



ESPECTROMETRÍA α APLICADA A MUESTRAS AMBIENTALES

Dr. Juan Mantero Cabrera

**Grupo de Física Nuclear Aplicada
de la Universidad de Sevilla**



XIII Jornadas sobre la Calidad en el Control de la Radioactividad Ambiental, SANTANDER 2-5 junio de 2026

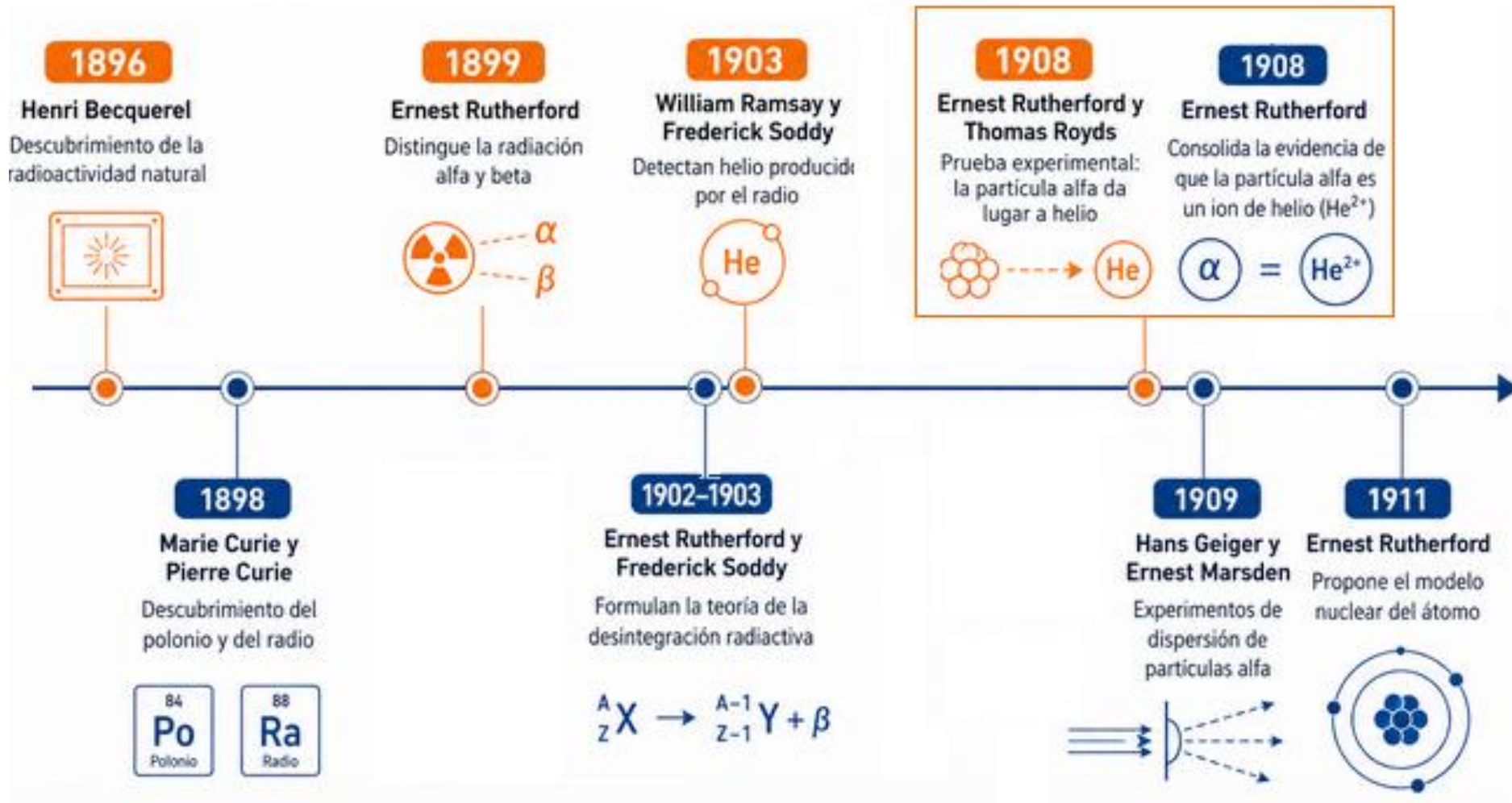
Índice



- 1) Introducción
- 2) Interacción α -materia
- 3) Tipos de Detectores
- 4) Radioquímica general
 - 4.1 Pretratamiento
 - 4.2 Separación
 - 4.2.a) Uranio
 - 4.2.b) Torio
 - 4.2.c) Polonio
 - 4.2.d) Radio
 - 4.2.e) Plutonio
 - 4.2.f) Americio
 - 4.3 Preparación de fuentes
- 5) Análisis de Espectros
- 6) Cálculo de Concentración de actividad
- 7) Límites característicos, QA y QC
- 8) Reflexiones finales

1. Introducción

Descubrimiento de la radioactividad y las partículas α



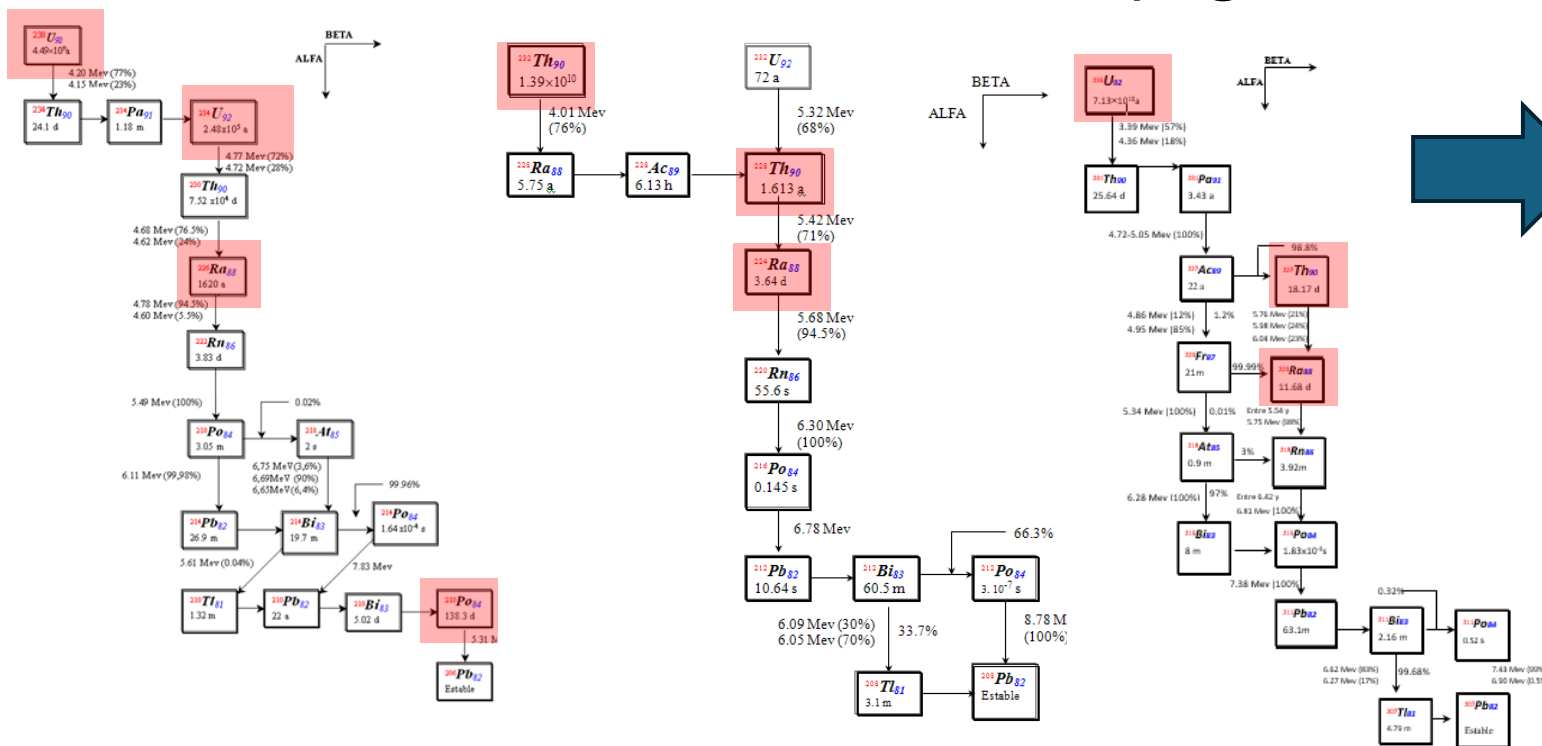
1. Introducción ¿Porqué es necesaria esta técnica?



- Permite la **medida de** radionucleidos que no tienen emisiones gamma o que son **emisores alfa puros**.
- Aporta **identificación isotópica**.
- El proceso completo de radioquímica+medida permite alcanzar **bajos límites de detección**, muy útil en medioambiente.
- Permite el **estudio de cocientes isotópicos** (desequilibrios) ampliamente usados
- Clave en matrices **NORM**.
- ...

1) Introducción

En el medioambiente se encuentran emisores α tanto en la series naturales como radionucleidos antropogénicos:



$\text{U } (^{238}\text{U}, ^{235}\text{U}, ^{234}\text{U})$
 $\text{Th } (^{232}\text{Th}, ^{230}\text{Th}, ^{228}\text{Th})$
 $\text{Ra } (^{226}\text{Ra}, ^{224}\text{Ra}, ^{223}\text{Ra})$
 $\text{Po } (^{210}\text{Po})$

Radionucleidos antropogénicos: $\text{Pu } (^{238}\text{Pu}, ^{239}\text{Pu}, ^{240}\text{Pu})$

$\text{Am } (^{241}\text{Am})$

^{237}Np o ^{244}Cm no se incluyen

1. Introducción Utilidad en medio ambiente

Familia	Isótopos habituales	uso habitual	Matrices frecuentes
Uranio	^{238}U , ^{235}U , ^{234}U	Determinar isótopos individuales y razones $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$; estudiar movilidad, aguas subterráneas, enriquecimiento natural/antrópico y cadenas naturales.	Aguas, suelos, sedimentos, fosfatos, rocas, biota
Torio	^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th	Evaluar series naturales, desequilibrio U–Th, materiales NORM, sedimentos y movilidad limitada frente a U/Ra.	Suelos, sedimentos, minerales, fosfoyeso, monacita, arenas minerales
Polonio	^{210}Po	Radionucleido alfa muy radiotóxico, importante en dosis por ingestión, biota marina, tabaco, agua y cadenas tróficas.	Agua, pescado, moluscos, sedimentos, aerosoles, alimentos
Plutonio	^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu	Contaminación artificial, fallout, accidentes, instalaciones nucleares; identificación de fuentes mediante relaciones isotópicas.	Suelos, sedimentos, filtros, vegetación, biota, agua
Americio	^{241}Am	Indicador de contaminación transuránica y crecimiento por decaimiento de ^{241}Pu ; frecuente junto a Pu en suelos/sedimentos contaminados.	Suelos, sedimentos, filtros, materiales contaminados
Radio	^{226}Ra , ^{223}Ra , ^{224}Ra	Evaluación de series naturales, aguas, NORM, fosfoyesos, industrias extractivas; algunos isótopos alfa son difíciles por gamma o requieren baja concentración	Aguas, sedimentos, fosfoyeso, suelos, residuos NORM

Contenido

- 1) Introducción
- 2) Interacción α -materia
- 3) Tipos de Detectores
- 4) Radioquímica general
 - 4.1 Pretratamiento
 - 4.2 Separación
 - 4.2.a) Uranio
 - 4.2.b) Torio
 - 4.2.c) Polonio
 - 4.2.d) Radio
 - 4.2.e) Plutonio
 - 4.2.f) Americio
 - 4.3 Preparación de fuentes
- 5) Análisis de Espectros
- 6) Cálculo de Concentración de actividad
- 7) Límites característicos, QA y QC
- 8) Reflexiones finales

2) Interacción α -materia

La desintegración alfa es típica de núcleos pesados, $A \gtrsim 200$, donde la repulsión electrostática entre protones contribuye a la inestabilidad nuclear.



La energía liberada, o valor Q_α

$$Q_\alpha = (m_X - m_Y - m_\alpha) c^2$$



	210-Po	238-U
$E_\alpha = \frac{A-4}{A} Q_\alpha$	0.980 Q_α	0.983 Q_α
$E_Y = \frac{4}{A} Q_\alpha$	0.020 Q_α	0.017 Q_α

Esto produce que los **espectros α** sean prácticamente **monoenergéticos**.

En su interacción con el material, las partículas alfa interaccionan principalmente mediante la **interacción coulombiana** con los electrones orbitales del medio.

Principalmente mediante **ionización** (arrancando electrones del medio) o **excitación** (elevando electrones a estados energéticos superiores).

2) Interacción α -materia

El principal parámetro para describir la interacción alfa-materia es el **poder de frenado lineal**:

$$S(E) = -\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} NZ \left[\ln \left(\frac{2m_e v^2}{I} \right) - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 \right]$$

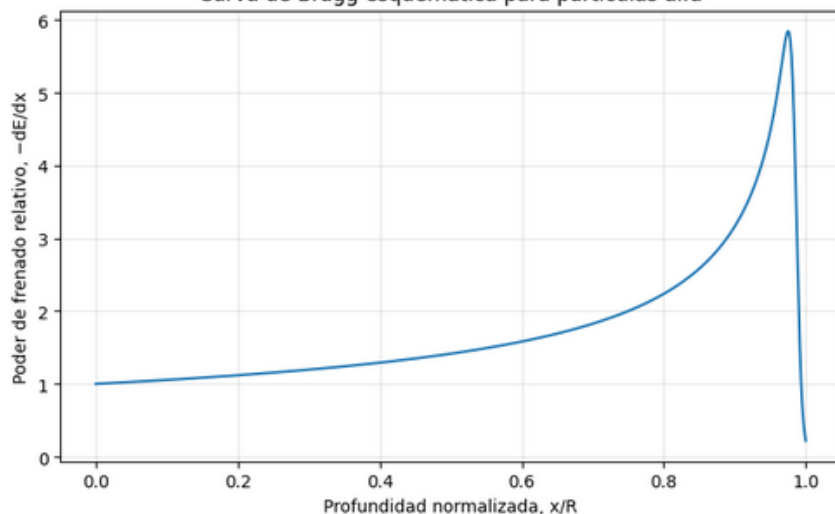
Ec. Bethe-Bloch

Donde:

Z es la carga de la partícula incidente,
 v su velocidad,
 m_e masa en reposo del electrón
 N la densidad atómica del medio,
 Z el número atómico del absorbente,
 I el potencial medio de excitación
 $\beta = v/c$.

➔ $-\frac{dE}{dx} \propto \frac{z^2}{v^2}$

Curva de Bragg esquemática para partículas alfa



La partícula alfa deposita energía a lo largo de su trayectoria, pero la deposición crece de forma acusada al final del recorrido

El **alcance o rango**, R , es la distancia media recorrida por la partícula hasta detenerse completamente en un medio:

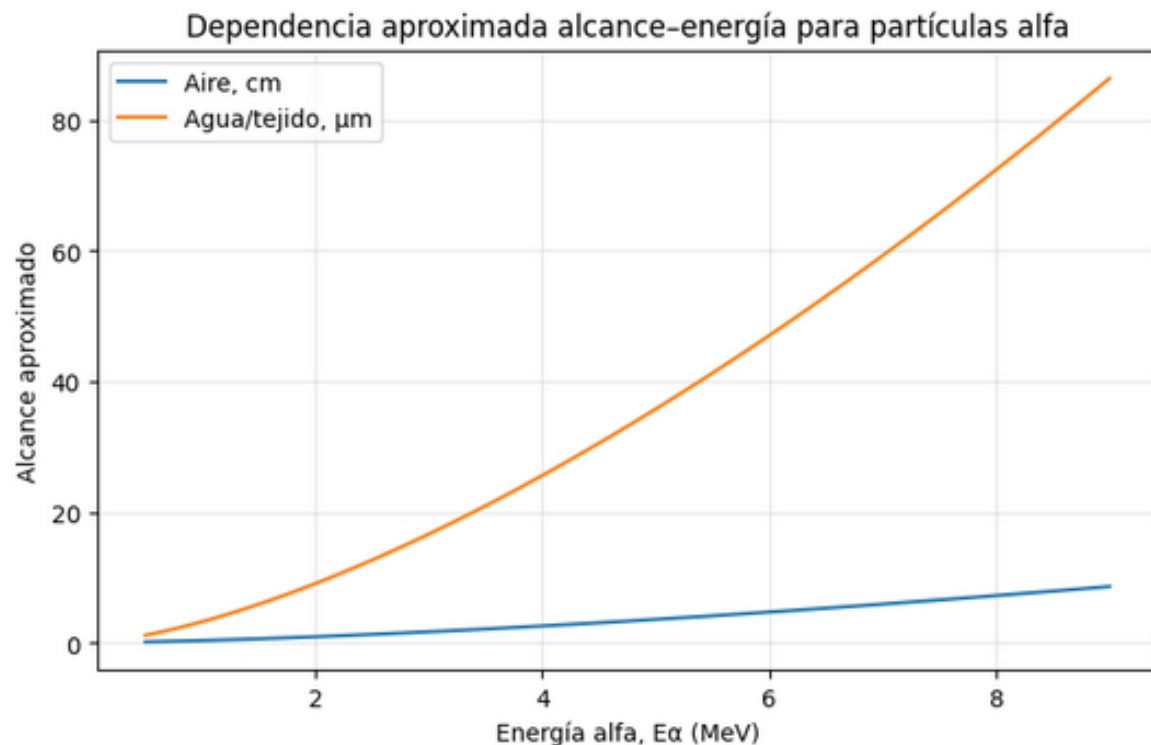
$$R(E_0) = \int_0^{E_0} \frac{dE}{S(E)}$$

donde E_0 es la energía inicial de la partícula alfa.

