

Puesta a punto de un método para la determinación de la actividad de ^{90}Sr en muestras de agua

R. AGUILAR (*), L. PUJOL (**) y M. A. DE PABLO (***)

RESUMEN La determinación de estroncio-90 en muestras medioambientales constituye uno de los principales objetivos para la mayoría de los laboratorios de vigilancia radiológica debido a su relevancia medioambiental. Por este motivo se ha puesto a punto un método de separación radioquímica basado en la retención selectiva del Sr en una resina catiónica (Dowex 50W x 8) en forma sódica tras la adición de EDTA y un ajuste cuidadoso del pH. La actividad del estroncio extraído de la columna se determina mediante un contador proporcional de gas de flujo continuo tras una etapa de purificación. La aplicación del método optimizado a tres muestras de agua continental proporciona valores de actividad en el intervalo 4,5 -7,8 mBqL^{-1} , comparables con los datos bibliográficos.

A RADIOCHEMICAL METHOD FOR STRONTIUM-90 DETERMINATION IN WATER SAMPLES

ABSTRACT *Due to its environmental risk, strontium-90 determination in environmental samples is one of the most important challenges for most of the radiological laboratories. Regarding this, a radiochemical method has been developed. The method is based on the selective retention of Sr by a Dowex 50W x 8 cationic resin, after a carefully pH adjustment and the addition of the complexing agent EDTA. After a purification step, the activity is estimated by using a gas-flow proportional counter. The optimised method has been applied to three water samples obtaining an activity range 4.5 -7.8 mBqL^{-1} comparable to literature data.*

Palabras clave: Estroncio, Actividad Beta, Intercambio iónico, Contador Proporcional, Emisión Atómica.

1. INTRODUCCIÓN

El estroncio es un elemento del que existen varios isótopos radiactivos de origen antropogénico de los cuales el ^{89}Sr y el ^{90}Sr son especialmente importantes desde el punto de vista radiológico. Ambos son productos de fisión del ^{235}U o del ^{239}Pu , reacción que tiene lugar en los reactores nucleares así como en las bombas de fisión, por lo que su aparición en el medioambiente está asociada al funcionamiento de la industria nuclear, a las emisiones accidentales y a las pruebas nucleares (1).

Aunque ambos isótopos se desintegran por emisión β^- , el ^{90}Sr posee una mayor importancia debido a que su periodo de semidesintegración es de 28,60 años, mientras que para el ^{89}Sr es sólo de 50,55 días. El ^{90}Sr se desintegra dando lugar a ^{90}Y , que es también un emisor β^- cuyo periodo de semidesintegración es de 64,10 horas, y éste a su vez a ^{90}Zr . El ^{90}Sr y su hijo alcanzan el equilibrio secular en dos semanas, por ello en las muestras ambientales el ^{90}Sr y el ^{90}Y se encuentran en

equilibrio secular, lo cual permite conocer la actividad del ^{90}Sr a través de la medida de ^{90}Y . En la tabla 1 se resumen las características radiactivas de estos radionucleidos (2).

La relevancia medioambiental de los isótopos radiactivos de estroncio, con especial interés para ^{90}Sr , radica en la elevada eficiencia de generación en los procesos de fisión (un 5,8% en la irradiación de neutrones lentos sobre ^{235}U y un 2,2% por irradiación de neutrones rápidos sobre ^{239}Pu) (3), en el largo periodo de semidesintegración del ^{90}Sr , en su rápido paso a la biosfera por su elevada solubilidad y en la similitud química $\text{Sr}^{+2} - \text{Ca}^{+2}$. Estos factores hacen que el estroncio sea altamente biodisponible, lo que facilita su acumulación en los organismos a través de la cadena trófica, favoreciendo la incorporación de este elemento en aquellos procesos biológicos en los que interviene el calcio, llegando incluso a fijarse en los huesos. Por ello, el ^{90}Sr constituye una de las fuentes radiactivas más importantes para el hombre. Por este motivo, el desarrollo de métodos de rutina para la determinación de estroncio en muestras medioambientales siempre ha constituido uno de los principales objetivos de los laboratorios dedicados a la vigilancia radiológica ambiental.

La determinación de radioestroncio en una muestra consta de una etapa de separación radioquímica, cuyo objeto es aislar el estroncio o bien su descendiente (Y) del resto de elementos interferentes presentes en la matriz (radionucleidos, alcalinos y alcalinotérreos) con el fin de facilitar la siguiente etapa de detección. De ambas etapas, es

(*) Contratada I+D. Licenciada en Ciencias Químicas. Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas (CEDEX). Ministerio de Fomento.

(**) Doctor en Física. Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas (CEDEX). Ministerio de Fomento.

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

PUESTA A PUNTO DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE ^{90}Sr EN MUESTRAS DE AGUA

Radionucleido	Periodo de semidesintegración ($T_{1/2}$)	Energías, (keV)	
		Máxima	Media
^{89}Sr	50,55 días	1.463	572
^{90}Sr	28,60 años	545	196
^{90}Y	64,10 horas	2.270	933

TABLA 1. Características radiactivas del estroncio-89, estroncio-90 e itrio-90.

la de separación en la que mayor esfuerzo se ha realizado en este trabajo de investigación, debido a la complejidad de la separación de Sr^{2+} del Ca^{2+} presente en la muestra, ya que su comportamiento químico es similar y porque el Ca es un elemento mayoritario en las muestras ambientales. Si se atiende a la etapa de separación radioquímica, y teniendo en cuenta la bibliografía, los procedimientos utilizados para la determinación de radioestroncio se pueden dividir en tres grupos: basados en precipitaciones sucesivas, cromatográficos y de extracción líquido-líquido.

Entre los **métodos basados en precipitaciones sucesivas** el más utilizado es el de HASL (4) basado en la separación de Sr^{2+} y Ca^{2+} , así como de otros productos de fisión y radionucleidos naturales, mediante el uso de ácido nítrico fumante. Debido a los riesgos derivados de la manipulación de HNO_3 fumante se han desarrollado numerosas modificaciones sobre el método descrito. Algunos autores utilizan la precipitación del SrCrO_4 aprovechando su insolubilidad en medio hidroalcohólico y amoniacal para separar del CaCrO_4 (5). Otros están basados en la distinta solubilidad de los oxalatos de Ca^{2+} y Sr^{2+} en presencia y ausencia de EDTA (6), o bien la separación de Ca^{2+} y Sr^{2+} está basada en la precipitación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mientras que Ba^{2+} y Ra^{2+} son separados por precipitación como cloruros (7).

