cuantitativa del método de coprecipitación se realizó el método con cada uno de los trazadores en estudio y posteriormente se volvió a repetir con el líquido sobrante del proceso anterior (figura 1). Los precipitados obtenidos de ambos métodos fueron medidos en un contador proporcional.

#### b) Método de la lixiviación ácida

El método de la lixiviación ácida consistió en arrastrar el contenido de los filtros con los precipitados del método de coprecipitación utilizando ácido clorhídrico concentrado (figura 2). Una vez realizado este proceso se obtuvo una fase líquida en la que se encontraba disuelto el hidróxido de hierro y otra sólida compuesta por el precipitado de sulfato de bario. El sulfato de bario obtenido fue centrifugado y lavado y recogido en una plancheta de acero inoxidable en la que fue pesado.

#### c) Método de la digestión ácida

El método de la digestión ácida se realizó utilizando una mezcla de ácidos inorgánicos: ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido perclórico, utilizando peróxido de hidrógeno para favorecer la digestión total del filtro de celulosa empleado para filtrar las muestras (6) (figura 3). Al igual que en el método de lixiviación la fracción correspondiente al precipitado de sulfato de bario fue centrifugada para comprobar el rendimiento químico del proceso.

#### d) Método de la digestión ácida con adición de ácido sulfúrico 1 M

Este método fue el mismo que el descrito en el apartado anterior con la diferencia de que se adicionó 1 ml de ácido sulfúrico 1 M después del ataque ácido de los filtros.

#### e) Estudio del reparto de los isótopos

Se experimentó cual era la proporción de los diferentes isótopos en estudio en las dos fases obtenidas al aplicar el método de la digestión ácida con adición de ácido sulfúrico 1 M. El precipitado de sulfato de bario fue separado por centrifugación y pasado a una plancheta de acero inoxidable donde fue secado y calcinado bajo una lámpara de infrarrojos. La fracción líquida fue llevada a sequedad eliminando el exceso de clorhídrico y perclórico de la misma, y finalmente fue evaporada en plancheta de acero inoxidable y calcinada bajo una lámpara de infrarrojos. Ambas fuentes fueron medidas en contador proporcional (figura 4).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en la comprobación del método de coprecipitación para los isótopos en estudio. Se observa como en todos los casos el trazador queda retenido en el primer proceso por lo que se puede considerar que la recuperación es cuantitativa para los isótopos en estudio.