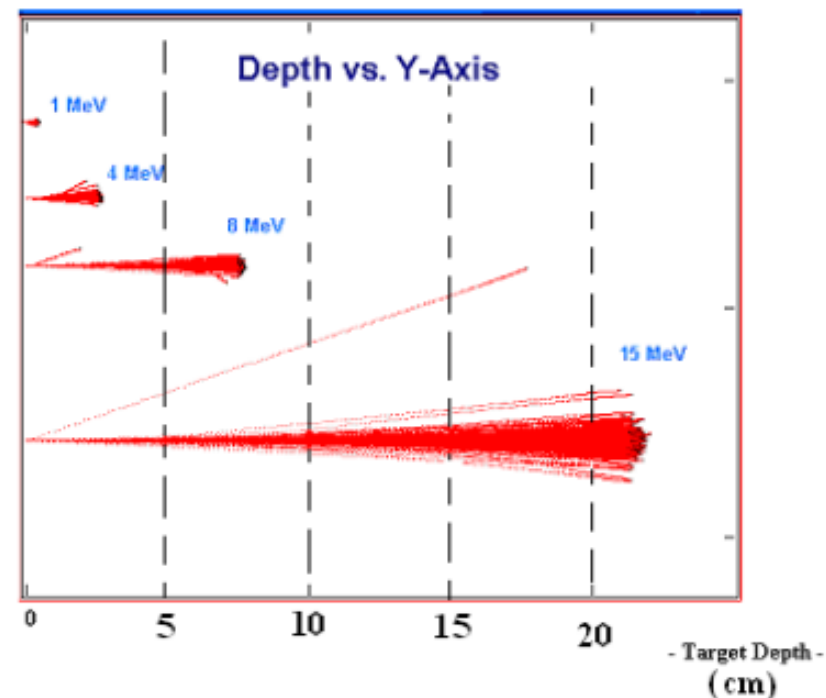
2) Interacción α -materia

$$R \propto E_{\alpha}^n$$

en rangos limitados de energía,
leyes empíricas generan $n \sim 1.5$
para aire y medios equivalentes.

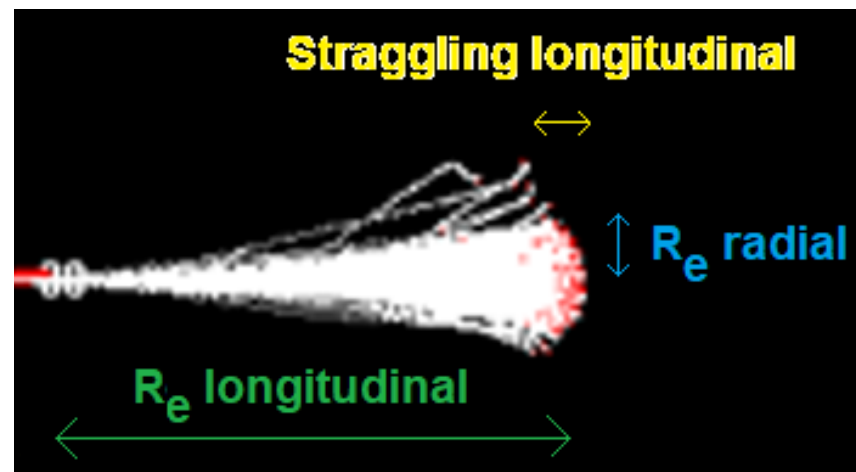
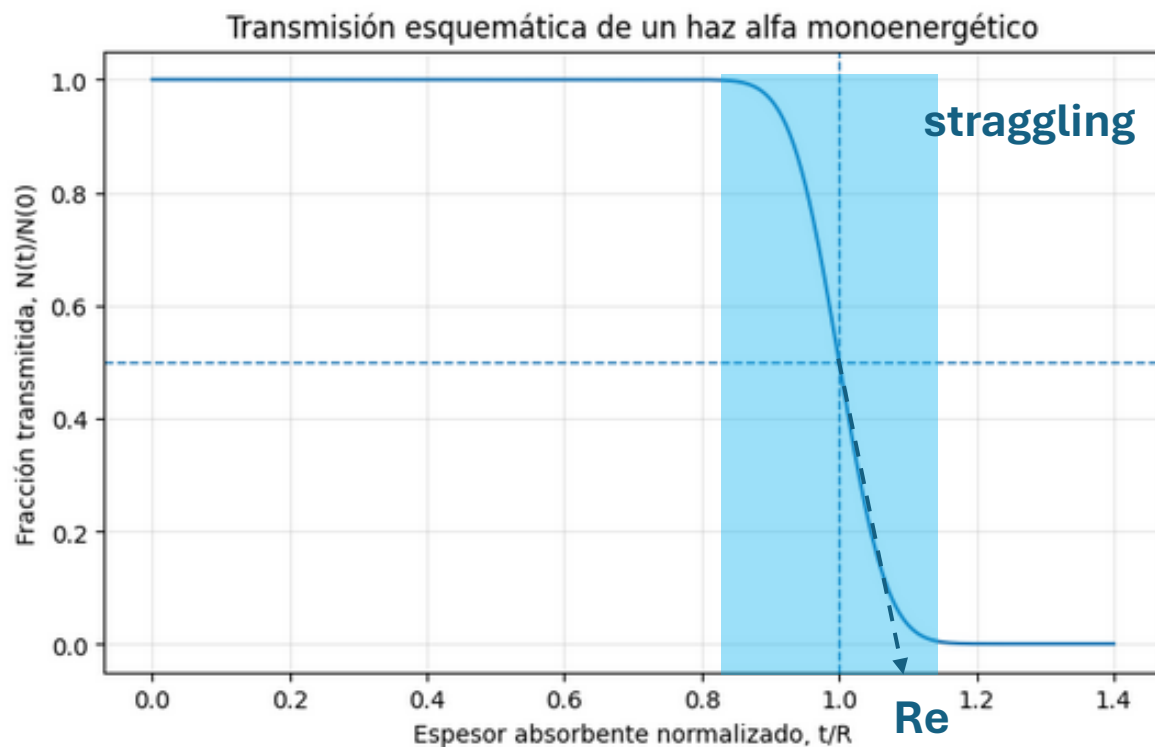


Simulación del recorrido de un haz de partículas alfa a distintas energías en aire (T=20°C, P=760 Torr, Humedad relativa 50%) mediante el código SRIM 2013.



2) Interacción α -materia

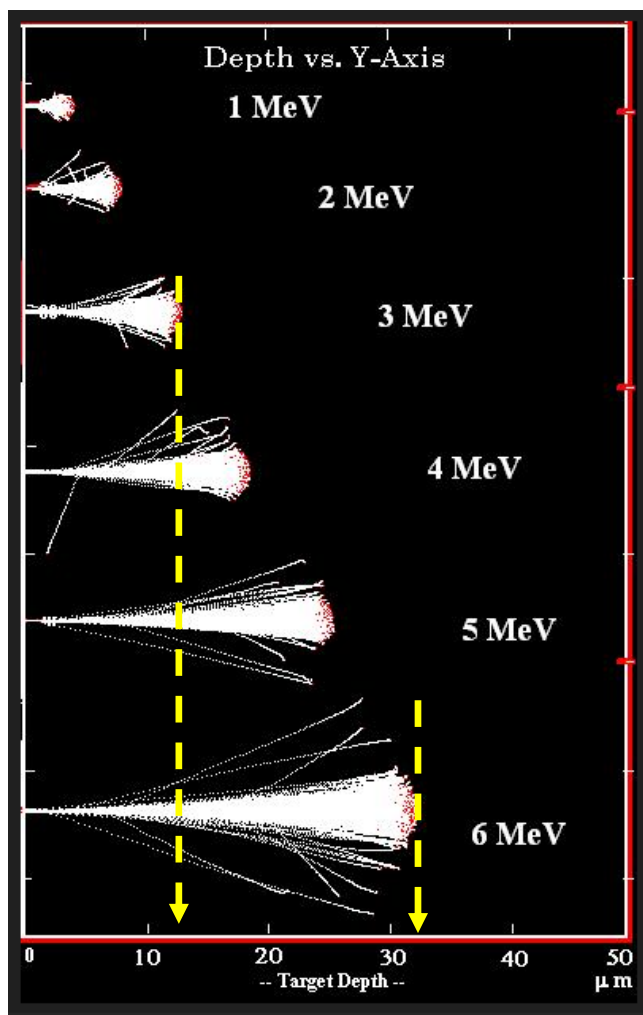
El rango experimental (R) puede definirse como el espesor que reduce la intensidad transmitida al 50 % de la inicial.



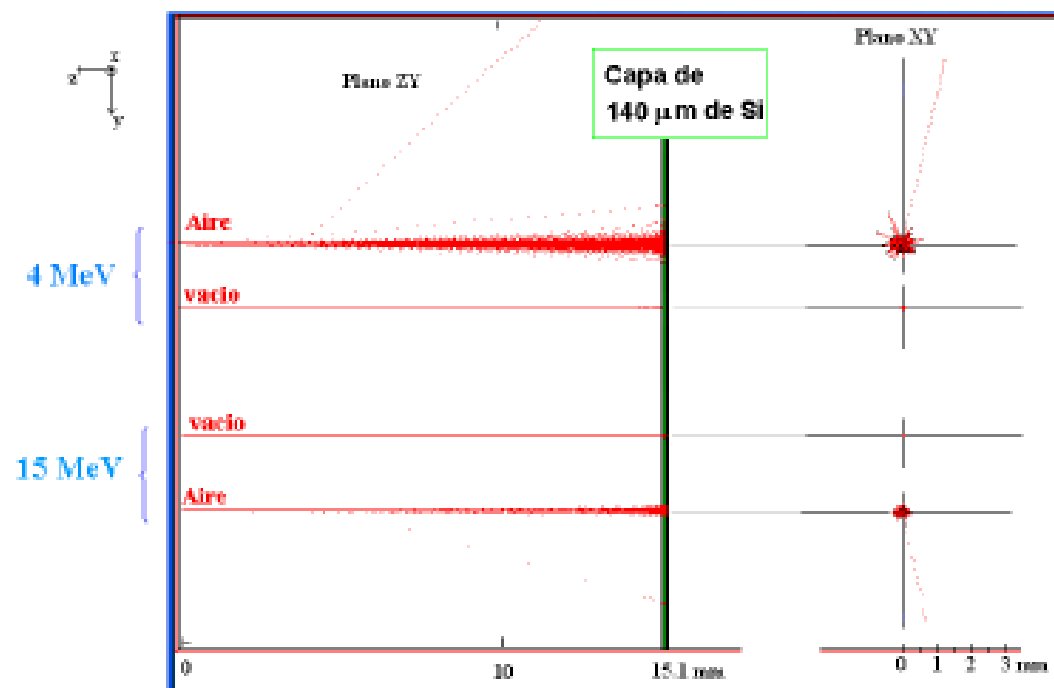
El *rango extrapolado* (R_e) se obtiene extrapolando linealmente mediante la tangente al punto del rango medio hasta cero.

2) Interacción α -materia (con Si)

Simulación con SRIM en Si



¿Cómo de relevante será el aire
entre una fuente alfa y un detector?

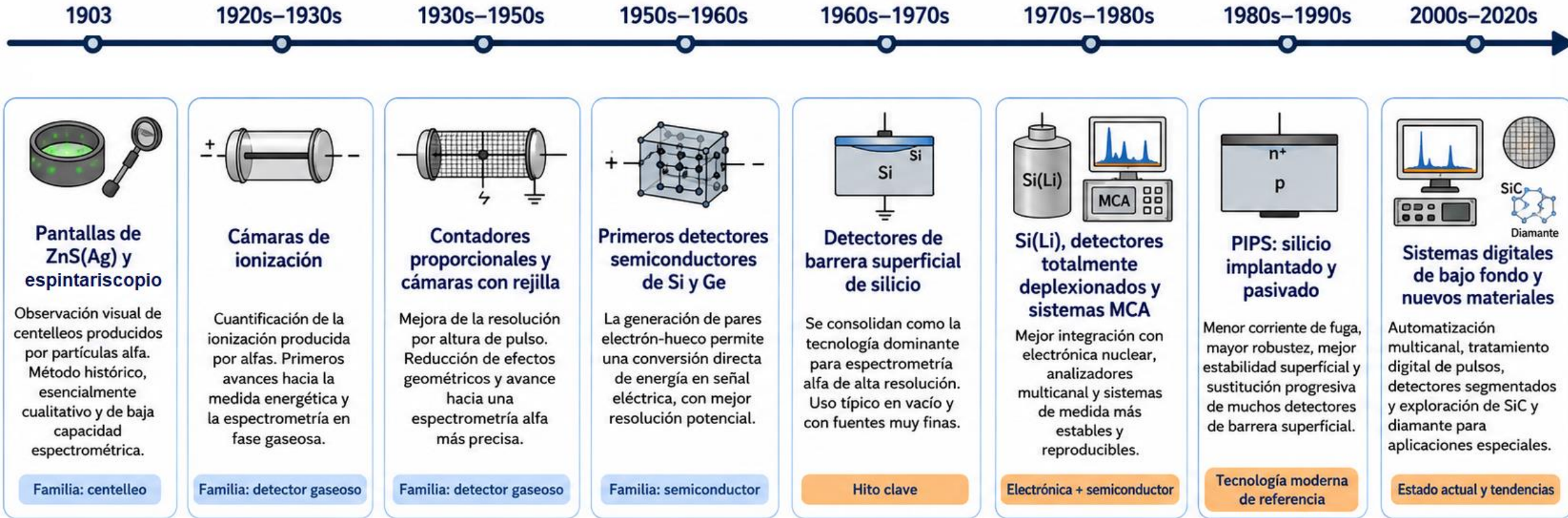


Simulación del recorrido de partículas alfa a distintas energías en 1,5 cm de aire ($P=760$ Torr, 50% Humedad relativa y 18°C) y en 1.5 cm de vacío grado medio ($P=0.05$ Torr, 0% Humedad relativa y 18°C) seguidas de una capa de Si.

Contenido

- 1) Introducción
- 2) Interacción α -materia
- 3) Tipos de Detectores
- 4) Radioquímica general
 - 4.1 Preconcentración
 - 4.2 Separación
 - 4.2.a) Uranio
 - 4.2.b) Torio
 - 4.2.c) Polonio
 - 4.2.d) Radio
 - 4.2.e) Plutonio
 - 4.2.f) Americio
 - 4.3 Preparación de fuentes
- 5) Análisis de Espectros
- 6) Cálculo de Concentración de actividad
- 7) Límites característicos, QA y QC
- 8) Reflexiones finales

3) Tipos de detectores y evolución histórica

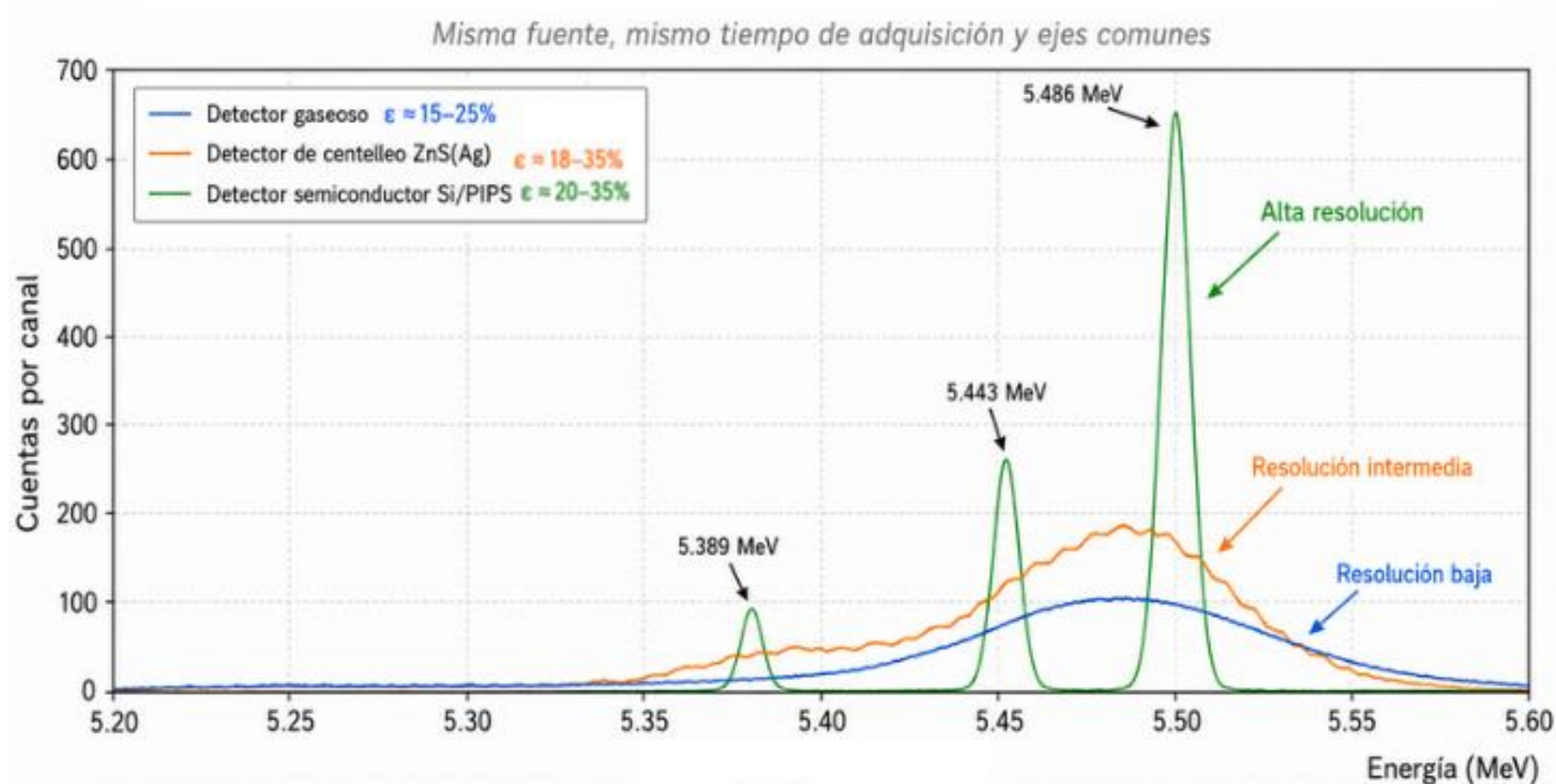


Hay una transición desde detectores de centelleo y gaseosos hacia Si de alta resolución

[1]García-León M. *Detecting Environmental Radioactivity*. Cham: Springer Nature; 2022. [2]Knoll GF. *Radiation Detection and Measurement*. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons; 2000. [3]Miller GL, Gibson WM, Donovan PF. Semiconductor particle detectors. *Annu Rev Nucl Sci*. 1962;12:189–220. doi:10.1146/annurev.ns.12.120162.001201. [4]Blankenship JL, Borkowski CJ. Performance of silicon surface barrier detectors with charge sensitive amplifiers. *IRE Trans Nucl Sci*. 1961;NS-8(1):17–23. [5]Mirion Technologies. *PIPS® detectors: Passivated Implanted Planar Silicon detectors*. Product literature. Mirion Technologies. [6]ORTEC. *Introduction to Charged Particle Detectors*. Oak Ridge: ORTEC; technical note