Además de la precipitación, la separación de estroncio también puede efectuarse mediante **métodos cromatográficos**, en los que se pueden utilizar columnas de intercambio aniónico (8) (tipo Amberlite CG-400 con grupos amonio cuaternario como intercambiador) como catiónico (9,10) (Dowex 50W x 8 con grupos sulfonato como intercambiador), así como columnas de extracción entre las que destaca la resina comercial Sr.resin (Sr.Spec[®], Eichrom Industries, Inc.), cuya fase estacionaria es el 4,4'(5')-di-*t*-butilciclohexano-18-corona-6 (DtBuCH18C6) adsorbido sobre un soporte de Amberlita XAD-7 o Amberchrom CG-71. La separación del Sr está basada en la diferente afinidad por los metales alcalinos y alcalino térreos en función de la concentración de ácido nítrico en el que se prepare la muestra (11). En el caso de la extracción del ^{90}Y , existen resinas que utilizan éteres corona inmovilizados sobre un soporte inerte como absorbentes. Los principales absorbentes utilizados son el ácido di(2-etilhexil)fosfórico (HDEHP) y el sym-dibenzo-16-corona-5-oxiacético (12).

Por último la **extracción líquido-líquido**, aunque ha sido más ampliamente utilizada para la extracción de ^{90}Y en equilibrio secular con ^{90}Sr , también se aplica a la extracción de éste último. Para ello se hace uso de éteres corona como el dicitohexil-18-corona-6 (DC18C6) (12) o el 21C7 en diclorometano (13), así como feniltrifluoroacetona en ciclohexano y derivados de la pirazolona junto con el óxido de tri-*n*-octilfosfina (TOPO) (14). En el caso del itrio, la variedad de agentes extractantes es más numerosa. Entre ellos destaca el tributillfosfato (TBP), que en medio

HNO_3 14 M proporciona una separación muy rápida y selectiva (15). También se utiliza el dibutilfosfato (DBP) en tolueno al 10%, aunque el agente más aplicado a la extracción de Y es el ácido di(2-etilhexil)fosfórico (HDEHP) (16). Además, al igual que para Sr, también se utilizan éteres corona para la extracción de Y, entre ellos destaca el sym-dibenzo-16-corona-5-oxiacético, también aplicado en resinas de absorción. En extracción líquido-líquido este compuesto se utiliza disuelto en cloroformo y en el intervalo de pH 6,7-7 proporcionando un 99% de pureza en la extracción (17).

La determinación de la actividad puede llevarse a cabo mediante tres métodos de medida. El método más utilizado es el **contador proporcional** (8,10,11) que se caracteriza por un bajo fondo y una eficiencia significativa. Sin embargo, este detector no es capaz de discriminar entre las partículas beta procedentes de estroncio e itrio. Por este motivo, la determinación de la actividad de Sr se lleva a cabo mediante dos medidas, un primer recuento de la actividad de ^{90}Sr tras su extracción y posteriormente la determinación de la actividad total de Sr a través de ^{90}Y tras alcanzar el equilibrio secular. Frecuentemente, se utiliza el **detector de centelleo líquido** (8, 18) que proporciona el espectro β del Sr y del Y. Además, se caracteriza por una elevada eficiencia y se evitan los problemas de autoabsorción y falta de uniformidad en la distribución de la muestra sobre la plancheta, aunque presenta un fondo mayor que el contador proporcional. Por último, la determinación de la actividad de estroncio también se lleva a cabo mediante el recuento de la **radiación Cerenkov** producida por ^{90}Y (8, 19) debido a la baja eficiencia de recuento para ^{90}Sr . La eficiencia para ^{90}Sr es <1.4% mientras que para el ^{90}Y es > 40%.

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos en la puesta a punto de un método para la determinación de ^{90}Sr en muestras de agua continental. El procedimiento está basado en la separación del estroncio del resto de los radionucleidos emisores beta presentes mediante el uso de un agente complejante (EDTA) que, adicionado previamente a la muestra y debido a las diferentes constantes de estabilidad de los complejos formados, permite una retención selectiva del Sr en una resina catiónica Dowex 50W x 8 en forma sódica. El estroncio eluido de la columna es precipitado como carbonato, purificado de restos de alcalinotérreos y de trazas de emisores gamma mediante su transformación en $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, y posterior re-precipitación como carbonato para el cálculo de la actividad a partir de dos medidas: la primera tras la separación y la segunda a los pocos días para permitir el crecimiento del Y-90. En el procedimiento experimental se detallan cada una de las etapas del método. Este método cromatográfico se ha seleccionado debido a su facilidad, efectividad y a su aplicación rutinaria en los laboratorios de vigilancia radiológica del CIEMAT (20) y de la Escuela de Ingenieros (E.T.S.) de Bilbao en la Universidad del País Vasco (21).

2. EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES

Columna de intercambio iónico de vidrio (Largo: 50 cm, diámetro interno: 3 cm, volumen aproximado: 353,4 mL), balanza analítica (Mettler AT261 Delta Range), pH-metro (CRISON micropH), equipo de filtración a vacío, filtros acetato + nitrato de celulosa (Millipore, 47 mm \varnothing , 0,45 μm), lámpara de 375 W, placa agitadora (KiKa Labortechnik), agitadores magnéticos y material de uso común en el laboratorio.

2.2. REACTIVOS

Todos los reactivos utilizados son de grado analítico y pertenecen a la casa comercial Panreac. Para la preparación de las disoluciones se utiliza agua mili-Q.