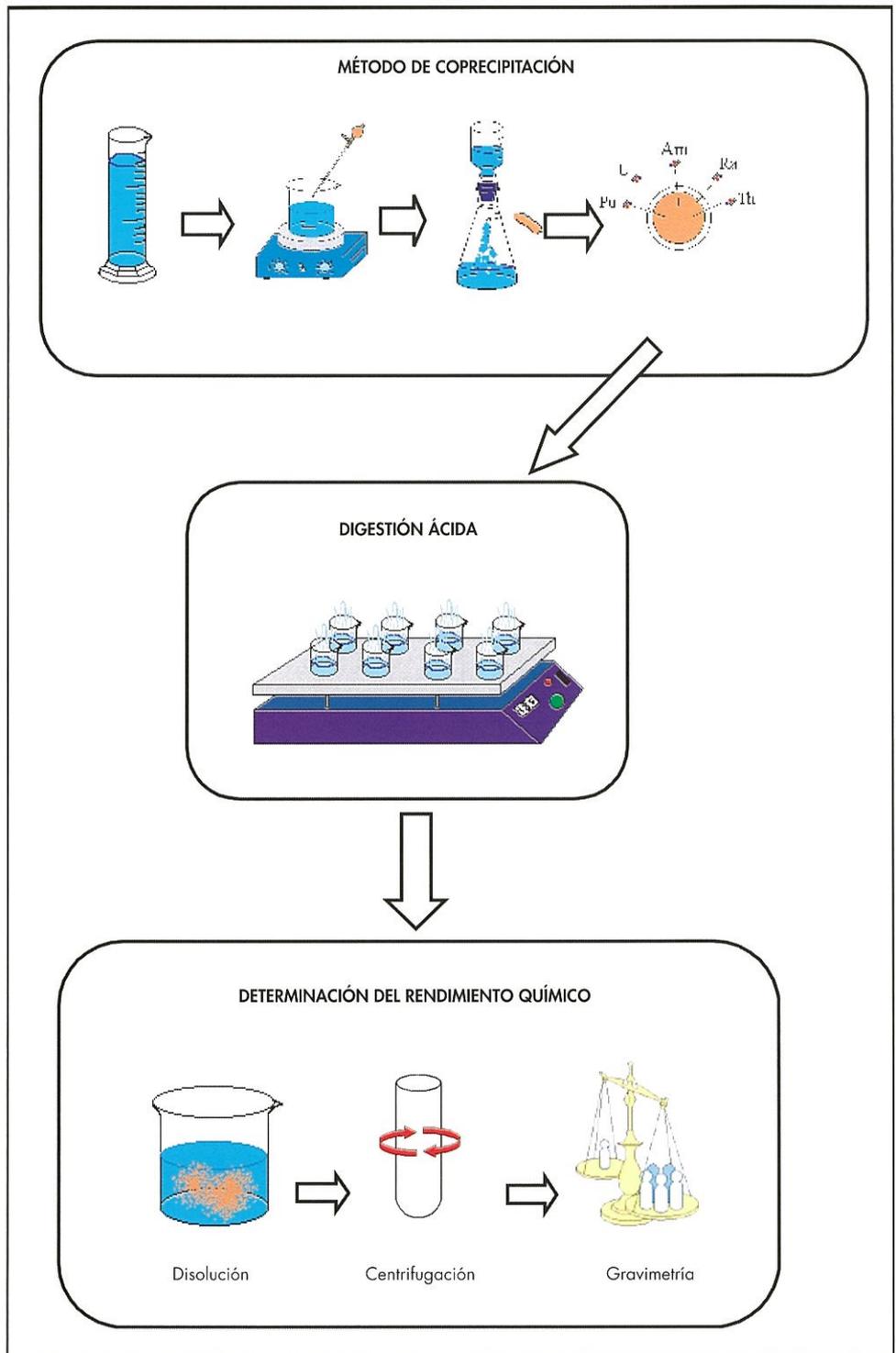


FIGURA 3. Esquema del proceso de la digestión ácida.

Las recuperaciones del método de la lixiviación ácida y digestión ácida se muestran en la tabla 2. Se observa como el método de la digestión ácida ofrece mayores rendimientos químicos que el método de lixiviación ácida. Sin embargo, debido a la sospecha de que no todo el bario precipitaba como sulfato, se elaboró un tercer método en el que se adicionaba ácido sulfúrico 1 M (que es el utilizado en el método radioquímico de coprecipitación) para favorecer la total pre-

cipitación del bario presente en la disolución. Los resultados obtenidos con este tercer método fueron muy satisfactorios ya que se recuperó un 85% del bario presente en disolución. Las pérdidas de precipitado de sulfato de bario son posiblemente debidas a que el precipitado es muy fino y se pierde en los diferentes lavados realizados al centrifugarlo.

En la tabla 3 se muestran los resultados del reparto radiactivo de los emisores alfa en las dos fracciones obtenidas