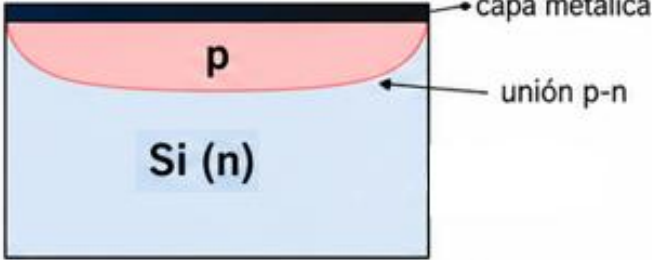
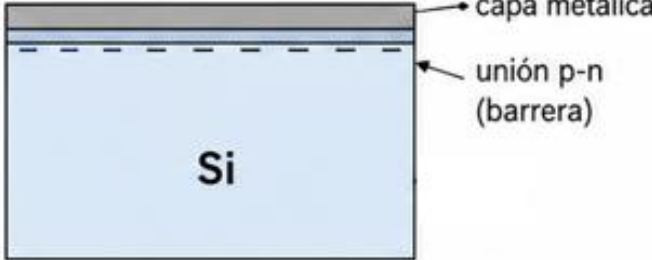
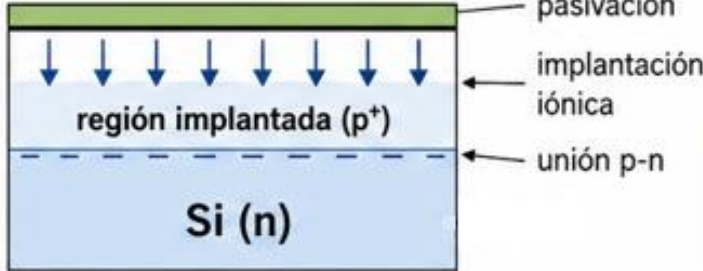
3) Tipos de detectores

Comparación cualitativa según tipo de detector



3) Tipos de detectores

Centrándonos en los detectores de semiconductor de Si:

Unión difundida (DJ)	Barrera de superficie (SSB)	Implantación iónica
		
• La unión p-n se forma por difusión térmica de dopantes. • Tecnología histórica de las primeras generaciones. • Capa muerta relativamente mayor. • Resolución energética y uniformidad inferiores a tecnologías posteriores. • Uso hoy más limitado.	• Unión rectificante formada por una capa metálica fina sobre Si. • Muy utilizados durante décadas en espectrometría alfa. • Ventana de entrada muy delgada y buena resolución. • Sensibles al deterioro superficial y a la manipulación. • Requieren mayor cuidado operativo.	• La unión se forma por implantación iónica controlada. • Menor corriente de fuga y capa muerta muy fina. • Mayor estabilidad, robustez y reproducibilidad. • Tecnología de referencia actual en espectrometría alfa.

[1]García-León M. *Detecting Environmental Radioactivity*. Cham: Springer Nature; 2022. [2] Knoll GF. *Radiation Detection and Measurement*. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons; 2000.

3) Tipos de detectores

¿qué equipos hay hoy día en el mercado para espectrometría alfa de alta resolución?



Casa Comercial	Denominación	Modelos; ejemplo	Sistema modular
Mirion-Canberra	PIPS Passivated Implanted Planar Silicon Detectors	A450-18* AM	Alpha Analyst: 8 cámaras independientes
ORTEC	Ultra, Ultra AS	U-015-450-500 (17*) U-020-450-AS	Alpha Ensemble: de 1,2,4 y 8
Baltic Scientific Instruments	SIID (Silicon Ion Implanted α -particle Detectors)	450-20*	Amber De 2,8 y 12
Sarad	Detectores de Silicio Implantado	AS/BS 400 V/E (<25*)	Sin datos



(*) ^{241}Am a 5.49 MeV a una distancia igual al diámetro del detector y $1\mu\text{s}$ de shaping time.

[1] TECNASA, Apex-Alpha. [2] Mirion, Alpha Analyst™. [3] NUSIM, ORTEC Alpha Suite. [4] NUSIM, AlphaVision/ULTRA Si. [5] Helgeson/BSI, amber. [6] SARAD, detectores Si implantados. [7] TECNASA, IMATIC. [8] Mirion, SA/SAB/SPAB probes. [9] TECNASA, SFP-100. [10] Berthold, LB 124 SCINT. [11] TECNASA, LB 124 SCINT-D/300. [12] Thermo Scientific, AP2/AP5. [13] Helgeson, HS-ABOMO.

3) Tipos de detectores

Equipos para monitorización de contaminación por emisores alfa

1 Sondas alfa puras *ZnS(Ag) para contaminación superficial*

α

Uso principal

- detección rápida de contaminación α
- superficies, guantes, ropa y herramientas
- bajo fondo y alta sensibilidad a α

Modelos representativos

Mirion SA-32 / SA-100;
Thermo AP2/AP5;
Ludlum 43-90 / 43-92



2 Sondas alfa/beta *Phoswich o doble fósforo*

α/β

Uso principal

- separación operacional α/β
- control de personal y áreas de trabajo
- útiles cuando coexisten emisores β

Modelos representativos

Mirion SAB-32 / SAB-100;
Thermo DP6;
Ludlum 43-89 / 43-93



3 Monitores integrados *Equipo portátil con electrónica y alarmas*

□

Uso principal

- medida en campo y vigilancia rutinaria
- unidades c/s, Bq/cm², DPM o alarmas
- bibliotecas de radionucleidos según equipo

Modelos representativos

Berthold LB 124 SCINT;
Tracerco T401;
Bertin SaphyRAD C

LB 124 Series



Fuentes: fichas técnicas de Mirion/Canberra, Thermo Scientific, Ludlum Measurements, Berthold Technologies, Tracerco, Bertin Technologies y Nuviotech Instruments.

Contenido

- 1) Introducción
- 2) Interacción α -materia
- 3) Tipos de Detectores
- 4) Radioquímica general
 - 4.1 Pretratamiento
 - 4.2 Separación
 - 4.2.a) Uranio
 - 4.2.b) Torio
 - 4.2.c) Polonio
 - 4.2.d) Radio
 - 4.2.e) Plutonio
 - 4.2.f) Americio
 - 4.3 Preparación de fuentes
- 5) Análisis de Espectros
- 6) Cálculo de Concentración de actividad
- 7) Límites característicos, QA y QC
- 8) Reflexiones finales

4)Radioquímica

Antes de iniciar cualquier procedimiento hay que hacerse varias preguntas:

Supongamos que tenemos un suelo/sedimento:

- ¿queremos una **lixiviación ácida (o leaching)**? ataca solo una fracción de la matriz.

Puede ser adecuada para contaminación reciente, radionucleidos adsorbidos en superficies minerales, fracciones móviles o estudios de biodisponibilidad. Sin embargo, **no representa necesariamente la actividad total.**

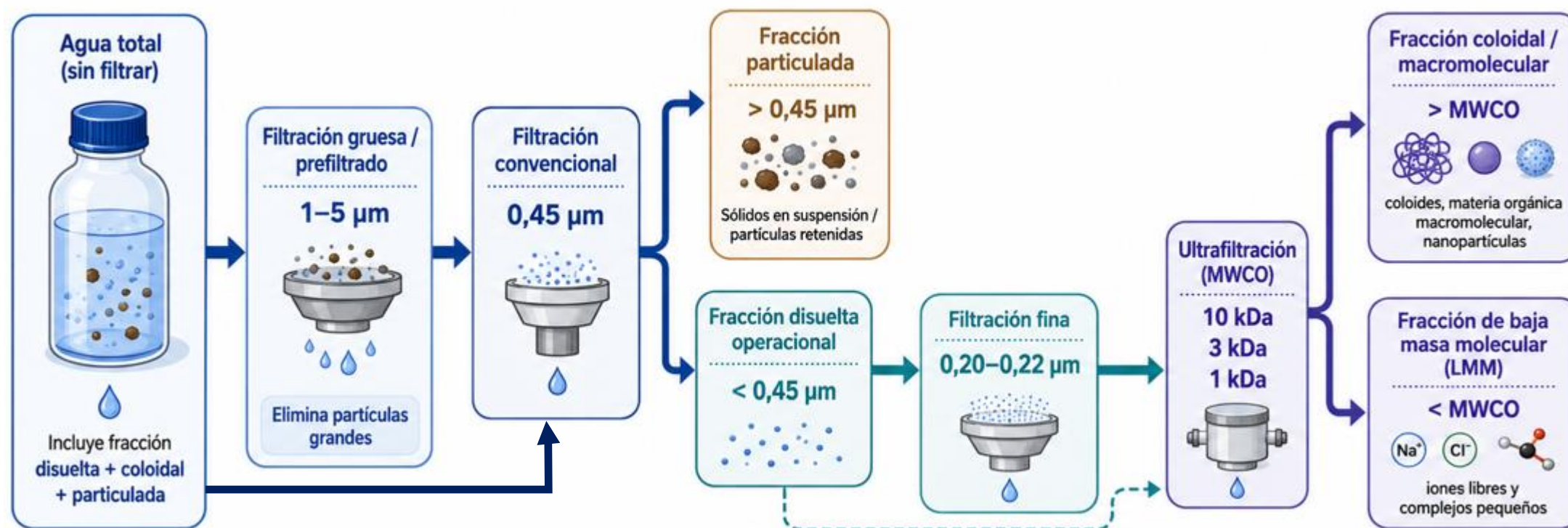
- ¿o queremos una **digestión total?** **que** pretende disolver la totalidad de la matriz o, al menos, todas las fases que contienen el radionucleido de interés.

En matrices silicatadas, suele requerir HF combinado con HNO_3 y, a veces, HClO_4 o H_3BO_3 para eliminar fluoruros.

4)Radioquímica

O supongamos que tenemos una matriz acuosa:

¿queremos el resultado de un radioisótopo en la **fracción total** o en la **fracción disuelta**?



4)Radioquímica

- Objetivo: obtener una fuente alfa radiométricamente pura, homogénea y depositada en capa fina.



Objetivos: Adecuación de la matriz para la química posterior

Obtención de una fracción analítica limpia

Optimización de la resolución espectrométrica

4)Radioquímica

4.1 pretratamiento. 4.1.1 Conceptos generales

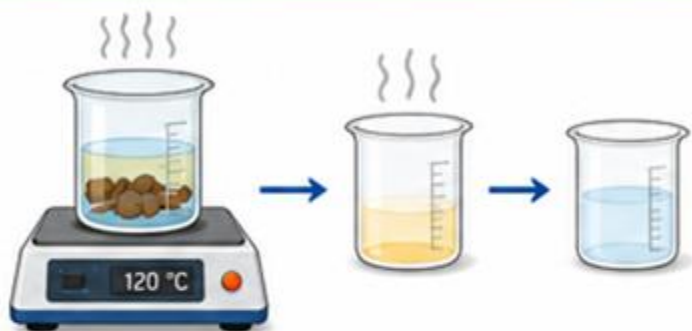
- Puede definirse como el conjunto de operaciones aplicadas a la muestra desde su recepción en el laboratorio hasta la obtención de una disolución.
- El pretratamiento debe garantizar **representatividad, transferencia cuantitativa** del radionucleido a la fase analítica elegida, **control de pérdidas, minimización de contaminación cruzada** y compatibilidad con la química posterior.
- Los **trazadores** deben añadirse al comienzo del procedimiento para controlar pérdidas durante la preparación, separación y fuente final.
- Los **blancos** de proceso son **imprescindibles**, porque el pretratamiento puede aportar trazas de U, Th, Po, Pb o actínidos. Los blancos deben seguir la misma secuencia que las muestras.
- Para muestras sólidas hay tres tipos de procesos que se pueden aplicar para llevarla a estado líquido:



4)Radioquímica

4.1 pretratamiento: 4.1.2 digestión

1. Digestión en abierto



- **Fundamento:** ataque ácido en vaso abierto sobre placa calefactora.
- **Reactivos típicos:** HNO_3 , HCl , HF , H_2O_2 .
- **Matrices típicas:** biota, vegetación, alimentos, suelos poco refractarios.
- **Ventajas:** flexible, visual, admite más masa de muestra.
- **Limitaciones:** más lenta; mayor riesgo de contaminación y pérdidas por volatilización.

2. Digestión asistida por microondas



- **Fundamento:** digestión en recipientes cerrados a alta temperatura y presión.
- **Reactivos típicos:** $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; HNO_3/HF ; H_3BO_3 tras HF .
- **Matrices típicas:** orgánicas, fosfoyeso, suelos finos, sedimentos.
- **Ventajas:** rápida, reproducible, menor contaminación externa.
- **Limitaciones:** masa de muestra limitada; no siempre disuelve fases muy refractarias.

3. Fusión alcalina / boratada



- **Fundamento:** mezcla con fundente y calentamiento hasta obtener un fundido soluble.
- **Fundentes típicos:** LiBO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaOH , Na_2O_2 , Na_2CO_3 .
- **Matrices típicas:** suelos y sedimentos refractarios, rocas, minerales, NORM, cenizas.
- **Ventajas:** disolución más completa; adecuada para actividad total.
- **Limitaciones:** introduce alta carga salina y requiere mayor control operativo.

También Bombas o Recipientes de Digestión Ácida (Tipo Parr).

4)Radioquímica

4.1 pretratamiento, ¿Cuándo usar uno u otro método?

Cuidado con el Po y la temperatura!

1 Digestión en abierto



Conviene cuando:

- la matriz es orgánica o carbonatada
- se requiere tratar más masa
- se necesita observar y controlar la reacción
- no se espera una fracción refractaria importante
- se busca flexibilidad y bajo coste

2 Digestión asistida por microondas



Conviene cuando:

- se busca reproducibilidad
- la masa de muestra es moderada
- la matriz es orgánica, fosfoyeso, suelo fino o sedimento
- se quiere reducir tiempo y contaminación
- se trabaja con HF en condiciones cerradas controladas

3 Fusión



Conviene cuando:

- se necesita actividad total
- hay minerales refractarios
- la matriz contiene zirconio, monacita, silicatos resistentes, barita, escoria o cerámica
- existe sospecha de partículas calientes
- fallan las digestiones ácidas
- se trabaja con matriz desconocida o en escenarios de emergencia

La salida ideal de esta etapa es una **disolución clara, estable**, con el **radionucleido** cuantitativamente **transferido a fase líquida**.

4)Radioquímica

4.1 pretratamiento: 4.1.3 Coprecipitación

- Se usa para la **preconcentración** de actínidos desde muestras líquidas de gran volumen, especialmente aguas dulces, aguas de mar, lixiviados o soluciones obtenidas tras digestión de sólidos.



1. Hidróxido férrico



Uso: preconcentración desde aguas y lixiviados.

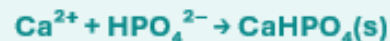
Retiene Th(IV), Pu(IV), Am(III), Cm(III); U depende de pH y carbonatos.

Ventaja: robusto, barato y apto para grandes volúmenes.

Límite: introduce Fe; puede arrastrar coloides y materia orgánica.

Refs. [1,4]

2. Fosfato cálcico



Uso: preconcentración rápida de actínidos en aguas.

Coprecipita U, Th, Pu, Np, Am y Cm en condiciones básicas/neutras.

Ventaja: recuperación simultánea y compatible con métodos rápidos.

Límite: añade Ca/P; requiere redisolución y acondicionamiento químico.

Refs. [2,4]

3. Dióxido de manganeso



Uso: grandes volúmenes de agua, especialmente agua de mar.

Adecuado para Pu, Np, Am y otros radionucleidos asociados a óxidos.

Ventaja: muy eficaz como sorbente/precipitado de campo.

Límite: sensible a pH-redox; precipitado voluminoso y menos selectivo.

Refs. [3,4]

[1] Zhang H et al. Molecules. 2022;27:4827. [2] Papp I et al. J Radioanal Nucl Chem. 2022;331:2935–2945. [3] Eriksson M et al. J Environ Radioact. 2019;203:1–8. [4] ORTEC. Sample Preparation for Low-Level Alpha Spectrometry. 2010.

4)Radioquímica

4.1 pretratamiento. Clasificación según matrices ambientales:



Matriz	Pretratamiento principal	Punto crítico
Agua dulce/potable	Filtración opcional; acidificación; trazador; evaporación o coprecipitación	Distinguir disuelto, particulado y total
Agua de mar	Filtración; acidificación; coprecipitación o adsorción selectiva	Evitar evaporación completa por sales
Suelos	Secado; tamizado; molienda; lixiviación, digestión total o fusión	La mineralogía define si se requiere actividad total
Sedimentos	Liofilización/secado; fracción granulométrica; digestión o fusión	Considerar fracción fina y carbonatos/sulfuros
Filtros de aire	Digestión del filtro completo; calcinación o HF/fusión	Crítico para actínidos insolubles

Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual (MARLAP). Chapter 12: Laboratory Sample Preparation. Washington, DC: EPA, DOE, DHS, NRC, NIST, USGS, FDA; 2004.

4)Radioquímica

4.1 pretratamiento. Clasificación según matrices ambientales:



Matriz	Pretratamiento principal	Punto crítico
Vegetación	Lavado definido; secado; molienda; digestión o calcinación suave	Cuidado con volatilización de Po
Biota animal	Disección; masa fresca; liofilización; digestión oxidante	Separar órgano/tejido de interés
Alimentos	Secado o liofilización; molienda; digestión o cenizas	Definir masa fresca, seca o cenizas
Rocas/NORM	Trituración; molienda fina; HF o fusión	Monacita, circón y barita requieren ataques fuertes
Frotis/hisopos	Digestión o lixiviación del soporte	Resultado ligado al área frotada
Residuos/lixiviados	Acidificación; oxidación; filtración/digestión; coprecipitación	Complejantes pueden afectar recuperaciones

Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual (MARLAP). Chapter 12: Laboratory Sample Preparation. Washington, DC: EPA, DOE, DHS, NRC, NIST, USGS, FDA; 2004.