Como portador se utiliza una disolución acuosa de Sr de 60 mg mL^{-1} preparada a partir de la cantidad apropiada de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ anhidro. En las diferentes etapas del procedimiento se utilizan ácido etilendiamino tetraacético ($\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) añadido de forma directa y disuelto en agua con una concentración del 2% y pH 5,1, una disolución reguladora acético-acetato 2 M a pH 4,75, NaCl 4 M y dos disoluciones de 1,5 y 0,5 M de carbonato sódico preparadas a partir de Na_2CO_3 anhidro. Para ajustar el pH de las disoluciones se utilizan NH_4OH 25% y ácido nítrico concentrado (65%). La determinación de la concentración del portador preparado, así como el contenido inicial de estroncio en las muestras y el rendimiento radioquímico se lleva a cabo mediante la técnica de emisión atómica (AES). Para la preparación de las disoluciones de calibración se ha partido de una disolución patrón de 1000 ($\pm 0,2\%$) mg L^{-1} $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3 0,5 M. Finalmente, se ha utilizado la Resina Dowex 50W x 8 forma Na^+ (Fluka, forma Na^+ , con tamaño de malla 100-200).

2.3. INSTRUMENTACIÓN

La medida de la actividad del ^{90}Sr se ha llevado a cabo mediante un contador proporcional de flujo de gas Berthold LB 770-2 con un intercambiador automático de muestras LB-780. El gas de recuento (P-10: 90% argón y 10% metano) fluye de forma continua. El contador dispone de 10 detectores ultra-



FIGURA 1. Contador proporcional de flujo de gas Berthold LB 770-2.

planos dispuestos en dos filas de 5 unidades. Los detectores están rodeados por un blindaje de 10 cm de espesor de ladrillos de plomo (aproximadamente 650 kg) para atenuar la radiación gamma externa. Un sistema de anticoincidencias permite reducir el fondo debido a los rayos cósmicos de más energía. El contador está provisto del preamplificador LB 2025 que permite la separación simultánea de los impulsos alfa y beta en virtud de su diferente ionización específica. El sistema está comunicado con un PC mediante una tarjeta PC Counter Board LB3945 y el programa UMS que controla la medida de muestras. Los resultados pueden ser impresos o enviados a un fichero (22). La figura 1 muestra el equipo utilizado. Para la medida de las muestras se utiliza un protocolo de recuento de 10 ciclos de 100 minutos y para los fondos, el recuento se realiza durante 8 ciclos de 1000 minutos.

Para la determinación del rendimiento radioquímico se ha utilizado el espectrofotómetro de absorción / emisión atómica Varian modelo SpectraAA-600 en el modo de emisión (AES), cuya imagen se muestra en la figura 2. Se utiliza una llama aire-acetileno, una longitud de onda de 460,7 nm y una anchura de rendija de 0,2 nm.



FIGURA 2. Espectrofotómetro de absorción/emisión atómica Varian modelo SpectraAA-600.

PUESTA A PUNTO DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE ⁹⁰Sr EN MUESTRAS DE AGUA

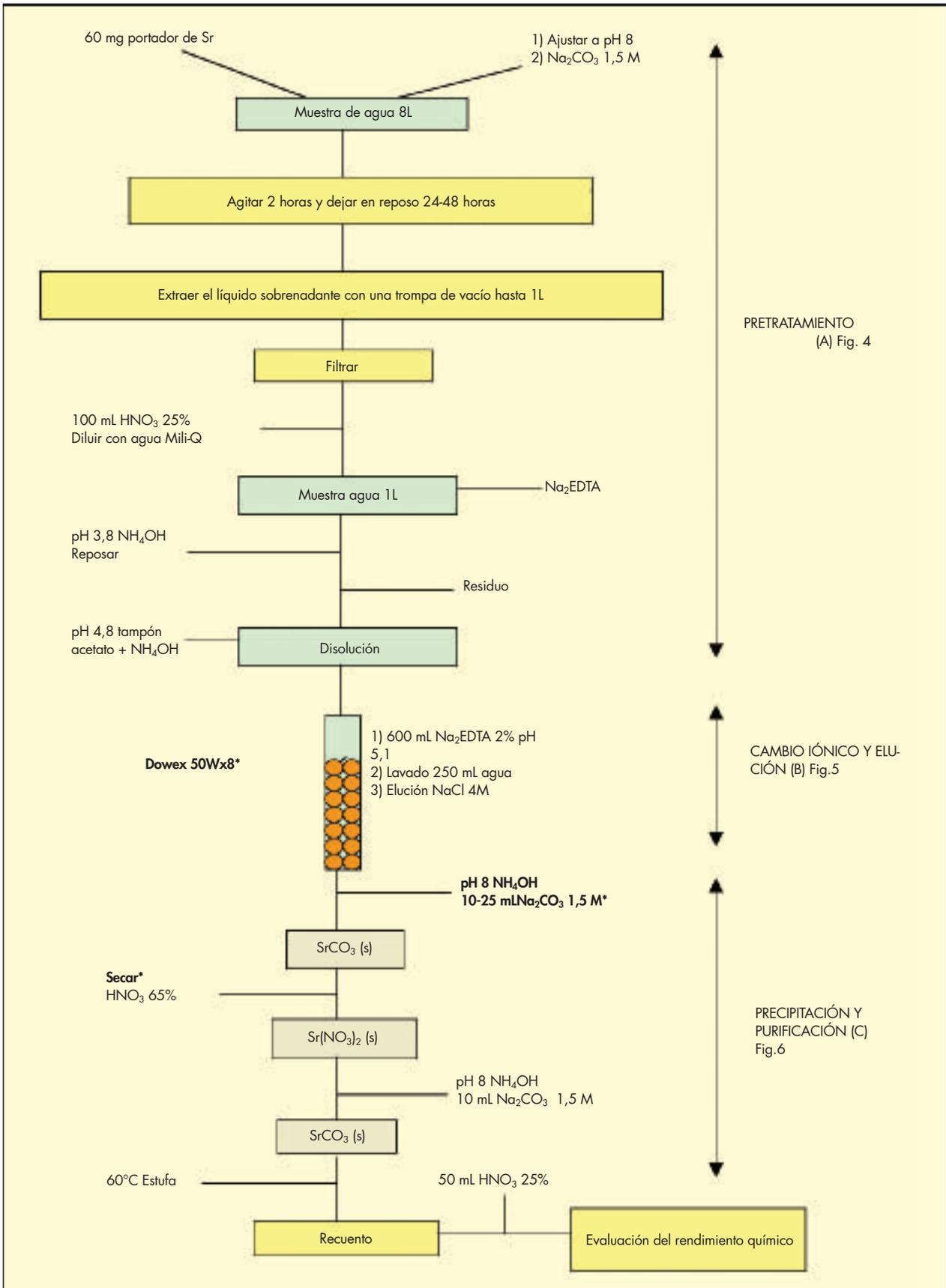


FIGURA 3. Esquema del procedimiento radioquímico de separación de estroncio. * Etapas optimizadas. (s) sólido.