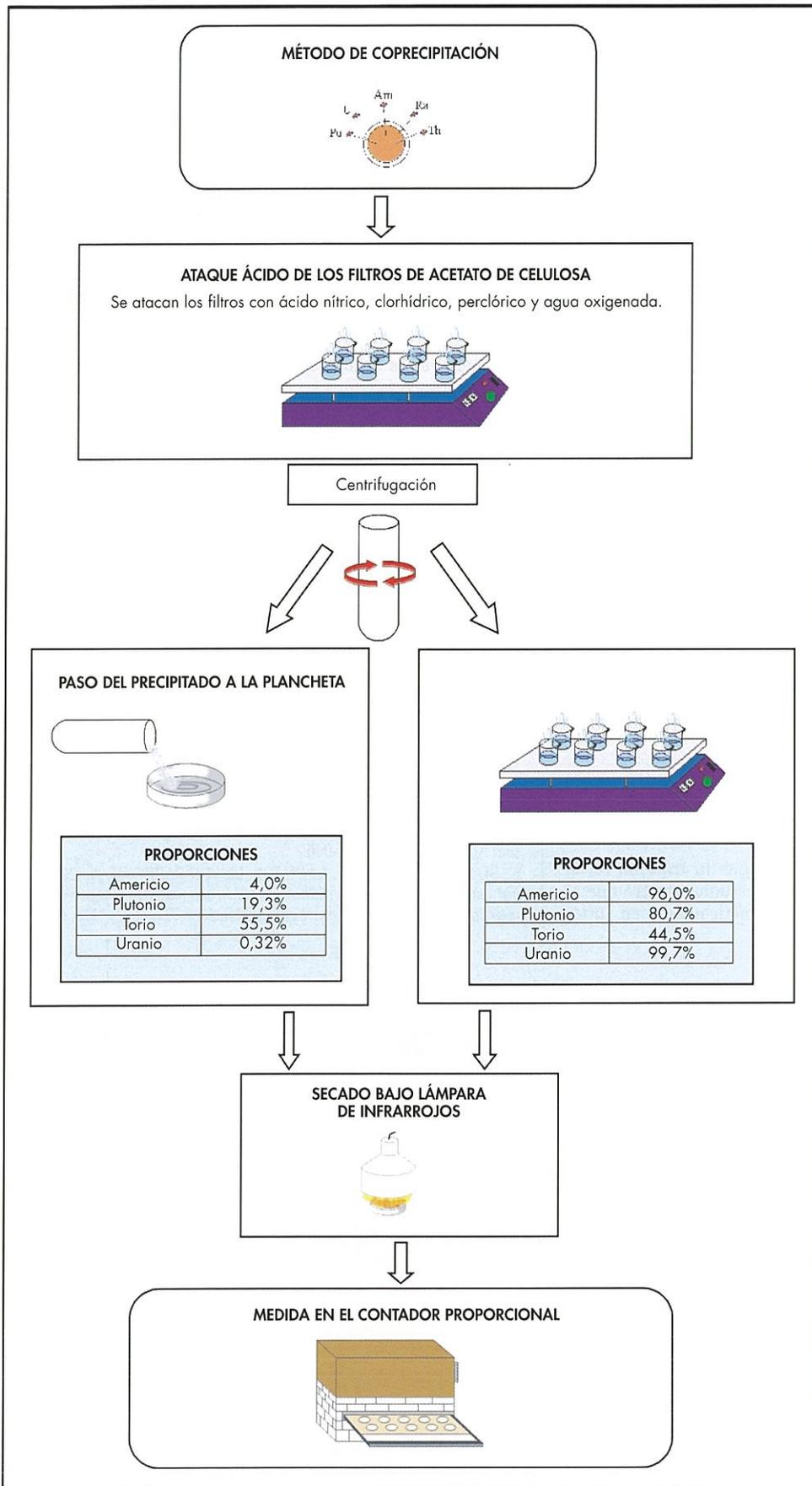


FIGURA 4. Esquema de separación del proceso de disolución de los filtros.

Isótopo	Primer proceso		Rendimiento (%)	Segundo proceso	
	Actividad (Bq·l <sup>-1</sup> )			Actividad (Bq·l <sup>-1</sup> )	
Uranio total	16.29	± 0.65	98.6	0.2328	± 0.0029
Plutonio total	31.2	± 2.4	99.0	0.3272	± 0.0039
Radio total	80.2	± 4.3	99.7	0.258	± 0.014
Torio-230	25.56	± 0.80	99.6	0.094	± 0.020
Americio-241	28.4	± 3.3	99.7	0.098	± 0.034

Los incertidumbres están expresadas para k = 1

**TABLA 1.** Estudio de la recuperación del método de coprecipitación para los diferentes isótopos alfa en estudio.

en el proceso de solubilización de los filtros, sulfato de bario y disolución ácida. Se observa como en el precipitado de sulfato de bario, además del bario, coprecipitan el torio en una proporción del 55.6%, el plutonio un 19.4%, el americio un 4.0% y el uranio un 0.3%. Por otro lado, en la disolución ácida proveniente de la disolución del hidróxido de hierro, se encuentran disuelto el resto de cada uno de dichos emisores alfa. Por tanto, es necesario tener presentes estas proporciones al aplicar los futuros métodos radioquímicos que permitirán separar los diferentes isótopos. El radio no se estudió ya que precipita cuantitativamente en el sulfato de bario (7, 8, 9).

**CONCLUSIONES**

A la vista de los resultados obtenidos se llegó a las siguientes conclusiones:

1. El método radioquímico de coprecipitación de alfa total recupera cuantitativamente todos los isótopos alfa en estudio.
2. De los tres métodos de solubilización de los filtros se ha elegido el de la digestión ácida con adición de ácido sulfúrico 1 M ya que se obtienen unos rendimientos químicos para el sulfato de bario del 85%.
3. El estudio realizado para determinar la fracción en la que se encuentran los isótopos en estudio, mostró que el uranio y americio se encuentran prácticamente en su to-

talidad en la disolución ácida. El plutonio y el torio se encuentran repartidos en el precipitado de sulfato de bario y en la disolución ácida, siendo el torio el que manifiesta mayor presencia.

4. Será necesario tener en cuenta las proporciones obtenidas experimentalmente, en la aplicación de los futuros métodos radioquímicos para separación radioquímica de los diferentes isótopos en estudio.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. CSN (1994). Control radiológico del agua de bebida. En: *Guía de seguridad n° 7.7.* (Rev. 1), Madrid.
2. SUÁREZ-NAVARRO, J. A.; PUJOL, LL.; DE PABLO, M. A.; POZUELO, M. (1999). *Determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua de mar mediante coprecipitación.* Ingeniería Civil, 113, 139.
3. APHA-AWWA-WEF (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. En: *American Public Health Association*, 20th ed., Washington.
4. EPA (1984). *Radiochemical determination of gross alpha activity in drinking water by coprecipitation.* En: *Radiochemistry Procedures Manual*, Eastern Environmental, Radiation Facility, Environmental Protection Agency, EPA 520/5-84-006.
5. SUÁREZ-NAVARRO, J. A.; PUJOL, LL.; DE PABLO, M. A. (2002). *Rapid determination of gross alpha activity in sea water by a coprecipitation method.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 253, 47-52.