4)Radioquímica

4.2 Separación: Uranio (VI). Trazador ^{232}U ^{238}U , ^{235}U , ^{232}U



1. Intercambio aniónico

AG1-X8 / Dowex 1 en HCl o HNO_3

- Complejos aniónicos de U(VI)
- Método clásico, robusto y económico
- Menor selectividad que UTEVA

[1,2]

2. Extracción TBP

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ en fase orgánica

- Selectivo en medio nítrico
- Usado en aguas naturales
- Más residuos orgánicos y etapas

[3]

3. Cromatografía UTEVA

Extracción cromatográfica en HNO_3/HCl

- Muy usada para U ambiental
- Rápida y reproducible
- Clave en aguas, suelos y NORM

[4,10]

4. TRU / métodos secuenciales

TEVA $\rightarrow$ UTEVA $\rightarrow$ TRU/DGA

- Útiles si se separan U, Th, Pu, Np
- Requieren control redox
- Mayor complejidad radioquímica

[2,14]

5. Métodos rápidos EPA

- Pensados para incidentes radiológicos
- Aplicables a agua y materiales
- Alta trazabilidad operativa

[5,6]

Refs.: [1] Bünger, BMU, 1992; [2] Lee et al., Talanta 2001; [3] Pashalidis & Tsertos, J Radioanal Nucl Chem 2004; [4] Warwick et al., Appl Radiat Isot 1999; [5] US EPA 402-R-10-001E, 2011; [6] US EPA 402-R-14-005, 2014; [9] Eichrom ACS07VBS, 2014; [10] Casacuberta et al., Appl Radiat Isot 2012; [11] López-Lora et al., arXiv 2025; [14] Horwitz et al., Anal Chim Acta 1995.

4)Radioquímica

4.2 Separación: Torio (IV). Trazador ^{229}Th . ➡ ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th



Intercambio aniónico

Retención de complejos aniónicos de Th(IV) en HCl/HNO₃ concentrado.

Resinas tipo:

Dowex/AG 1-X8.

UTEVA

Cromatografía de extracción para U y actínidos tetravalentes. Rápida y reproducible. Requiere optimizar lavados/elución para separar U/Th.

Extracción líquido-líquido

Extracción de Th con aminas: **TOA(tri-n-octilamina)/xileno** u otros extractantes.

Buena selectividad, pero requiere mayor manipulación. Actualmente desplazada por cromatografía de extracción.

Microthene-TOPO

TOPO (óxido de tri-n-octilfosfina) soportado sobre material inerte. Separa Th de U y otros emisores alfa tras preconcentración. Menos habitual que UTEVA en laboratorios modernos.

Métodos secuenciales:

TEVA → TRU: separación secuencial de Np, Pu, Th, U y Am en matrices ambientales.

UTEVA: fracciones U/Th en NORM, fosfoyesos y materiales de la industria fosfatada.

U-Th-Ra-Pb-Po: evaluación de cadenas naturales y equilibrio/desequilibrio secular.

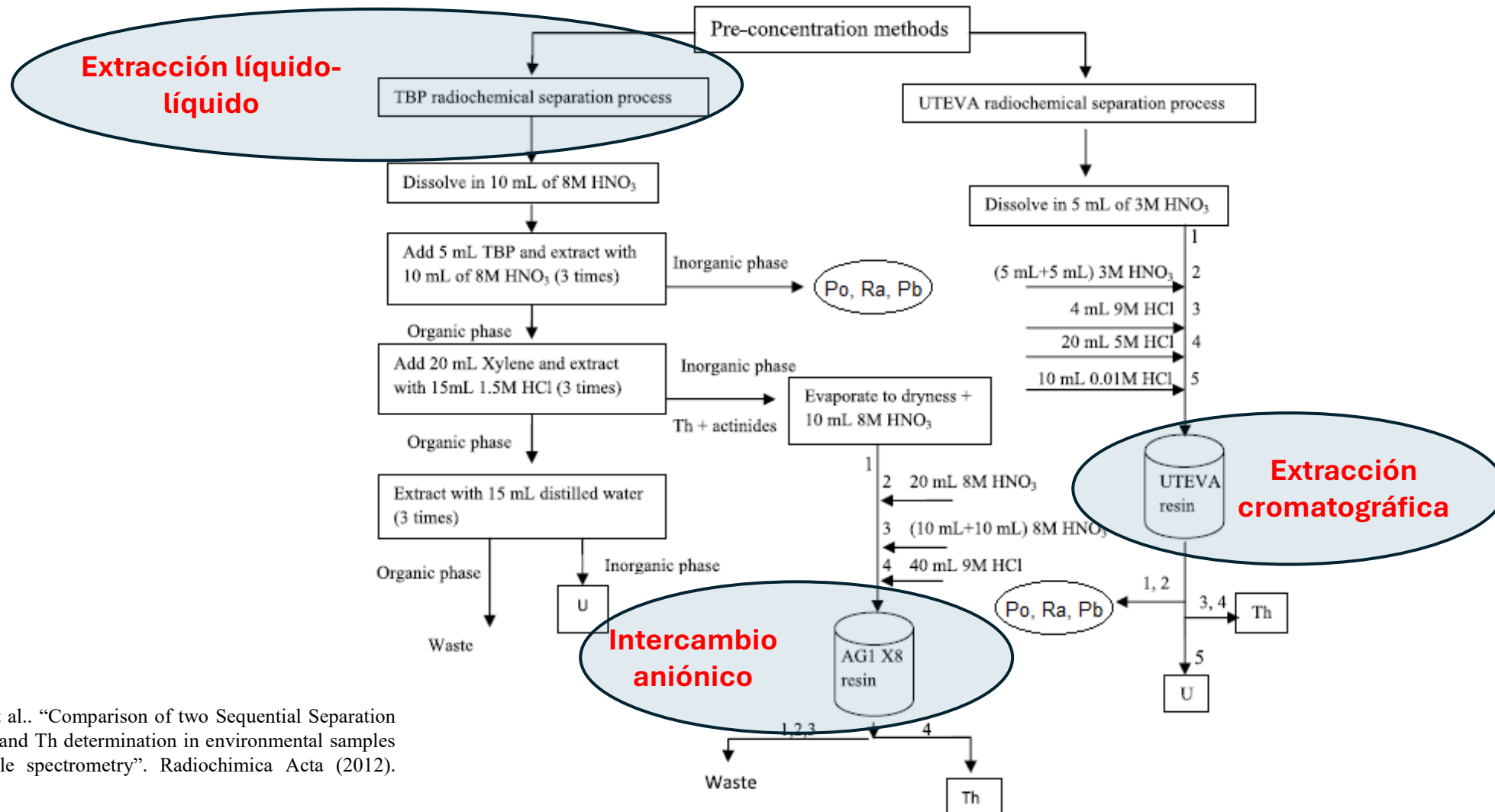
Referencias: Vasile et al., Appl Radiat Isot. 2018; Oliveira et al., Czech J Phys. 2006; IAEA AQ-34, 2014; Casacuberta et al., Appl Radiat Isot. 2012.

IMPORTANTE la disolución completa de la matriz!!

Referencias: Jia et al., Appl Radiat Isot. 2008; Bünger, BMU H-α-SPEKT-AWASS-05, 1993; Casacuberta et al., Appl Radiat Isot. 2012; Galindo et al., Appl Radiat Isot. 2007.

4)Radioquímica

4.2 Separación secuencial: ejemplo U/Th vía TBP y UTEVA



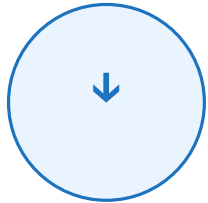
Lehritani, M, et al.. "Comparison of two Sequential Separation Methods for U and Th determination in environmental samples by alpha-particle spectrometry". Radiochimica Acta (2012). 100:431-438

4)Radioquímica

4.2 Separación: Polonio (IV, VI).Trazador ^{209}Po (^{208}Po) $\Rightarrow$ ^{210}Po

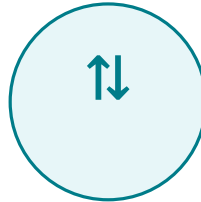


Coprecipitación / adsorción



- **MnO₂**: preconcentración desde aguas; método clásico IAEA para ^{210}Po .
- **Ti(OH)₃**: alternativa sensible para aguas dulces y marinas.
- **Fe(OH)₃**: aislamiento/limpieza tras digestión o fusión de matrices complejas.

Cromatografía y extracción



- **DGA Resin**: separación rápida de Po y actínidos en métodos secuenciales.
- Resinas selectivas con Aliquat-336: aislamiento de ^{210}Po y eliminación de $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$.
- Extracción por puntos de nube con ligandos DGA: enriquecimiento de Po en agua/orina.

Estrategias secuenciales

- Po–Pb: medida de Po inicial y Po crecido desde ^{210}Pb .
- Po–Pu–Am–U: aislamiento multirradionucleido en aguas por DGA/TRU.
- Aplicables cuando se necesita integrar Po con otros emisores alfa.

Refs.: 1) IAEA. IAEA/AQ-12. Vienna; 2010. 2) Maxwell SL et al. Appl Radiat Isot. 2019;143:112-118. 3) Walsh S et al. Sci Rep. 2023;13:18827. 4) Lemons BG et al. Appl Radiat Isot. 2018;136:10-17. 5) Blanchet-Chouinard G, Larivière D. Appl Radiat Isot. 2021;168:109535.

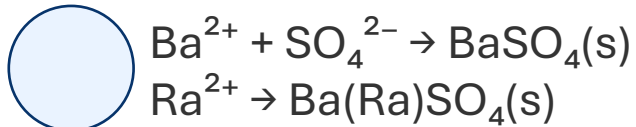
4) Radioquímica

4.2 Separación: Radio (II). Trazador ^{225}Ra (^{229}Th , $^{133}\text{Ba}^*$) $\rightarrow$ ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra

La separación radioquímica del radio se diferencia claramente de la de los actínidos. No se basa en control redox ni en complejos tetravalentes, sino en su comportamiento como alcalinotérreo.

Coprecipitación clásica de Ra^{2+} como sulfato insoluble

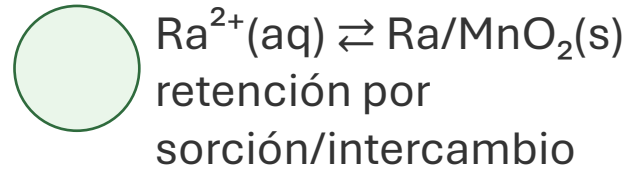
1. BaSO_4 / $\text{Pb}(\text{Ba})\text{SO}_4$



- preconcentración desde aguas y lixiviados
- muy utilizada para ^{226}Ra ; posible extensión a $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$
- robusta en matriz ambiental; sensible a masa de sulfato
- limitación: BaSO_4 es difícil de redissolver y puede generar precipitado grueso

Adsorción/coprecipitación sobre óxido de manganeso

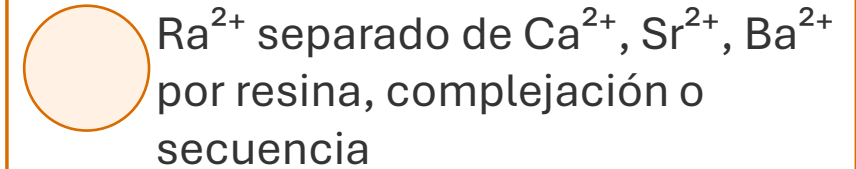
2. MnO_2



- muy útil en aguas naturales y agua de mar
- formatos: precipitado, resina, disco o cartucho
- adecuado para grandes volúmenes y bajas actividades
- limitación: retención/elución dependen de pH, caudal, matriz y materia orgánica

Purificación complementaria y métodos secuenciales

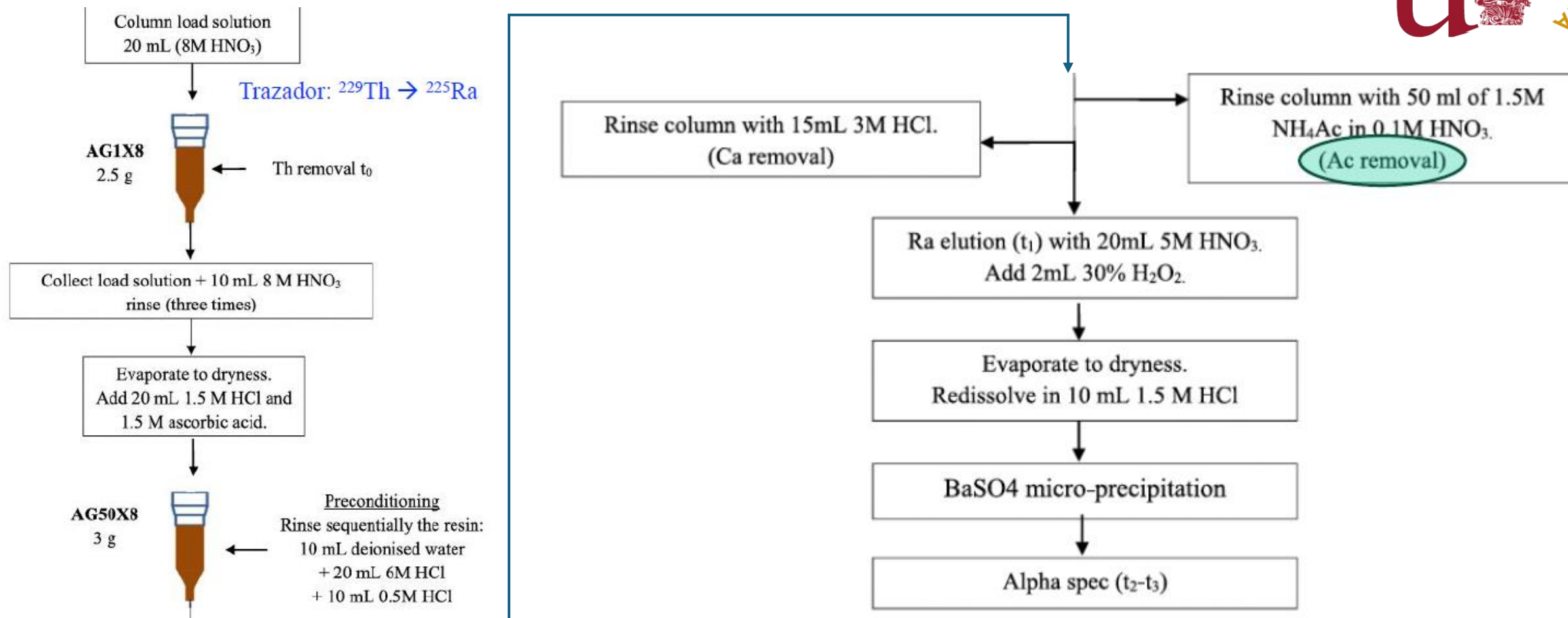
3. Resinas / complejantes



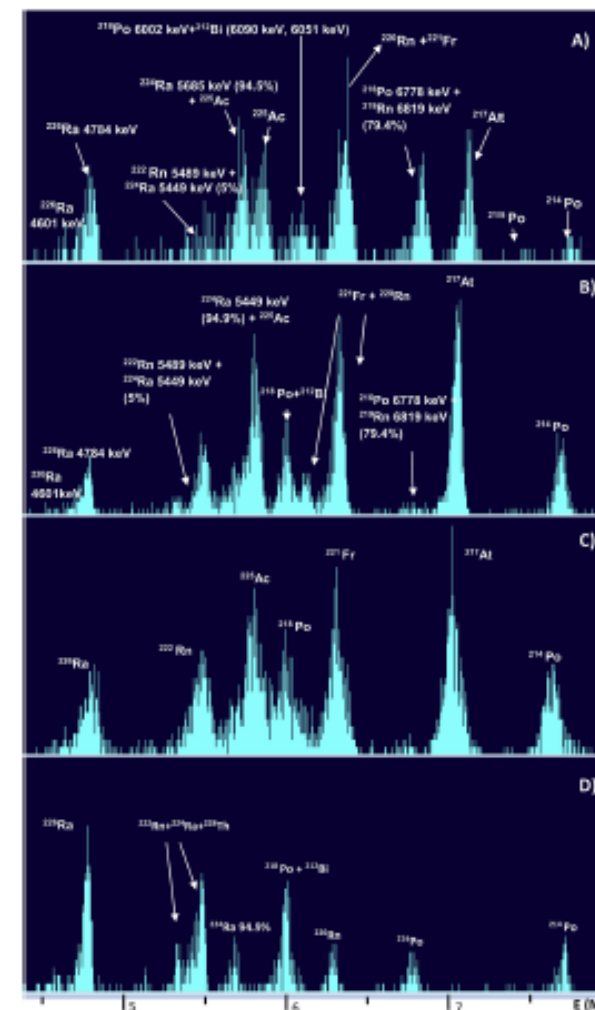
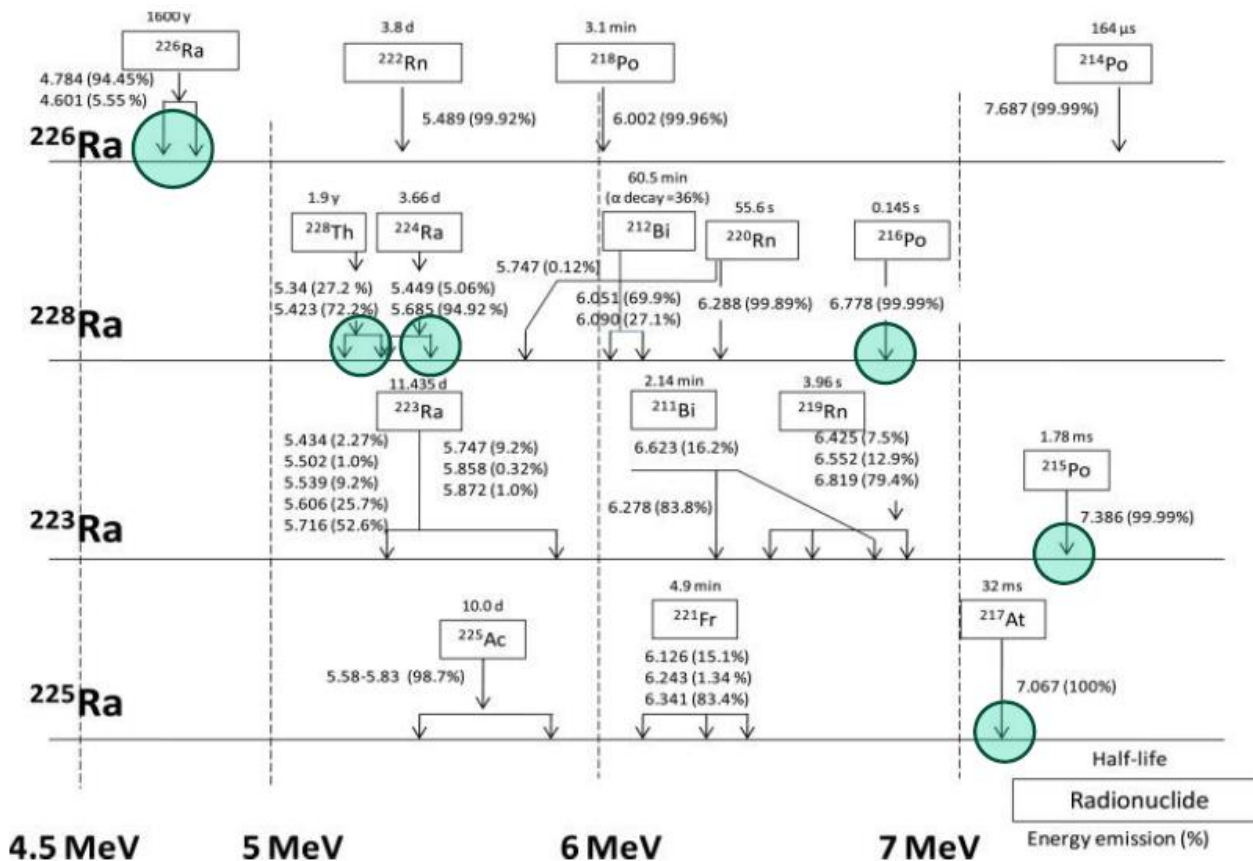
- resinas MnO_2 , DGA u otras para alcalinotérreos
- EDTA/DTPA: control de Ca–Sr–Ba y redisolución/acondicionamiento
- métodos secuenciales Ra–U–Th–Pb–Po en NORM/fosfoyeso
- cuarteto Ra: ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra con control temporal

4) Radioquímica

4.2 Separación: Radio. Trazador ^{225}Ra (^{229}Th)



4.2 Separación: Radio. Trazador ^{225}Ra (^{229}Th)



Medida en $t=0$

Medida en $t=15$ d

Medida en $t=40$ d

Medida en t=6 meses

[Pérez-Moreno SM et al. J Environ Radioact. 2019;196:113-123.]