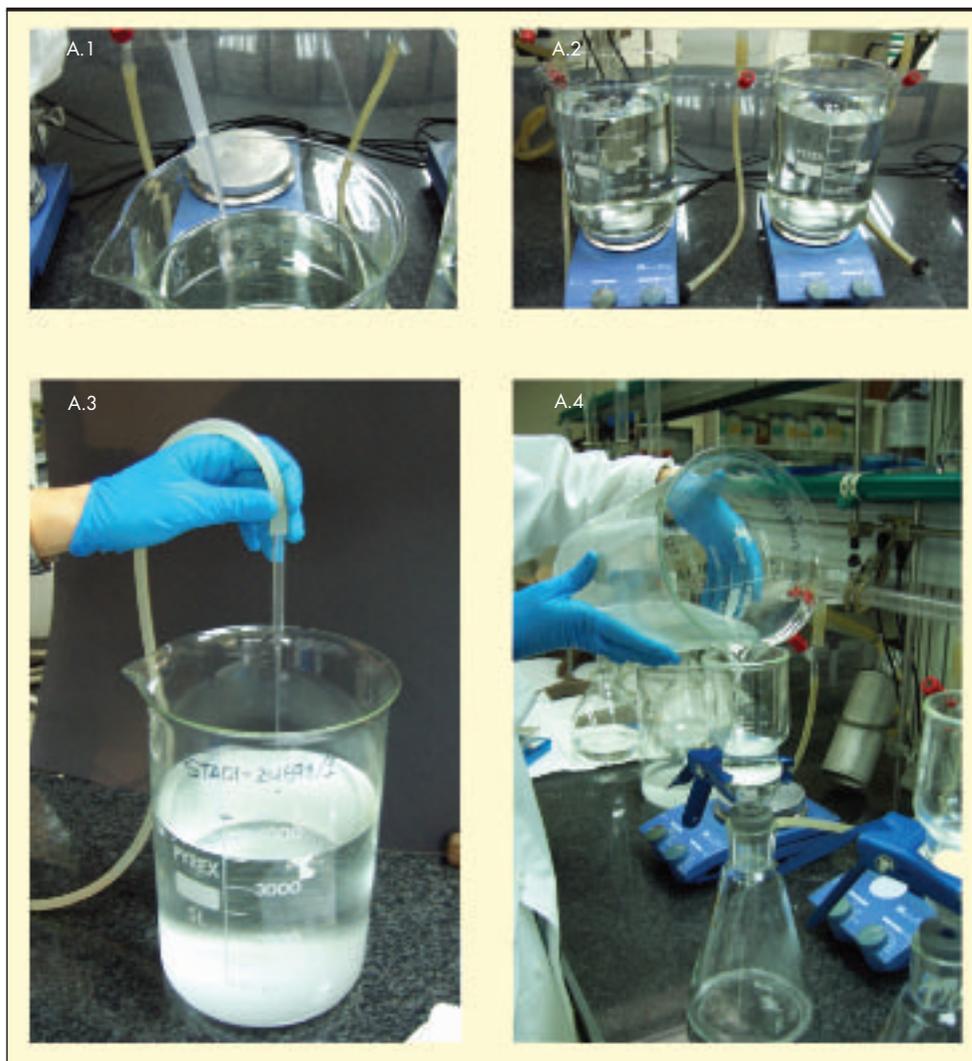
PUESTA A PUNTO DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE ^{90}Sr EN MUESTRAS DE AGUA

FIGURA 4. Etapa de pretratamiento:
A.1 Adición del portador,
A.2 Agitación durante 2 h para la precipitación de SrCO_3 ,
A.3 Eliminación sobrenadante,
A.4 Filtrado precipitado.

2.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.4.1. Llenado y acondicionamiento de la columna

Como primera aproximación se ha rellenado la columna con 40 g de resina. Se utilizan 3 columnas, dos para pasar muestras (sintéticas y/o reales) y una para el blanco. Se acondicionan con 1 L de NaCl 4 M y 1 L de agua milli-Q que se hacen pasar a un caudal de aproximadamente 10 mLmin^{-1} .

2.4.2. Pretratamiento de la muestra

Para evaluar la eficiencia de cada una de las etapas del procedimiento se han utilizado muestras de agua de grifo. Inicialmente se parte de dos réplicas de 1 L aciduladas a pH 2 mediante la adición de 1 mL de HNO_3 65% concentrado, a las que se añade 1 mL de la disolución portadora de Sr ($60 \text{ mgL}^{-1} \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$).

En la aplicación del método a muestras reales, a diferencia de los métodos recomendados por el CIEMAT (20) o por la Universidad del País Vasco (21) en los que se toma 1 L de muestra, se parte de 8 L. A este volumen se le adiciona el portador, se ajusta a pH 8 y se le añade 2 L de Na_2CO_3 1,5 M. La muestra se mantiene 2 horas con agitación magnética, tras las que se deja decantar el precipitado de 24 a 48



FIGURA 5. Cambio iónico y elución.

PUESTA A PUNTO DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE ^{90}Sr EN MUESTRAS DE AGUA

horas. Transcurrido este tiempo se elimina el sobrenadante a vacío y se aísla el sólido resultante mediante filtración. Sobre el propio filtro y también a vacío, se hace pasar 100 mL de HNO_3 al 25 % (v/v) para disolver el precipitado. Por último se diluye a 1 L y se continúa el procedimiento.

A continuación, tanto para muestras sintéticas como reales, se adicionan 40 g de Na_2EDTA con agitación y se ajusta

el pH a 3,8 con NH_4OH 25%. Se mantiene la agitación de las muestras 1-2 h y se deja reposar hasta el día siguiente. Si aparece un precipitado de Mg se filtra la muestra antes de continuar el procedimiento.

Paralelamente, se prepara un blanco con 1L de agua mili-Q que sigue el mismo proceso analítico a excepción de la adición del portador.