Método	Referencia	Peso (mg)	Rendimiento (%)
Lixiviación	1	10.7	62.9
	2	10.6	62.4
	3	12.6	74.1
	4	11.9	70.0
	5	13.0	76.5
Digestión ácida	1	12.4	72.9
	2	12.7	74.7
	3	12.1	71.2
	4	13.0	76.5
	5	12.7	74.7
	6	12.9	75.9
Digestión ácida con adición de ácido sulfúrico 1 M	1	14.4	84.7
	2	13.5	79.4
	3	16.0	94.1
	4	14.4	84.7
	5	15.0	88.2
	6	14.3	84.1

**TABLA 2.** Rendimientos químicos del proceso de solubilización de los filtros con el precipitado del método radioquímico de coprecipitación de alfa total.

Isótopo	Sulfato de bario		Disolución ácida	
	Actividad (Bq·l <sup>-1</sup> )	Proporción (%)	Actividad (Bq·l <sup>-1</sup> )	Proporción (%)
Americio-241	1.802 ± 0.031	4.0	39.9 ± 2.0	96.0
	1.376 ± 0.03		36.6 ± 1.8	
Plutonio	11.59 ± 0.077	19.4	50.8 ± 2.5	80.6
	8.79 ± 0.067		52.4 ± 2.6	
	10.88 ± 0.08		50.1 ± 2.5	
	15.29 ± 0.098		47.5 ± 2.4	
	13.86 ± 0.092		50.0 ± 2.5	
Torio	27.53 ± 0.121	55.6	21.9 ± 1.1	44.4
	32.34 ± 0.133		22.1 ± 1.1	
	23.04 ± 0.119		23.9 ± 1.2	
	28.04 ± 0.128		21.1 ± 1.1	
	28.24 ± 0.132		20.8 ± 1.0	
	23.85 ± 0.121		19.8 ± 1.0	
Uranio	0.157 ± 0.010	0.3	36.3 ± 1.8	99.7
	0.071 ± 0.010		34.3 ± 1.7	

Las incertidumbres están expresadas para k=2.

**TABLA 3.** Distribución de la actividad alfa obtenida en la fracción de sulfato de bario y disolución ácida en el método de la digestión ácida de los filtros con el precipitado del método radioquímico de coprecipitación.

6. SUÁREZ-NAVARRO, J. A.; PUJOL, LL.; DE PABLO, M. A. (2000). *Procedimientos Radioquímicos: 1. Índice de actividad Alfa total en aguas por coprecipitación*. Madrid: CEDEX.

7. MORÓN, M. C.; GARCÍA-TENORIO, R.; GARCÍA-MONTAÑO, E.; GARCÍA-LEÓN, M.; MADURGA, G. (1986). *An easy method for the determination of Ra isotopes and actinide alpha emitters from the same water sample*. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation, Part A 37, 383-389.

8. BAKHTIAR, S.; WU, C.; LEE, Y.; INN, K. (1997). *Sequential Isotopic Determination of Strontium, Thorium, Plutonium, Uranium, and Americium in Environmental Samples*. Radiactivity and Radiochemistry, 8, 19-26.

9. KÖHLER, M.; PREUAE, W.; GLEISBERG, B.; SCHÄFER, I.; HEINRICH, T.; KNOBUS, B. (2002). *Comparison of methods for the analysis of <sup>226</sup>Ra in water samples*. Applied Radiation and Isotopes, 56, 387-392.

PUBLICIDAD



## Nueva embarcación para el puerto de Barcelona

El pasado día 26 de septiembre entró en servicio la nueva embarcación destinada a la recogida de residuos MARPOL, Anexo I.

La embarcación "MARPOL SPRA", construida por SCHWARTZ HAUTMONT, tiene 30 m de eslora, 7 m de manga y 2,8 m de puntal. Dispone de 6 tanques de 32,4 m<sup>3</sup> cada uno.

En dicha embarcación se han adoptado medidas de seguridad y protección medioambiental extraordinarias y adicionales a las requeridas por la Administración marítima; tales como doble casco protegiendo todos los espacios de carga, bombas de aspiración / descarga de residuos o alarmas de alto nivel de tanques, siendo la primera embarcación destinada a este servicio que cuenta con tales características.

El objetivo de estos dispositivos no es otro que el de incrementar la calidad y seguridad en la prestación de un servicio que requiere el máximo nivel de profesionalidad tanto en los medios técnicos como en el equipo humano.

Con la incorporación de esta nave, la compañía SPRA, S.A., que forma parte del GRUPO REBARSA, continúa su programa de renovación de la flota en servicio.