4) Radioquímica

4.2 Separación:

Plutonio (III-VI). Trazador ^{242}Pu (^{236}Pu , ^{244}Pu) $\rightarrow$ ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$

Pu presenta química redox multivalente:



Estrategia habitual

Ajustar Pu a Pu(IV)

Retener complejos aniónicos en medio HNO_3/HCl

1. Intercambio aniónico clásico

- **AG1-X8 / Dowex 1-X8:** retención de Pu(IV) como complejo aniónico en HNO_3 o HCl concentrado [1,5].
- Muy robusto y económico, pero más lento y con mayor consumo de ácidos/residuos.
- Exige control redox riguroso para fijar Pu(IV).

2. Cromatografía de extracción: TEVA

- TEVA retiene selectivamente Pu(IV) en medio nítrico; compatible con cartuchos y caja de vacío [2,3].
- Método actual rápido para suelos, sedimentos, filtros, aguas y matrices de emergencia.
- Puede sustituir a resinas aniónicas clásicas con menor tiempo operativo.

3. Preconcentración / limpieza previa

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CaHPO_4 o MnO_2 concentran Pu desde aguas o disoluciones diluidas [3,4].
- En agua de mar: hidróxidos de Fe o cartuchos MnO_2 antes de TEVA [4,6].
- No es separación final: requiere disolución y purificación posterior.

Referencias: [1] IAEA. AQ-11. Vienna: IAEA; 2009. [2] Horwitz EP et al. Anal Chim Acta. 1995;310:63-78. [3] Lemons BG et al. Appl Radiat Isot. 2018;136:10-17. [4] Eriksson M et al. J Environ Radioact. 2019;203:1-8. [5] Chamizo E et al. arXiv. 2025;2501.13995. [6] López-Lora M et al. arXiv. 2025;2501.09723.

4)Radioquímica

4.2 Separación: Americio (III). Trazador ^{243}Am ^{241}Am

(químicamente parecido a los lantánidos y Cm)



1. TRU Resin

Uso principal

- Retención de Am(III) y otros actínidos trivalentes.
- Adecuada tras separar Pu, U y Th en etapas previas.

Aplicaciones: suelos, sedimentos, filtros de aire, vegetación y aguas preconcentradas.

2. DGA Resin

Uso principal

- Alta afinidad por Am(III)/Cm(III).
- Aumenta la limpieza de la fracción de americio en matrices complejas.
- Muy útil en métodos rápidos y muestras de gran masa.

Aplicaciones: grandes suelos, matrices de emergencia, muestras con fuerte carga química.

3. Esquemas secuenciales

Uso principal

- TEVA suele aislar Pu/Np; TRU o DGA aíslan Am/Cm.
- Permiten procesar Pu y Am desde la misma muestra.

Aplicaciones: vigilancia ambiental, intercomparaciones, métodos rápidos IAEA/EPA.

[1] International Atomic Energy Agency. A Procedure for the Sequential Determination of ^{90}Sr , ^{241}Am and Pu Radioisotopes in Soil, Sediment, Air Filter and Vegetation Samples. IAEA/AQ-37. Vienna: IAEA; 2014. [2] Zhang H, et al. Molecules. 2022;27:4827. [3] Maxwell SL III. J Radioanal Nucl Chem. 2008;275:395–402. [4] Lemons BG, et al. Appl Radiat Isot. 2018;136:10–17.

4)Radioquímica

4.3 Preparación de fuentes alfa

Objetivo: obtener un depósito fino, homogéneo, estable y con mínima masa residual para reducir autoabsorción y colas de baja energía.



1. Electrodeposición

- Fuente clásica de alta resolución sobre acero inoxidable/Pt/Ni.
- Muy usada para U y Th; también Pu, Am y Cm cuando se prioriza resolución.
- Más lenta; exige fracción muy limpia y control de corriente, pH y sales.

[2–5]

2. Autodeposición

- Deposición espontánea, sin corriente externa, sobre disco metálico.
- Técnica de referencia para ^{210}Po : típicamente Ag en HCl caliente.
- Sensible a Fe, materia orgánica e interferentes; requiere química final limpia.

[9–11]

3. Microprecipitación

- Formación de un precipitado fino retenido en membrana: NdF_3 , LaF_3 , CeF_3 .
- Muy empleada para Pu, Am, Cm y métodos rápidos; alternativa a electrodeposición.
- Para Po: $\text{BiPO}_4/\text{CuS/Te}$; para Ra: Ba(Ra)SO_4 o Pb(Ba)SO_4 .

[6–8,11–13]

Selección práctica por familia de radionucleidos

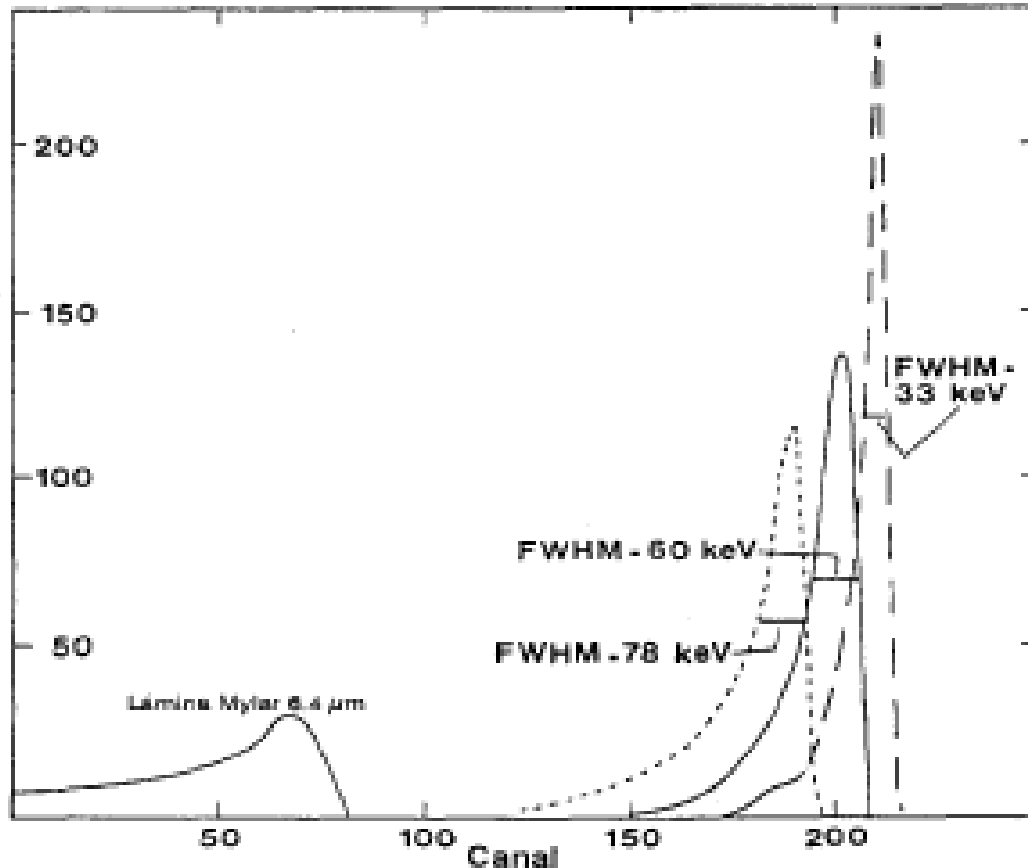
Familia	Técnica más usada	Criterio técnico
U, Th	Electrodeposición	máxima resolución tras purificación UTEVA/aniónico/TOPO
Pu, Am, Cm	NdF_3 / LaF_3 o electrodeposición	rapidez vs. resolución; habitual en métodos de emergencia
^{210}Po	Autodeposición sobre Ag, Cu, Zn	método clásico; BiPO_4/CuS si se prioriza rapidez
Ra	Ba(Ra)SO_4 / Pb(Ba)SO_4	control crítico de masa y homogeneidad del precipitado

Referencias: [1] MARLAP. Chapter 16. EPA; 2004. [2] Hallstadius L. Nucl Instrum Methods Phys Res. 1984;223:266–267. [3] Pashalidis I, Tsertos H. J Radioanal Nucl Chem. 2004;260:439–442. [4] Bünger T. BMU H- α -SPEKT-AWASS-05; 1993. [5] Panta YM et al. J Radioanal Nucl Chem. 2010. [6] Joshi SR. J Radioanal Nucl Chem. 1985;90:409–414. [7] Eichrom Technologies. AN-1805; 2021. [8] Kurosaki H et al. J Radioanal Nucl Chem. 2016;310:1205–1211. [9] IAEA/AQ-12; 2010. [10] Lee HW et al. Appl Radiat Isot. 2023. [11] Walsh S et al. Sci Rep. 2023;13:18827. [12] IAEA/AQ-19; 2010. [13] Haas R et al. arXiv:2004.02571; 2020.

4)Radioquímica

4.3 Preparación de fuentes alfa

Cuentas



Efecto de la autoabsorción para diferentes espesores de muestra donde FWHM vale 33 keV para la Fuente más delgada.

Ocurre que al reducir la distancia Fuente-Detector también aumenta la FWHM.

Holm, E. (1987). Alpha and beta spectrometry with surface barrier and ion implanted detectors".First International Summer School on Low-Level Measurements and their Applications to Environmental Radiactivity. Eds. García-León, M. y Madurga, G. (1987). WorldScientific, Singapore, June 1987, La Rábida, Huelva.

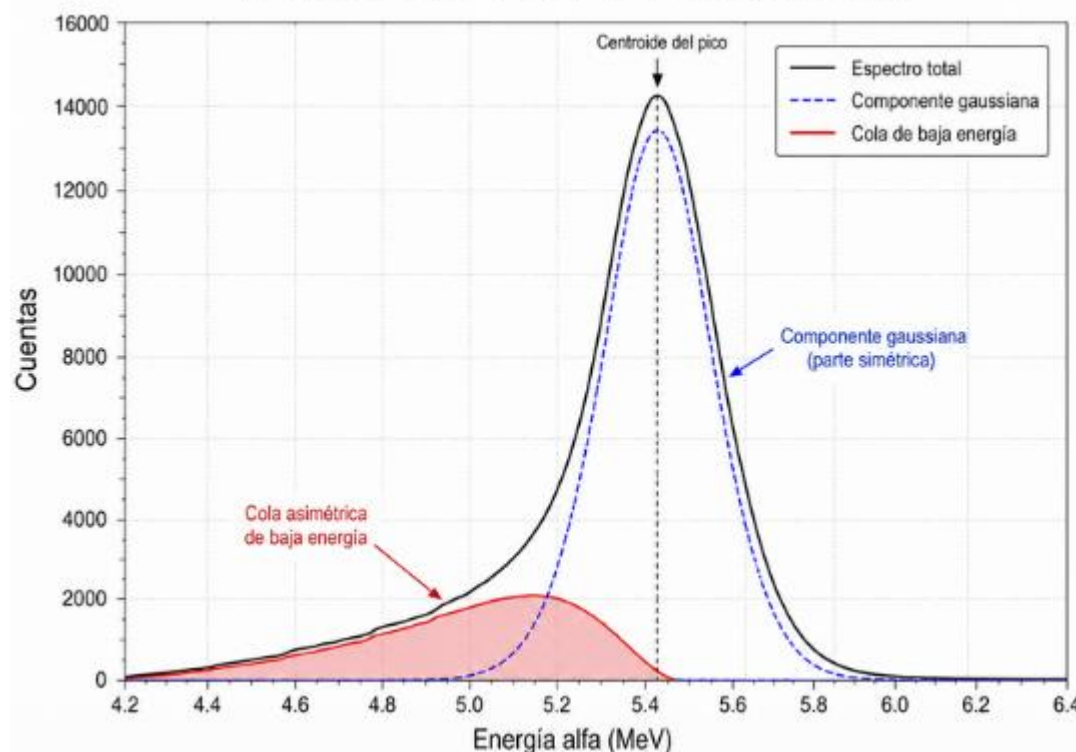
Contenido

- 1) Introducción
- 2) Interacción α -materia
- 3) Tipos de Detectores
- 4) Radioquímica general
 - 4.1 Preconcentración
 - 4.2 Separación
 - 4.2.a)Uranio
 - 4.2.b) Torio
 - 4.2.c) Polonio
 - 4.2.d) Radio
 - 4.2.e) Plutonio
 - 4.2.f) Americio
 - 4.3 Preparación de fuentes
- 5) **Análisis de Espectros**
- 6) Cálculo de Concentración de actividad
- 7) Límites característicos, QA y QC
- 8) Reflexiones finales

5)Análisis de espectros

¿Cómo es un espectro alfa ?

Espectro alfa simulado en un detector PIPS



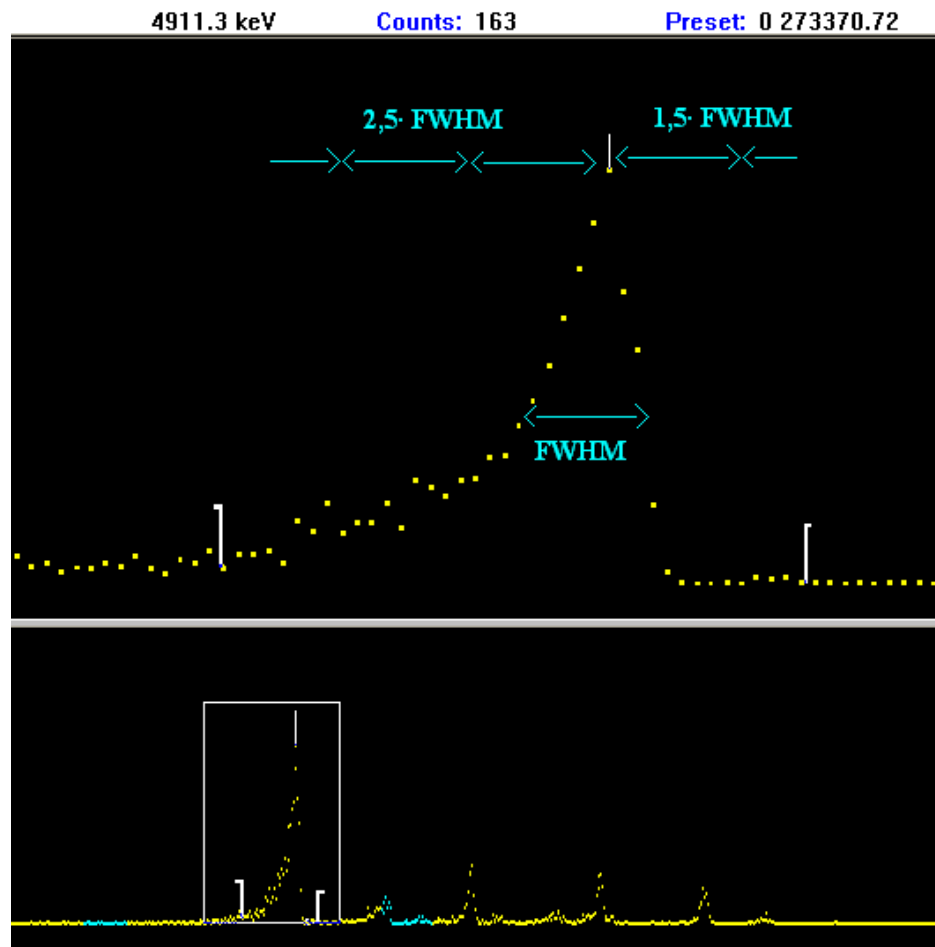
- 1) Efecto de la **dispersión nuclear** debido a la **colisión** de las partículas alfa en el propio detector.
- 2) Efecto de las **fluctuaciones** asociadas al número de **electrones-hueco** que originan las partículas alfa en el **volumen activo** del detector.
- 3) Efecto producido por el **ruido electrónico** en el detector y por las **fluctuaciones** en el **número de cargas** que se **generan** en el paso de una partícula por el detector.
- 4) Efecto de atenuación de la energía de las partículas alfa al atravesar la **zona muerta** y la **ventana del detector**.
- 5) Efecto de **autoabsorción** de las partículas alfa en el espesor de la propia muestra y en el camino existente entre la fuente y el detector.

Algunos autores, muestran que 4) también es simétrico:

[Steinbauer et al, (1994). A survey of the physical processes which determine the response function of silicon detectors to alpha particles. Nucl.Instr.And Meth A 339:102.]