FIGURA 6. Precipitación y purificación:

- C.1 Separación del primer precipitado de SrCO_3 ,
- C.2 Secado del sólido sobre el filtro bajo lámpara de 375 W,
- C.3 Adición de HNO_3 concentrado para la precipitación de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$,
- C.4 Ajuste de pH para la etapa de purificación,
- C.5 Adición de 10 mL de Na_2CO_3 1.5M,
- C.6 Planchetas con el depósito de SrCO_3 para medida en el contador proporcional.

2.4.3. Cambio iónico y elución

A cada disolución se le añaden 20 mL de tampón acético-acetato 2 M a pH 4,75 y se reajusta el pH a 4,8 con NH_4OH . Se pasa la muestra a través de la columna a un caudal de 10 mLmin^{-1} , a continuación se pasan 600 mL de Na_2EDTA al 2% y a pH 5,1 anotando la fecha y la hora a la que finaliza el paso de la disolución como tiempo cero de crecimiento del Y. Finalmente, se hacen circular a través de la columna 250 mL de agua milli-Q. La extracción del estroncio retenido se lleva a cabo con 400 mL de NaCl 4M (10 mLmin^{-1}) recogiendo el eluato en un erlenmeyer. Es necesario un estricto control del pH para conseguir una retención efectiva del Sr, así como para la eliminación de interferentes, principalmente del Ca^{2+} , mediante la formación de complejos con Na_2EDTA .

2.4.4. Regeneración de la resina

Se regenera la resina con 400 mL de NaCl 4M y 1 L de agua milli-Q. Ambas disoluciones se hacen pasar con un caudal de 10 mLmin^{-1} .

2.4.5. Precipitación y purificación de SrCO_3

Se ajusta el pH del eluato a 8 con NH_4OH al 25% y se añaden lentamente, con agitación, 10 mL de Na_2CO_3 1,5 M. Se mantiene la agitación durante 30 min. durante los que se puede observar la aparición de turbidez debido a la precipitación de SrCO_3 , que es separado de la disolución mediante filtración a vacío utilizando un filtro de nitrocelulosa. Las paredes del erlenmeyer y del embudo se lavan con Na_2CO_3 0,5 M y agua milli-Q. El precipitado también se lava primero con esta disolución y posteriormente con agua, y se deja secar a vacío durante 1 h. Tras secar, y sobre el propio filtro, se añaden 25 mL de HNO_3 concentrado (65%) para precipitar $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, el cual se disuelve en el mismo volumen de agua milli-Q aplicando vacío, y se recoge sobre un kitasato. A continuación se reajusta otra vez a pH 8 con NH_4OH al 25% para volver a precipitar el carbonato de Sr con 10 mL Na_2CO_3 1,5 M y 30 min. de agitación. Se filtra de nuevo, sobre un filtro previamente pesado, para separar el precipitado. El filtro se deposita sobre una plancheta para efectuar el recuento y se introduce en la estufa a 60°C hasta pesada constante. Una vez seco, se procede a su medida en el contador proporcional. La medida se repite a los 21 días, una vez alcanzado el equilibrio secular.

Por último, con el fin de evaluar el rendimiento químico mediante emisión atómica (AES), el precipitado se disuelve en 50 mL de HNO_3 25% y se diluye hasta 250 mL con agua milli-Q. Para la medida se toma 1 mL de la disolución final de 250 mL y se diluye a 100 mL.

Las figuras 3 - 6 muestran un esquema y las fotos del procedimiento.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DE RETENCIÓN Y DE RECUPERACIÓN DEL ESTRONCIO EN LA COLUMNA

Existen dos factores que limitan la capacidad de preconcentración de las columnas de intercambio iónico. El primero es la capacidad de la columna que se define como la máxima cantidad, en este caso de Sr, capaz de retener la fase reactiva. El segundo factor es el efecto lavado, que hace que la eficiencia del sistema preconcentrador disminuya a medida que aumenta el volumen de disolución permeado a través de él. El primero de los factores limita el volumen máximo de

disolución que puede atravesar la columna para una concentración dada, y el efecto lavado indica el factor de preconcentración máximo que puede alcanzar la columna ($V_{\text{muestra}} / V_{\text{elución}}$) sin pérdida de eficiencia.

En este caso, nos interesa saber si para la cantidad de resina recomendada, 40 g (21), y 60 mg de portador en 1 L de muestra se está superando la capacidad de la columna. Para ello, se ha estudiado el efecto de la masa de portador y del volumen de muestra para 40 g de resina mediante tres experimentos:

- 1° Aplicación de las condiciones iniciales (60 mg de Sr en 1 L).
- 2° Utilizando 500 mL manteniendo los 60 mg de portador.
- 3° Aplicación de 1L de agua a la que se ha añadido 30 mg de portador.

La determinación de la eficiencia de retención se lleva a cabo tomando la muestra a la salida de la columna y cuantificando el Sr mediante emisión atómica (AES). Los rendimientos de retención determinados para cada experimento son del 57, 11 y del 97,4%, respectivamente.

Estos resultados demuestran la ineficiencia de la masa de resina utilizada para la retener los 60 mg de portador recomendados en 1 L de muestra, ya que la adición de la mitad de portador permite obtener retenciones cuantitativas (> 80%) mientras que manteniendo 60 mg y reduciendo el volumen, el rendimiento de carga es inferior al 50%.

Dado que para 1 L de muestra y 30 mg de portador no se supera la capacidad de la columna, se procede a comprobar si duplicando la masa de resina se consigue retener los 60 mg de portador recomendados (21) para un volumen de muestra de 1 L. En estas condiciones los resultados obtenidos muestran una mejora significativa en la retención, cuyo rendimiento es del 99% para dos réplicas. Considerando los resultados obtenidos, en los estudios sucesivos se utilizarán 80 g de resina y 60 mg de portador para 1 L de muestra.

Con relación a la recuperación del estroncio retenido en la resina, el rendimiento medio obtenido mediante AES es del $92 \pm 4\%$. Este resultado demuestra la idoneidad del NaCl 4 M para la extracción pues se obtienen recuperaciones cuantitativas.

3.2. ESTUDIO DE LA ETAPA DE PURIFICACIÓN Y PRECIPITACIÓN FINAL. ESTUDIOS DE SECADO DE SrCO_3

Una vez evaluada la eficiencia de retención y elución de Sr, se ha procedido al estudio de la etapa de purificación y precipitación final del SrCO_3 . Partiendo de las disoluciones de elución procedentes de las dos columnas del ensayo anterior, se procedió a la recolección de fracciones en cada uno de los pasos de precipitación, purificación, re-precipitación y, disolución del SrCO_3 final para la cuantificación de su contenido en Sr. La tabla 2 recoge las masas de Sr determinadas en cada una de las fracciones mediante AES junto al % de Sr considerando como masa inicial el contenido de Sr cuantificado en la elución.

Los resultados indican que la etapa limitante de todo el procedimiento es la precipitación de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ pues es donde se han hallado mayores pérdidas de Sr. En esta fase es crítico que el SrCO_3 de partida, a partir del que se precipita el nitrato, esté completamente seco dado que el Sr es insoluble en HNO_3 al 65% en ausencia de humedad. Por tanto, el Sr presente en el filtrado 2 puede proceder de un secado deficiente del SrCO_3 . Cabe también destacar una pérdida, aunque menos significativa, en la primera precipitación de SrCO_3 , esta pérdida se ve compensada con la adición de un mayor volumen (25 mL) de Na_2CO_3 1,5 M.

PUESTA A PUNTO DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE ^{90}Sr EN MUESTRAS DE AGUA

Fracción	Columna 1		Columna 2	
	Masa, mg	% Sr	Masa, mg	% Sr
Precipitación SrCO_3	5,12	9,07	5,0	9,36
Precipitación $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	39,28	69,62	34,19	64,04
Precipitación SrCO_3	< l.d*	< l.d*	< l.d*	< l.d*
Disolución final**	8,29	14,69	10,7	20,03

TABLA 2. Masas y rendimientos del proceso de purificación y precipitación de Sr. La masa inicial cuantificada en AES es de 56,4 y 53,4 mg de Sr para las columnas 1 y 2, respectivamente. l.d* Límite de detección ** Corresponde a la masa de Sr recuperada tras el proceso completo de purificación.

Atendiendo a alguno de los trabajos publicados sobre estroncio, se han ensayado tres métodos de secado (5, 20, 21). Para simular la disolución procedente de la columna, se parte de una disolución de 400 mL de NaCl 4 M a la que se ha adicionado 60 mg del portador de Sr. En paralelo se preparó un blanco al que no se le adicionó el portador. Estas disoluciones se someten a todo el proceso de precipitación y purificación final de SrCO_3 descrito en el procedimiento experimental utilizando los siguientes métodos de secado:

1° Secado 1 hora a vacío.

2° Añadir unas gotas de etanol al precipitado de SrCO_3 y secar 1 hora a vacío.

3° Secar durante 10 min. a vacío y 30 min. en una lámpara de 375 W.

Para cada método se prepararon tres muestras y un blanco, además se tomaron fracciones en los pasos de precipitación del $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (fracción ácida) y re-precipitación (fracción final), así como 1 mL de la disolución de partida (fracción inicial) para la cuantificación del contenido en Sr en cada una de ellas. La tabla 3 recoge las masas y el % de Sr presente en cada fracción, en el caso del % de Sr se toma como masa inicial el contenido de Sr estimado para la disolución de partida. Las incertidumbres están expresadas como $\pm s$ para tres réplicas.

Si se comparan los % de Sr para cada fracción, se observa que el segundo método ensayado es el que ofrece mejor rendimiento final, entre el 1° y el 3° no existen diferencias significativas en cuanto al % final de Sr aunque para el 3° el rendimiento global es mayor debido a una mayor eficacia de secado tal como muestran los resultados obtenidos en la fracción ácida. Los datos para esta fracción no fueron toma-

dos en el ensayo 2 debido a la formación de vapores nitrosos al adicionar el HNO_3 en presencia de etanol. Este hecho, unido a los datos de rendimiento, a la mayor reproducibilidad obtenida así como a la reducción del tiempo de secado, favorecen la aplicación de una lámpara de 375 W (método 3) como método óptimo de secado en los ensayos sucesivos.

Con el fin de confirmar la idoneidad del método de secado seleccionado se ha aplicado el método de separación radioquímica a una matriz real y se ha calculado el rendimiento químico global, sin determinar su actividad. Para ello, se han tomado cuatro muestras procedentes del embalse de Arrocampo (río Tajo). En la etapa de precipitación y purificación, a dos de ellas se les ha aplicado el método de secado a vacío durante 1 h y a las dos restantes la aplicación de 10 min. a vacío y 30 min. bajo una lámpara de 375 W. Para las dos primeras, el rendimiento químico global es del $32,5 \pm 12,8\%$ y para las muestras secadas bajo lámpara es $62,5 \pm 4,4\%$. Estos datos demuestran tanto la mejora en el rendimiento como en la reproducibilidad al aplicar el método de secado seleccionado.

3.3. MEDIDA DE LA ACTIVIDAD DE ESTRONCIO EN MUESTRAS DE AGUA CONTINENTAL

Aunque la determinación de Sr en aguas ha sido ampliamente estudiada en la bibliografía, tal y como queda plasmado en el resumen de métodos expuesto en la introducción, pocos autores reflejan la problemática asociada a este tipo de muestras en las que las bajas actividades de radioestroncio, del orden de unos pocos mBq L^{-1} , hacen imprescindible una preconcentración, mediante el tratamiento de grandes volúmenes de muestra, para minimizar los errores de recuento derivados de la medida de actividades próximas al lí-

TABLA 3. Masas y rendimientos del proceso de purificación y precipitación de Sr. Los datos se expresan como media $\pm s$ para tres réplicas. n.d* no dato.