[Martín Sánchez et al., (1994). An experimental study of symmetric and asymmetric peak-fitting parameters for alpha-particle spectrometry. Nucl.Instr.And Meth A 339:127.]

5)Análisis de espectros



En caso de **picos bien separados**, se procederá a la integración simple:

La ROI de cada pico alfa se definirá en función de la posición del centroide (C_0) y de la FWHM determinada en la calibración o en el trazador correspondiente.

$$C_{\text{inf}} = C_0 - k_1 \cdot \text{FWHM}$$
$$C_{\text{sup}} = C_0 + k_2 \cdot \text{FWHM}$$

con: $k_1 > k_2$

Holm (1987) recomienda que la integral se realice cubriendo desde 1,5·FWHM por encima del máximo hasta 2,5·FWHM por debajo para fuentes con buena resolución.

En caso de **solapamiento significativo**, se aplicará ajuste de picos en lugar de integración simple.

La definición de **ROI será idéntica para muestras, blancos, patrones y cálculo de límites de detección.**

Holm, E. (1987). Alpha and beta spectrometry with surface barrier and ion implanted detectors". First International Summer School on Low-Level Measurements and their Applications to Environmental Radioactivity. Eds. García-León, M. y Madurga, G. (1987). WorldScientific, Singapore, June 1987, La Rábida, Huelva.

5)Análisis de espectros: Software

1. Software comercial de adquisición y análisis

A Mirion / Canberra
Apex-Alpha™: suite específica para espectrometría alfa; automatiza configuración, calibración, QA/QC, análisis, trazadores, blancos e informes.
Genie™ / Genie 2000: entorno general de espectrometría gamma y alfa.

B ORTEC / AMETEK
AlphaVision®: control de hardware MCB, adquisición de espectros alfa de detectores de estado sólido, calibración, análisis, bibliotecas, base de datos QA e informes.

C BSI / Helgeson
AlphaPRO: software de los espectrómetros amber; ROI, búsqueda de picos, aproximación gaussiana, superposición, identificación y curvas de eficiencia.

2. Software no comercial, académico o de laboratorio

A IAEA / WinALPHA
 IAEA TECDOC-1104: intercomparación de paquetes (alphavision, ALPS, ...)y espectros de prueba.
WinALPHA [4] : código gratuito evaluado [3] frente a Genie 2000 para análisis numérico de espectros alfa.

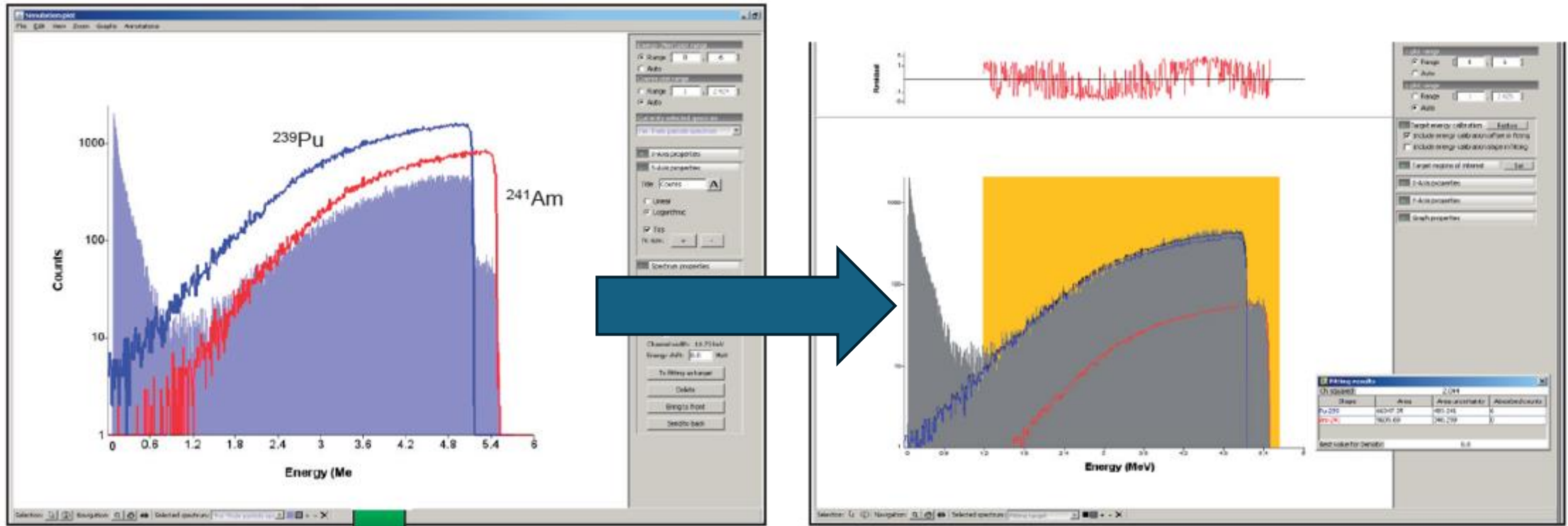
B STUK AASI
AASI: código Monte Carlo para simular espectros alfa; modela eficiencia geométrica y pérdidas de energía en la fuente y materiales intermedios.

C ROOT / códigos propios
 ROOT y scripts de laboratorio permiten ajustes personalizados, calibraciones, deconvolución y modelado de colas asimétricas de baja energía.

Referencias principales: 1) International Atomic Energy Agency. Intercomparison of Alpha Particle Spectrometry Software Packages. IAEA-TECDOC-1104. Vienna: IAEA; 1999. 2) García-Toraño E, et al. Nucl Instrum Methods Phys Res A. 1999;438:383-387. 3) Hurtado S, García-Tenorio R, García-León M. Appl Radiat Isot. 2008;66:808-812. 4) Capote Noy et al, 2004. 5) ORTEC. AlphaVision® software documentation. 6) BSI/Helgeson. AlphaPRO documentation. 7) Siiskonen T, Pöllänen R. arXiv:nucl-ex/0505005; STUK AASI.

5)Análisis de espectros: Software

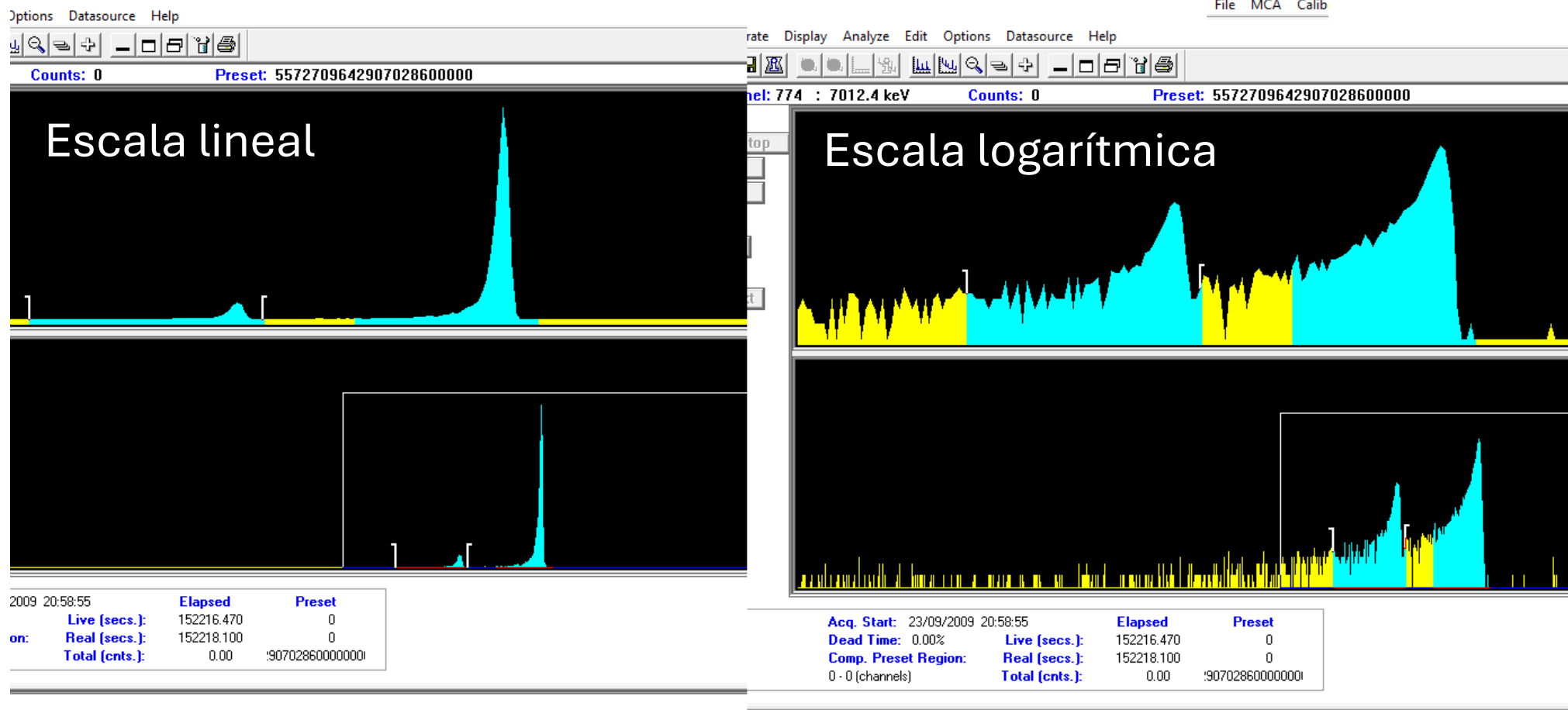
Ejemplo de AASI (Advanced Alpha-Spectrometric Simulation)



Referencia: Siiskonen T, Pöllänen R. arXiv:nucl-ex/0505005; STUK AASI.

5)Análisis de espectros

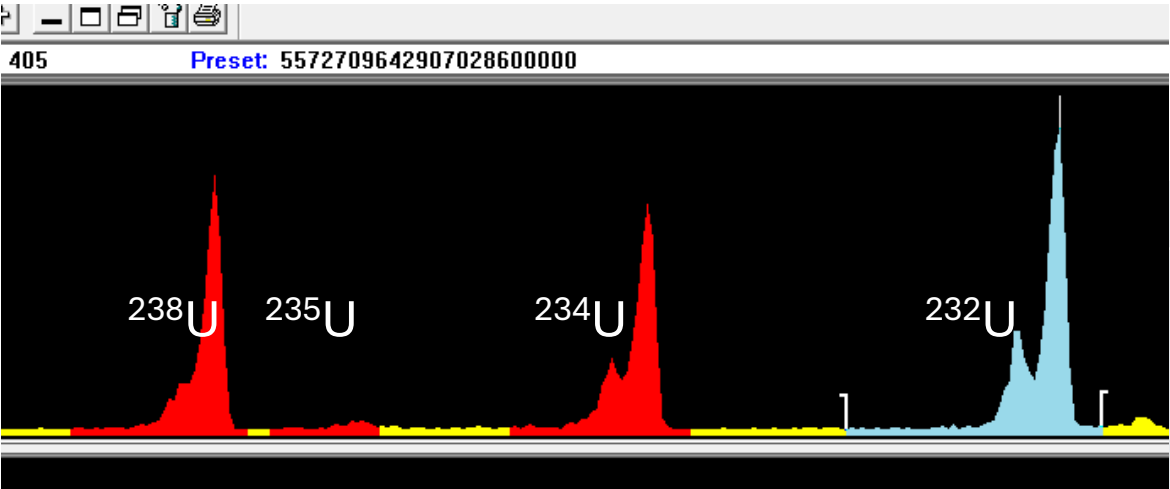
Visualización de espectros



5)Análisis de espectros



Uranio:



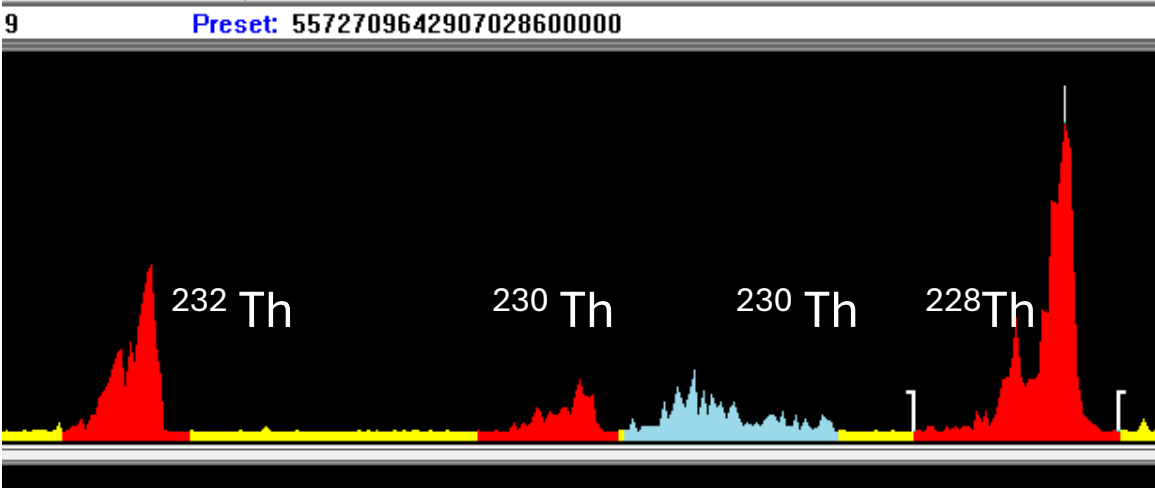
¿Cuánto trazador añadido?
Consultar en la literatura valores de U en matrices similares
...o si se hubiese medido la muestra ya por gamma, mirar ²³⁴Th, ²³⁴Pa,... o ²²⁶Ra (si la muestra no está perturbada y se pudiese asumir equilibrio secular entre el ²³⁸U y ²²⁶Ra).

Datos: DDEP /LNHB o NUDAT3

Isotopos de U

Radionucleido	E (keV)	P _{x,α} (%)
²³⁸ U T _{1/2} = 4,468·10 ⁹ a 3	4151 5	20,9 27
	4198 3	79,0 27
²³⁵ U T _{1/2} = 7,038·10 ⁸ a 5	4366,1 20	17 2
	4397,8 13	55 3
	4556 2	4,2 3
	4596,4 13	5,0 5
²³⁴ U T _{1/2} = 2,455·10 ⁵ a 6	4722,4 14	28,42 9
	4774,6 14	71,38 16
²³² U T _{1/2} = 68,9 a 4	5263,36 9 5320,12 14	31,55 23 68,15 23

5)Análisis de espectros Torio



Cuidado con el solape ²²⁹Th-²³⁰Th

Precaución si se quiere el ²²⁸Th, pues si se ha trazado con ²³²U...
Y además, una de las emisiones del ²²⁴Ra interfiere con el ²²⁸Th, y si realizamos la medida al menos 3 semanas después de la preparación de la fuente, el ²²⁸Th-²²⁴Ra estarán en equilibrio.

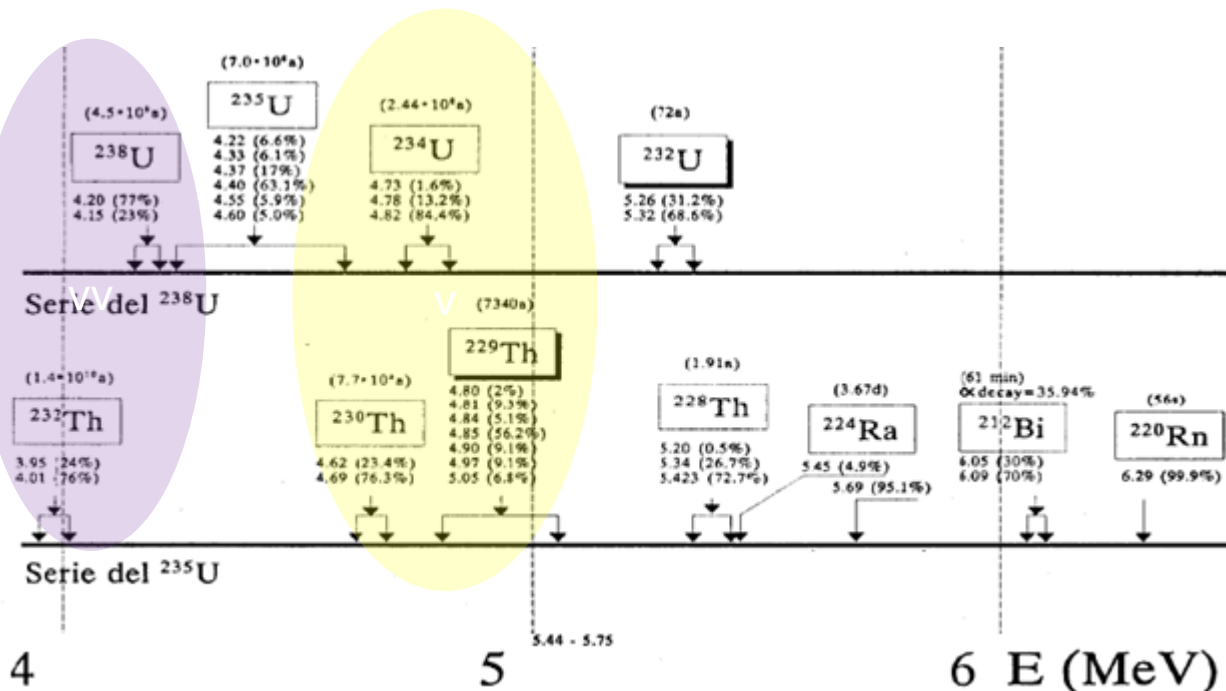
	Radionucleido	E (keV)	P _{x,α} (%)
Isotopos de Th	²³² Th T _{1/2} = 1,405·10 ¹⁰ a 6	3947,2 20	21,7 13
		4012,3 14	78,2 13
	²³⁰ Th T _{1/2} = 7,538·10 ⁴ a 30	4620,5 15	23,4 1
		4687,0 15	76,3 3
	²²⁹ Th T _{1/2} =7340 a 160	4814,6 12	9,30 8
		4845,3 12	56,2 2
		4901,0 12	10,20 8
		4967,5 12	5,97 6
		5053 2	6,6 1

5)Análisis de espectros

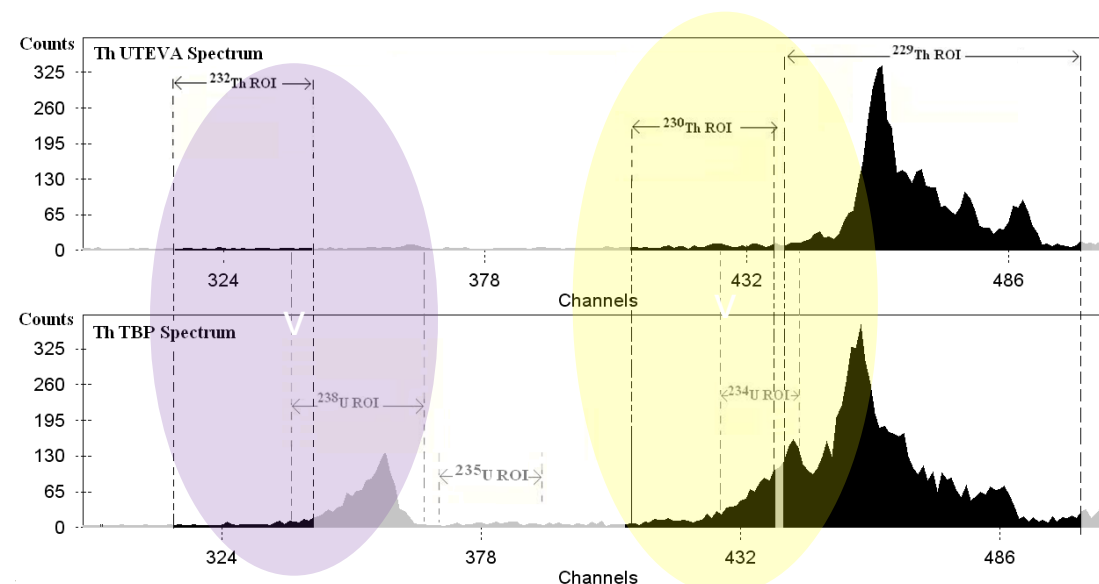
Torio, interferencias con U

Algo de U se suele quedar en la fracción de Th, de ahí que haya que “purificar” dicha fracción. Si no se realiza bien.