Método	Fracción	Masa Sr, mg	% Sr
1	Inicial	$63,9 \pm 2,3$	–
	Ácida	$11,6 \pm 0,6$	$18,1 \pm 0,9$
	Final	$41,4 \pm 1,6$	$64,7 \pm 2,5$
2	Inicial	$62,3 \pm 0,9$	–
	Ácida	n.d*	n.d*
	Final	$46,9 \pm 3,8$	$75,2 \pm 5,8$
3	Inicial	$65,6 \pm 1,6$	–
	Ácida	$6,8 \pm 1,1$	$10,3 \pm 1,5$
	Final	$45,8 \pm 0,4$	$69,8 \pm 1,6$

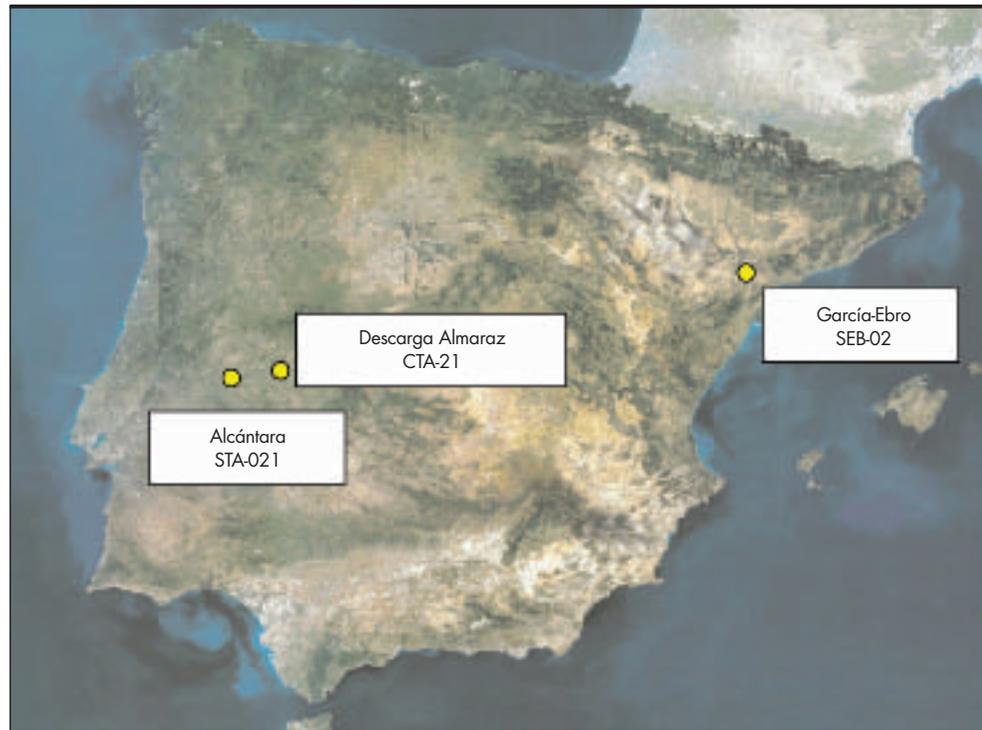
PUESTA A PUNTO DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE ^{90}Sr EN MUESTRAS DE AGUA

FIGURA 7. Mapa de situación de los puntos de muestreo.

mite de detección de la técnica utilizada. Dentro de la bibliografía consultada caben destacar los trabajos de Chen y col. (23) y de Mačefat y col. (2) en los que a diferencia de otras publicaciones, en las que comúnmente se parte de volúmenes de muestra comprendidos entre 0,5 y 1L, se procesan muestras de 30-45 L en el caso de agua de mar y de 200 L para aguas continentales. En este caso, se ha partido de 8 L de muestra y, como se indicó en el procedimiento experimental, se ha llevado a cabo una etapa de precipitación. El rendimiento de esta etapa, evaluado con muestras sintéticas antes de la puesta en marcha del procedimiento, varía entre el 92 y el 100 %.

Una vez optimizado, el método se ha aplicado a tres muestras de agua continental, dos de ellas procedentes a la red SPARSE del Consejo de Seguridad Nuclear y la tercera a la Red de Vigilancia Radiológica (RVRA) del CEDEX. Los dos primeros puntos pertenecen al embalse de Alcántara (STA-01), en el río Tajo, situado en Cáceres próximo a la frontera con Portugal, y al embarcadero de García (SEB-02),

en el Ebro, situado 11 km aguas abajo de la Central Nuclear de Ascó en Tarragona. El tercer punto se encuentra aguas abajo de la Central Nuclear de Almaraz, situado en el canal del aliviadero auxiliar de la Presa de Arrocampo al río Tajo (CTA-21). La figura 7 muestra la ubicación de los puntos citados. La tabla 4 muestra la codificación de los puntos de muestreo junto a los valores obtenidos para el rendimiento químico, la actividad de ^{90}Sr , su incertidumbre ($u(A)$) y la actividad mínima detectable (AMD). Para cada muestra se han preparado dos réplicas indicadas como referencia-1 y referencia-2.

Estos resultados han sido comparados con datos recogidos en la bibliografía para zonas próximas. La actividad obtenida en las muestras oscila entre 4,5 y 7,8 mBqL^{-1} , rango inferior al reportado por el Consejo de Seguridad Nuclear durante el periodo 2002-2003 para aguas superficiales en el entorno de las centrales (7,1-25,9 mBqL^{-1}) (24) y más próximo al obtenido para aguas potables (1,96-8,04 mBqL^{-1}).

Para los puntos de muestreo del Tajo se observa una

Código	Punto de Muestreo	Referencia	Rendimiento químico, %	Actividad, mBqL^{-1}	$u(A)^*$	AMD, mBqL^{-1}
CTA-21	Descarga Almaraz (Tajo)	24369-1	59,4	7,83	0,68	0,71
		24369-2	65,6	7,02	0,55	0,67
STA-01	Embalse de Alcántara (Tajo)	24383-1	55,2	5,56	0,51	0,38
		24383-2	52,05	4,49	0,44	0,41
SEB-02	Embarcadero de García (Ebro)	24384-1	58,4	7,31	0,64	0,37
		24384-2	68,6	7,02	0,53	0,33

TABLA 4. Resultados obtenidos en la determinación de ^{90}Sr en muestras de la RVRA y SPARSE.

* Incertidumbre calculada con un factor de cobertura $k = 2$.

disminución de la actividad de Sr en el embalse de Alcántara debido a la dilución. En el caso de la muestra próxima al embalse de Arrocampo, los datos obtenidos se encuentran dentro del rango de actividades de 5,2-12,3 mBqL⁻¹ dado para este embalse por Baeza y col. (25) utilizando un procedimiento análogo, así como con el intervalo 6-7 mBqL⁻¹ dado por el CSN para la Central de Almaraz (24).

Para la muestra del embarcadero de García los resultados son comparables al valor de 7,9 mBqL⁻¹ dado por Pujol y col. (26) en este mismo punto. Además están en el intervalo de 5,9-7,6 mBqL⁻¹ medido por estos autores a lo largo del Ebro (27) y en el rango 6,88-12 mBqL⁻¹ dado por el CSN en su informe del 2005 (28) en el entorno de la Central Nuclear de Ascó.

Finalmente, hay que destacar la buena reproducibilidad del método, dado que no existen diferencias estadísticamente significativas entre las dos réplicas preparadas, a pesar de las numerosas etapas implicadas en el proceso.

4. CONCLUSIONES

El uso de una columna de intercambio iónico Dowex 50W x 8 forma Na⁺, junto a la capacidad de formación de complejos del Na₂EDTA en función del pH, permiten una retención selectiva del estroncio presente en una muestra de agua, el cual es precipitado y purificado finalmente en forma de SrCO₃.

La retención del 100 % del estroncio en la columna de intercambio se consigue utilizando 80 g de resina frente a los 40 g recomendados en el método de referencia. En relación a la etapa final de precipitación y purificación, se consigue un incremento del rendimiento químico de cada etapa mediante la utilización de 25 mL de Na₂CO₃ 1,5 M para la obtención del primer precipitado de SrCO₃ y utilizando una lámpara de 375 W durante 30 min. para su secado antes de su reprecipitación como Sr(NO₃)₂. Esta mejora de la eficiencia repercute en el rendimiento químico global, consiguiéndose con estas condiciones valores entre el 55-70% (Tabla 4) frente al 15-20% (Tabla 2) obtenidos inicialmente.

Además la capacidad del Sr para formar carbonatos insolubles a pH básico, permite la utilización de 8 L de muestra para conseguir una preconcentración previa a la separación radioquímica, mejorando así la actividad mínima detectable.

Finalmente, la efectividad del método se ha comprobado mediante su aplicación a muestras de agua continental, obteniendo resultados coherentes con los encontrados en la bibliografía en puntos de muestreo próximos.

5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) United Nations Scientific Comité on Effects of Atomic Radiation, UNSCEAR (1993). Sources and effects of ionizing radiation. United Nations, New York, EEUU.
- (2) International Commission on Radiological Protection (1983). Radionuclide transformations: Energy and Intensity of emissions. Pergamon Press, Oxford, UK.
- (3) Wahl, A.C.; Ferguson, R.L.; Nethaway, R.D.; Troutner, D.E.; Wolfsberg, K. (1962). Phys. Rev. 126, 1112.
- (4) H.A.S.L. EML Procedures manual. In Haley, J. H. Editor. Department of Energy, Environmental Laboratory: Health and safety laboratory, New York, 1977. Revised Edition (1984). A: *Radiochemical determination of strontium-90. Sample preparation (Sr-01:02-09)*. B: *Radiochemical deter-*

mination of strontium-90. Milk (E-Sr-01:09-10/21-23).

- (5) Suárez, J. A.; De Pablo, M. A.; González, J. A.; Suárez, J. (1987). Ponencia P.31. XIII Reunión de la Sociedad Nuclear Española.
- (6) Bunzl, K.; Kracke, W. J. (1991). *Radioanal. Nucl. Chem.* 148, 115.
- (7) Chen, Q.; Hou, X.; Yu, Y. (2002). *Analitica Chimica Acta* 466, 109.
- (8) Grahek, Z.; Mačefat, M. R. (2005). *Analitica Chimica Acta* 534, 271.
- (9) Gómez, E.; Garcías, F.; Casas, M.; Cerdá, V. (1997). *Appl. Radiat. Isot.* 48 (5), 699.
- (10) Suárez, J. M.; De Pablo, M. A.; González, J. A.; Suárez, J. (1987). Procedimiento para la determinación de Sr-89 y Sr-90 en agua y filtros de aire. Doc.09, Ciemat, Madrid.
- (11) Standard test method for Strontium-90 in water (1999). ASTM D5811-95.
- (12) Vaney, B; Friedli, C.; Geering J. J.; Lerch, P. (1989). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 134, 87.
- (13) Tait, D.; Wiechen, A. (1992). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 159, 239.
- (14) Umetani, S.; Sasayama, K.; Matsui, M. (1982). *Analitica Chimica Acta* 134, 327.
- (15) Bem, H.; Bakir, Y. Y.; Shukel, S. M. (1991). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 147, 263.
- (16) Borcheding, J.; Nies, H. (1986). *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* 98, 127.
- (17) Wood D. J.; Elshani, S.; Du, H. S.; Natale, N. R.; Wai, C. (1993). *M. Anal. Chem.* 65, 1350.
- (18) Horwitz, E. P.; Dietz, M. L.; Fisher, D. E. (1991). *Anal. Chem.* 63, 522
- (19) Grahek, Z.; Zečevi, N.; Lulić S. (1999). *Analitica Chimica Acta* 399, 237.
- (20) García-Sanz, M. R.; Gascó-Leonarte, C; Palomares-Sanz, J (2002). Procedimiento para la determinación de Sr-89 y Sr-90 en muestras de agua, biológicas y filtros de aire (PE-IA-LRA-03).
- (21) Manual de procedimientos: Determinación de Estroncio, laboratorio de medidas de baja actividad (2004). Escuela de Ingenieros de Bilbao (E.T.S.). Universidad del País Vasco.
- (22) Pujol, L.; Suárez-Navarro, J. A.; Díaz, M. F. (2000). *Ingeniería Civil*, 119, 5.
- (23) Chen, Q.; Hour, X.; Yu, Y.; Dalhart, H.; Nielsen, S. P. (2002). *Analítica Chimica Acta* 466, 109.
- (24) Programas de Vigilancia Radiológica Ambiental. Resultados 2003. Informe Técnico del Consejo de Seguridad Nuclear.
- (25) Baeza, A.; Corpacho, J. A.; Guillén, J.; Miró, C.; Núñez, A.; Salas, A. XXIX Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española, 1-3 de Octubre del 2003, Zaragoza.
- (26) Sanchez-Cabeza, J. A.; Pujol, LL.; Merino, J.; Bruach, J. M.; Molero, J. (1999). *Water, Air and Soil Pollution*, 118, 339.
- (27) Pujol, LL.; Sanchez-Cabeza, J.A. (2000). *J. of Environ. Radiact.* 51, 181.
- (28) Programas de Vigilancia Radiológica Ambiental. Resultados 2005. Informe Técnico del Consejo de Seguridad Nuclear.