El ^{234}U cae entre el ^{230}Th y el trazador ^{229}Th . Pero el ^{238}U está separado del ^{232}Th , por lo tanto, mirando si hay ^{238}U en el espectro de Th se sabrá si también hay ^{234}U .

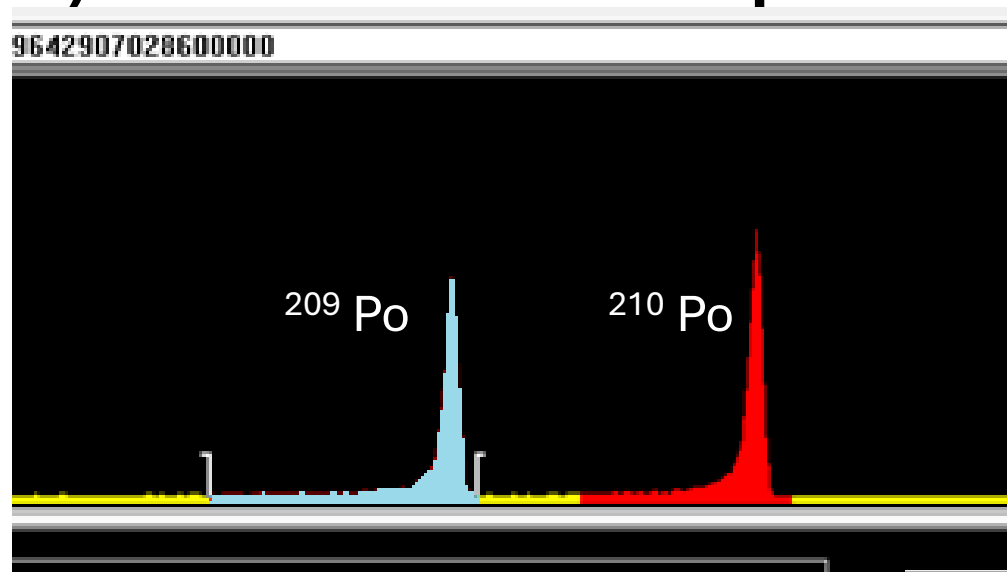


[J.P. Bolivar, Tesis doctoral, 1995]

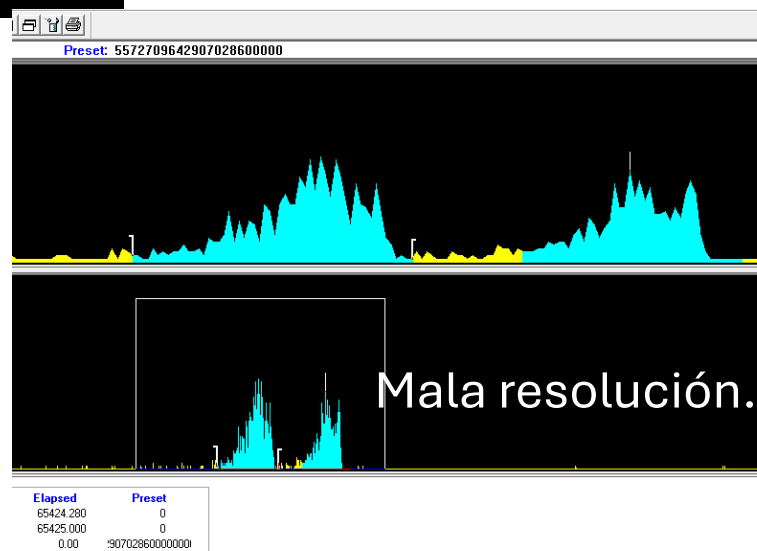
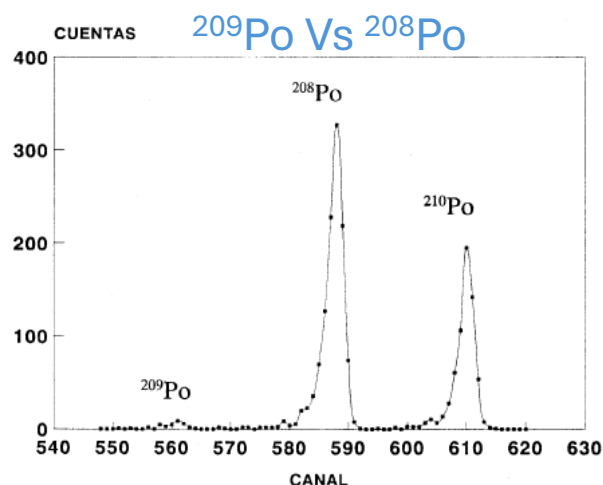


5)Análisis de espectros

Polonio

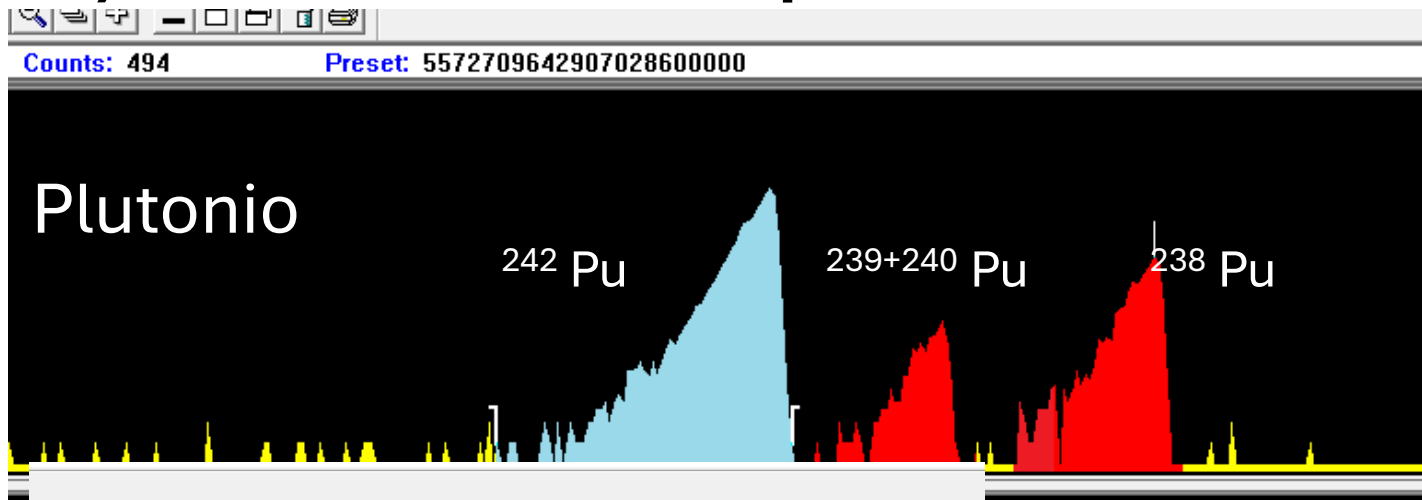


	Radionucleido	E (keV)	P _{x,α} (%)
Polonio	²⁰⁹ Po	4883 2	80
	T _{1/2} =115 a 13	4885 2	20
	²¹⁰ Po	5304,38 7	100
	T _{1/2} =138,376 d 2		

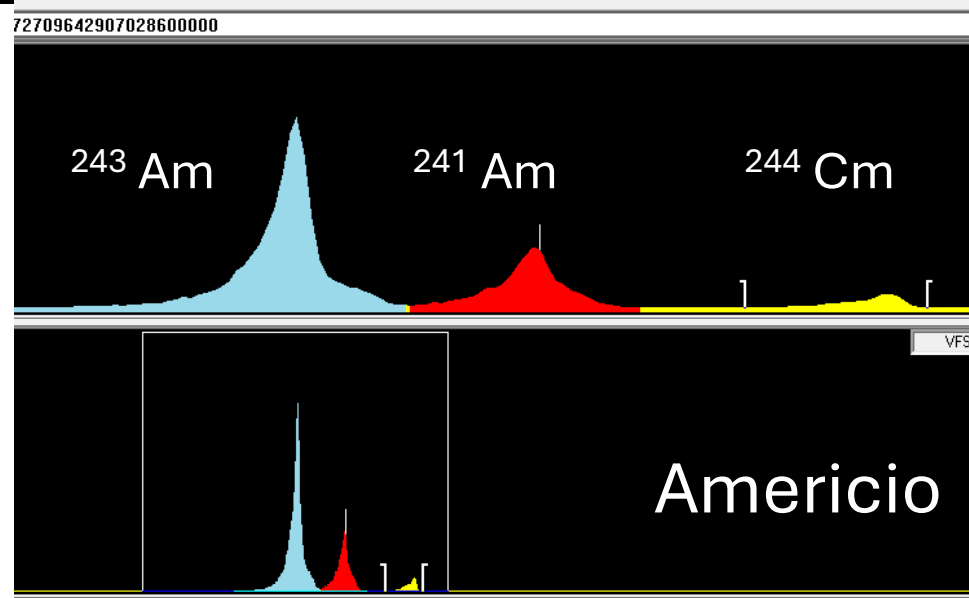


Cuidado con los **tiempos de medida**, si se quiere ²¹⁰Po hay que procesar la/las muestra/s en pocas semanas desde su recepción.

5)Análisis de espectros



Precaución con la contaminación cruzada en el laboratorio debido a emisores alfa naturales: uso de cristalería exclusiva,...



En general, las cámaras alfa deben estar dedicadas exclusivamente a cada elemento!



El Th, es especialmente "sucio".

Contenido

- 1) Introducción
- 2) Interacción α -materia
- 3) Tipos de Detectores
- 4) Radioquímica general
 - 4.1 Preconcentración
 - 4.2 Separación
 - 4.2.a)Uranio
 - 4.2.b) Torio
 - 4.2.c) Polonio
 - 4.2.d) Radio
 - 4.2.e) Plutonio
 - 4.2.f) Americio
 - 4.3 Preparación de fuentes
- 5) Análisis de Espectros
- 6) Cálculo de Concentración de actividad
- 7) Límites característicos, QA y QC
- 8) Reflexiones finales

6) Cálculo de concentración de actividad

Actividad, A (Bq) o

Concentración de actividad, C (Bq/unidad)

$$C_x = \frac{N_{x,\text{neto}}}{t_c \varepsilon_x P_{\alpha,x} R_q q f_{d,x}}$$

$N_{x,\text{neto}}$: cuentas netas del pico alfa “x”
 t_c : tiempo de recuento
 ε_x : eficiencia de detección
 $P_{\alpha,x}$: probabilidad de emisión alfa
 R_q : rendimiento químico
 q : masa, volumen o aire muestreado
 $f_{d,x}$: corrección temporal

Rendimiento químico

$$R_q = \frac{N_{T,\text{neto}}}{A_T t_c \varepsilon_T P_{\alpha,T} f_{d,T}}$$

A_T : Actividad añadida de trazador
 ε_T : eficiencia del trazador
 $P_{\alpha,T}$: probabilidad de emisión del trazador
 $f_{d,T}$: corrección temporal del trazador

Trazadores habituales

U: ^{232}U

Th: ^{229}Th

Pu: ^{242}Pu / ^{236}Pu / ^{244}Pu

Am: ^{243}Am

Po: ^{209}Po / ^{208}Po

Ra: ^{225}Ra

Dilución Isotópica: Como el radionucleido de interés (X) y el trazador (T) se miden simultáneamente (igual t_c) en la misma fuente y ocurre además que $\varepsilon_x \approx \varepsilon_T$, $P_{\alpha,x} \approx P_{\alpha,T} \approx 1$:

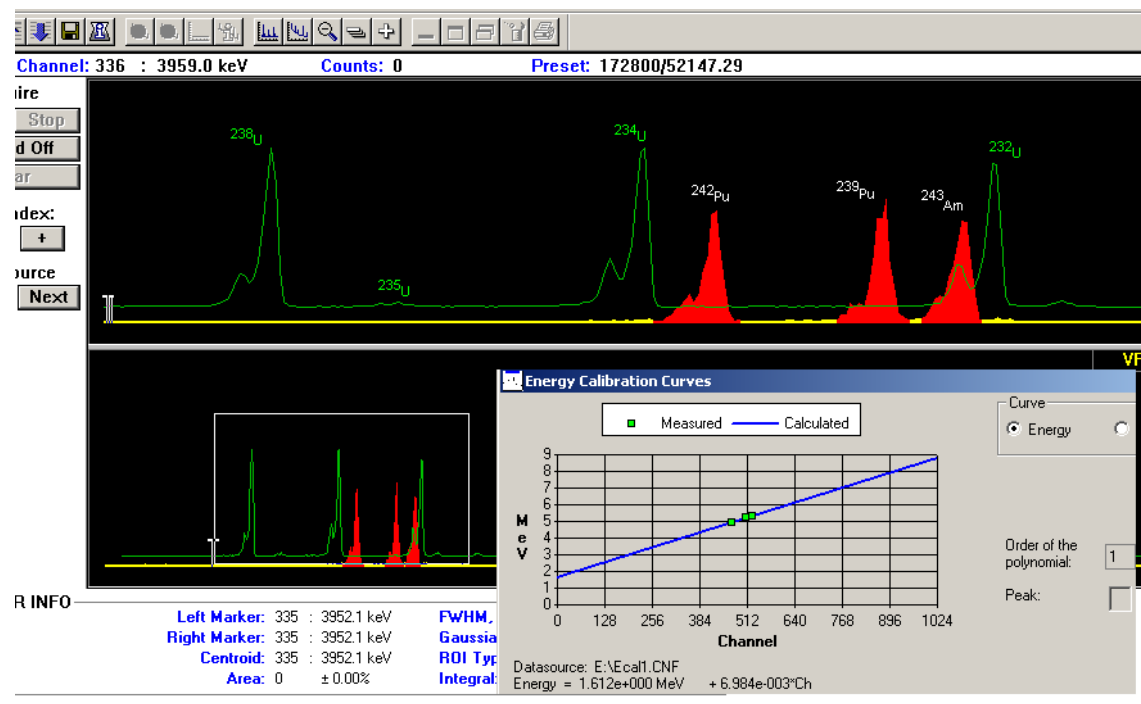
$$C_x = \frac{A_T}{q} \frac{N_{x,\text{neto}}}{N_{T,\text{neto}}} \frac{P_{\alpha,T}}{P_{\alpha,x}} \frac{f_{d,T}}{f_{d,x}}$$

6) Cálculo de concentración de actividad

Calibración en energía del espectro con fente conocida



Permite identificar los diferentes picos alfa encontrados, definir ROIs, controlar deriva de picos.

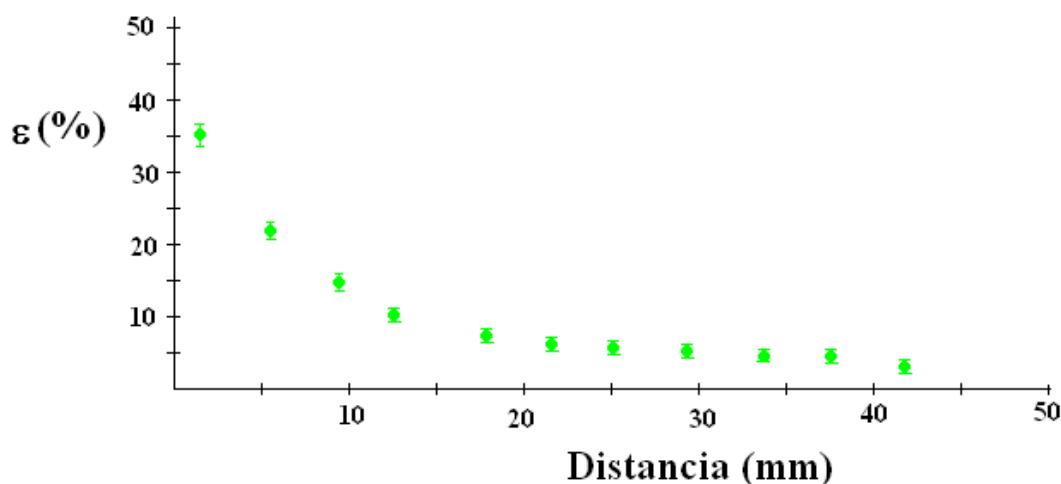


Un **ajuste lineal canal-energía** describe perfectamente la respuesta de los espectrómetros alfa [1]

Para espectros de U (como se aprecia en la Figura marcados en color verde), habría que extrapolar fuera de la zona de ajuste. Lo que se ha hecho ha sido **autocalibrar** la correspondiente cámara, tomando de partida la calibración inicial con Pu y Am.

6)Cálculo de concentración de actividad

Calibración en eficiencia (medida con fuente certificada):



- **Intrínseca del detector** ~ 100% y **será constante** en los rangos energéticos en los que nos movemos (3-8 MeV).
- **Geométricos**, aunque si las medidas se realizan siempre en las mismas condiciones, tendremos una influencia de este factor constante para cada detector.
- **Factores de autoabsorción en la muestra**, (relevancia de un buen proceso de electrodeposición / autodeposición o Microprecipitación).
- **Factor de absorción**; entre la muestra y el detector, controlable con el vacío suficiente en las cámaras de detección.

Cámara	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4A	4B
ε(%)	18,3±1,1	23,0±1,3	20,8±1,2	21,9±1,2	21,2±1,2	23,4±1,3	19,4±1,2	22,2±1,3

Cálculos del ángulo sólido sustentado entre plancheta-detector (del 25% para una distancia de 5.5 mm) demuestran que la eficiencia total es prácticamente debida al factor geométrico.

6) Cálculo de concentración de actividad

Cálculo de incertidumbres, $u(x_i)$, si se usa la dilución isotópica:

$$\left(\frac{u(C_x)}{C_x}\right)^2 = \underbrace{\left(\frac{u(A_T)}{A_T}\right)^2}_{\sim 1-5\%} + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \underbrace{\left(\frac{u(N_x)}{N_x}\right)^2}_{\sim 5\% (*)} + \underbrace{\left(\frac{u(N_T)}{N_T}\right)^2}_{\sim 5\% (*)} + \left(\frac{u(P_{\alpha,T})}{P_{\alpha,T}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{\alpha,x})}{P_{\alpha,x}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{d,T})}{f_{d,T}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{d,x})}{f_{d,x}}\right)^2$$

Contribuciones dominantes

$N_{x,neto}$: Poisson, fondo, ROI, deconvolución e interferencias | **$N_{T,neto}$** : estadística del trazador y ajuste de su pico
 A_T : certificado, dilución, pipeta/pesada y decaimiento | **ϵ** : geometría, patrón, ROI y autoabsorción
 q : masa/volumen, humedad y submuestreo | **f_d** : semivida, fecha de separación y recuento

(*) Muy dependientes del tiempo de medida, de lo activa que sea la muestra y la cantidad de trazador añadida.

Contenido

- 1) Introducción
- 2) Interacción α -materia
- 3) Tipos de Detectores
- 4) Radioquímica general
 - 4.1 Preconcentración
 - 4.2 Separación
 - 4.2.a) Uranio
 - 4.2.b) Torio
 - 4.2.c) Polonio
 - 4.2.d) Radio
 - 4.2.e) Plutonio
 - 4.2.f) Americio
 - 4.3 Preparación de fuentes
- 5) Análisis de Espectros
- 6) Cálculo de Concentración de actividad
- 7) Límites característicos, QA y QC
- 8) Reflexiones finales

7) Límites característicos, QA y QC

7.1 Límites característicos

¿La muestra supera el fondo? ➡ Límite crítico: N^*

El **límite crítico** es el valor mínimo de señal neta que debe superar una muestra para decidir que existe una detección estadísticamente significativa. Controla la probabilidad de **falso positivo**, α

$$N_{\text{neto}} = N_{\text{ROI}} - \frac{t_s}{t_b} N_b$$

{	N_{ROI}	Cuentas brutas integradas en la región de interés del pico.
	N_b	Cuentas del blanco o fondo en la misma región de interés.
	t_s	Tiempo de recuento de la muestra.
	t_b	Tiempo de recuento del blanco o fondo.

$$N^* = k_{1-\alpha} u_0(N_{\text{neto}}) = k_{1-\alpha} \sqrt{B \left(1 + \frac{t_s}{t_b}\right)}$$

{	N^*	Límite crítico, expresado en cuentas netas.
	$k_{1-\alpha}$	Cuantil normal asociado a la probabilidad $1 - \alpha$.
	α	Probabilidad de falso positivo. Para $\alpha = 0,05$ ➡ $k_{1-\alpha} = 1,645$
	$u_0(N_{\text{neto}})$	Incertidumbre estándar del neto bajo la hipótesis de ausencia de actividad.

El límite crítico (N^*) nos permite definir una **Actividad crítica (A^*)** en Bq

$$A^* = \frac{N^*}{t_s \varepsilon P_\alpha R_q f_d} \quad \rightarrow$$

Criterio de decisión

Si $A_{\text{medida}} > A^* \rightarrow$ detectado
Si $A_{\text{medida}} \leq A^* \rightarrow$ no detectado bajo las condiciones de medida

7) Límites característicos, QA y QC

7.1 Límites característicos

¿Qué actividad mínima puede detectar el método con alta probabilidad?

➔ Límite de detección: N_D

El **límite de detección** es la actividad verdadera mínima que, si estuviera presente, tendría una probabilidad $1-\beta$ de producir una señal superior al límite crítico. Controla la probabilidad de **falso negativo**, β

$$N_D = N^* + k_{1-\beta} u(N_D)$$

$\alpha = \beta = 0,05$
 $t_s = t_b$

➔

$\approx 2 \cdot 2,33\sqrt{B} + 2,71$

N_D Límite de detección expresado en cuentas netas.
 $k_{1-\beta}$ Cuantil normal asociado a la probabilidad $1-\beta$.
 β Probabilidad de falso negativo. para $\beta = 0,05$ $k_{1-\beta} = 1.645$
 $u(N_D)$ Incertidumbre estándar evaluada en el propio límite de detección.

La actividad asociada al límite de detección es la **actividad mínima detectable**, AMD, en Bq:

$$AMD = \frac{N_D}{t \in P_\alpha R_q f_d}$$



$$AMD(Bq) = \frac{2.71 + 4.65\sqrt{B}}{t \in P_\alpha R_q f_d}$$

La AMD describe el método; no debe usarse para decidir si una muestra “ha dado positivo”.

Mejorar AMD:

- $B \downarrow$ menor fondo
- $t_s \uparrow$ más tiempo
- $\epsilon \uparrow$ mejor geometría
- $R_q \uparrow$ Mejor química
- $q \uparrow$ más muestra (Si damos Bq/unidad)

7) Límites característicos, QA y QC

7.1 Límites característicos

¿Qué actividad puede cuantificarse con una precisión relativa objetivo? $\rightarrow N_Q$

El límite de determinación o límite de cuantificación es la actividad mínima que puede cuantificarse con una incertidumbre relativa prefijada.

El criterio general en actividad es:

$$\frac{u(A_Q)}{A_Q} \leq r \quad \left\{ \begin{array}{ll} A_Q & \text{Actividad mínima cuantificable.} \\ u(A_Q) & \text{Incertidumbre estándar de } A_Q. \\ r & \text{Incertidumbre relativa máxima aceptada.} \end{array} \right.$$

El número de cuentas netas necesario (N_Q) para cuantificar con incertidumbre relativa r puede estimarse como:

$$N_Q = \frac{1 + \sqrt{1 + 4r^2 u_0^2}}{2r^2} \quad \left\{ \begin{array}{ll} N_Q & \text{Cuentas netas necesarias para cuantificación.} \\ u_0 & \text{Incertidumbre estándar asociada al fondo o señal nula.} \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} \text{Si fondo es} \\ \text{despreciable y} \\ r = 0,10, \\ N_Q \approx 100 \text{ cuentas} \end{array} \right\}$$

Nos permite definir una Actividad cuantificable $A_Q(\text{Bq})$ $\rightarrow$

$$A_Q = \frac{N_Q}{t \varepsilon P_\alpha R_q f_d}$$

7) Límites característicos, QA y QC

7.1 Límites característicos: ejemplo de cálculo

1. Datos de partida

Fondo medido, N_B **25 cuentas**

Tiempo fondo, t_b **86 400 s**

Muestra bruta, N_{ROI} **60 cuentas**

Tiempo muestra, t_s **86 400 s**

Eficiencia, ε **0,25**

Rend. químico, R_q **0,80**

Cobertura **$k = 1,645$ (95%)**

Factor de conversión:

$$\varepsilon \cdot R_q \cdot t_s = 0,25 \cdot 0,80 \cdot 86\,400 = 17\,280 \text{ s}$$

2. Cálculo

Cuentas netas de la muestra $N_{\text{neto}} = N_{ROI} - N_B = 60 - 25 = 35 \text{ cuentas}$

Límite crítico $N^* = k \cdot \sqrt{(2N_B)} = 1,645 \cdot \sqrt{50} = 11,6 \text{ cuentas}$

Actividad crítica $A^* = N^* / (\varepsilon \cdot R \cdot t_s) = 11,6 / 17\,280 = 0,673 \text{ mBq}$

Actividad medida $A_{\text{med}} = N_{\text{neto}} / (\varepsilon \cdot R \cdot t_s) = 35 / 17\,280 = 2,03 \text{ mBq}$

Límite de detección $N_D = N^* + k \cdot \sqrt{(N_D + 2N_B)} = 26,0 \text{ cuentas}$

Actividad mínima detectable $AMD = N_D / (\varepsilon \cdot R \cdot t_s) = 26,0 / 17\,280 = 1,50 \text{ mBq}$

3. Resultados

Límite crítico, N^* **11,6 cuentas**

Actividad crítica, A^* **0,673 mBq**

Actividad medida, A_{med} **2,03 mBq**

Límite detección, N_D **26,0 cuentas**

AMD **1,50 mBq**

$A_{\text{med}} > A^*$

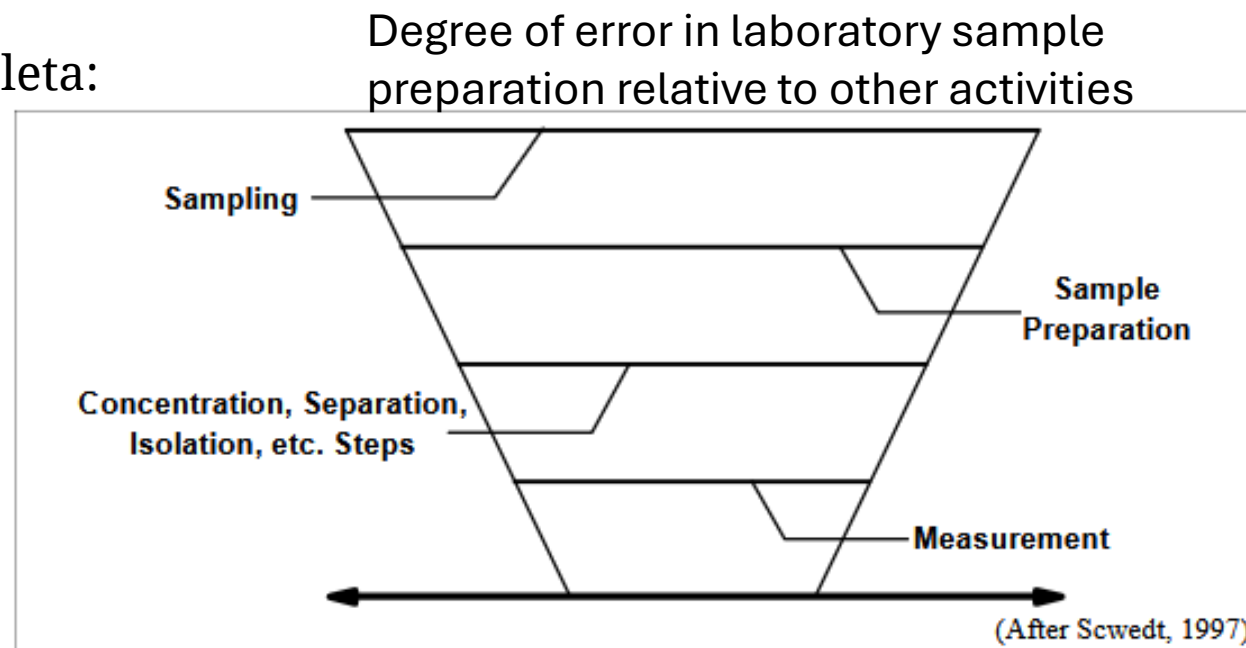
A_{med} es estadísticamente detectable.

7) Límites característicos, QA y QC

7.2 Control de calidad

El sistema de calidad depende de una cadena completa:

- Muestreo
- Pretratamiento (+ adición de trazador)
- Separación radioquímica
- Preparación de fuente
- Recuento (+ análisis espectral)
- Cálculo de actividad
- Cálculos de incertidumbre
- Evaluación de límites característicos.



Aseguramiento de la calidad (QA)

Sistema documentado para demostrar competencia técnica, trazabilidad y validez continua de resultados.

Control de calidad (QC)

Verificaciones operativas lote a lote para aceptar o rechazar datos concretos.

7) Límites característicos, QA y QC

7.2 Control de calidad

Elementos principales de QA en espectrometría alfa

- Validación y verificación del método

Parámetro	Aplicación en espectrometría alfa
Selectividad	Separación del radionucleido frente a interferentes alfa.
Rango de trabajo	Actividades compatibles con detector, ROI y trazadores.
Límite de detección	Calculado según ISO 11929 / IAEA AQ-48.
Repetibilidad	Repetición de preparación y medida.
Reproducibilidad interna	Diferentes operadores, días, detectores o lotes.
Recuperación	Rendimiento químico mediante trazador o spike.
Robustez	Efecto de pH, acidez, masa de matriz, tiempo de deposición, etc.
Incertidumbre	Modelo completo desde muestra hasta conteo.

- Trazabilidad metrológica
- Estimación de incertidumbre
- Gestión documental

7) Límites característicos, QA y QC

7.2 Control de calidad

Elementos principales de QC en espectrometría alfa (I)

- **Blancos (de reactivos y de método)**
- **Trazadores isotópicos y rendimiento químico**
- **Duplicados**

De recuento, de fuente, de preparación o de campo

- **Diferencia normalizada**

comparar duplicados o resultados frente a valores certificados considerando las incertidumbres expandidas

- **Muestras fortificadas o spikes**

Evalúan la recuperación en matriz real identificando sesgos por matriz, digestión incompleta o separación insuficiente

- **Materiales de referencia certificados**

- **Control de fondo**

Un aumento puede indicar contaminación de cámara, contaminación por radón/progenie, problemas electrónicos, ROI demasiado amplia o degradación del detector.

- **Control de resolución y forma de pico**

Una degradación de la resolución puede deberse a fuente gruesa, mala electrodeposición, microprecipitado excesivo, presión insuficiente, contaminación o deterioro del detector

- **Calibración de energía y eficiencia**
- **QC del análisis espectral**
- **Cartas de control**

7) Límites característicos, QA y QC

7.2 Control de calidad

Elementos principales de QC en espectrometría alfa (II)

- **QC por etapa del proceso analítico**
- **Criterios QC específicos para espectrometría α**
- **Ensayos de aptitud e intercomparaciones**
- **Validación del software y tratamiento de datos**
- **Informe de resultados**

Debería incluir:

radionucleido, actividad o concentración de actividad, incertidumbre, fecha de referencia, trazador usado, rendimiento químico, método de separación, preparación de fuente, tiempo de recuento, límite de detección o MDA/MDC, umbral de decisión si procede, masa o volumen analizado, indicación de no detección, desviaciones del método y criterios de aceptación QC.

- **revisión técnica**

Debe comprobar la coherencia entre espectro, rendimiento, blanco, fondo, MDA, incertidumbre y resultado informado.

7) Límites de detección, QA y QC

Documentos normativos y guías de referencia (I)

ISO/IEC 17025:2017:

Define las exigencias generales que deben cumplirse: competencia técnica, validación/verificación de métodos, trazabilidad metrológica, aseguramiento de la validez de los resultados, control de equipos, gestión de datos, revisión de informes, gestión de no conformidades y mejora continua

ISO 11929 e IAEA/AQ/48: límites característicos

Aunque no es una guía de QC en sentido operativo, es fundamental para el aseguramiento metrológico de resultados próximos al fondo

ISO 23548: medición de radionucleidos alfa (y su adopción europea EN ISO 23548:2025)

Específico de espectrometría alfa porque cubre el proceso completo:

muestra -> separación radioquímica -> fuente alfa -> medida por espectrometría alfa

ISO 13528 proporciona métodos estadísticos para ensayos de aptitud por comparación interlaboratorios

ISO 17034 establece los requisitos de competencia para productores de materiales de referencia

ISO 21748 permite usar estimaciones de repetibilidad, reproducibilidad y veracidad en la evaluación de incertidumbre

7) Límites de detección, QA y QC

Documentos normativos y guías de referencia (II)

MARLAP

capítulo 16, sobre adquisición y reducción de datos en instrumentación de conteo nuclear, y el capítulo 20, sobre capacidades de detección y cuantificación

Guías IAEA Analytical Quality:

- IAEA/AQ/11 para Pu y ^{241}Am en suelos y sedimentos,
- IAEA/AQ/12 para ^{210}Po en aguas
- IAEA/AQ/19 para isótopos de radio
- IAEA/AQ/34 para fosfoyeso
- IAEA/AQ/37 para la determinación secuencial de ^{90}Sr , ^{241}Am y Pu

IAEA-TECDOC-1104: software de análisis alfa

Intercomparación de paquetes de software de espectrometría alfa. Es relevante para el QC del análisis espectral, ya que diferentes paquetes pueden producir resultados distintos cuando hay picos solapados, colas de baja energía, fondos complejos o interferencias

Contenido

- 1) Introducción
- 2) Interacción α -materia
- 3) Tipos de Detectores
- 4) Radioquímica general
 - 4.1 Preconcentración
 - 4.2 Separación
 - 4.2.a)Uranio
 - 4.2.b) Torio
 - 4.2.c) Polonio
 - 4.2.d) Radio
 - 4.2.e) Plutonio
 - 4.2.f) Americio
 - 4.3 Preparación de fuentes
- 5) Análisis de Espectros
- 6) Cálculo de Concentración de actividad
- 7) Límites característicos, QA y QC
- 8) Reflexiones finales

8) Reflexiones finales (I)



- La espectrometría alfa es una técnica que nos permite identificar los cabezas de serie de las series naturales (además de algunos descendientes).
- Con **límites de detección inferiores** en varios órdenes de magnitud a otras técnicas como la espectrometría gamma. Esto la hace especialmente útil en medidas medioambientales.
- Antes de iniciar cualquier protocolo radioquímico, hay que tener claro **qué se quiere medir** en la matriz en cuestión. Por ejemplo: digestión total/parcial, análisis de aguas total o fracción disuelta, etc...
- El “**efecto matriz**” es esencial y debe ser “estudiado” antes de iniciar por primera vez una nueva matriz. “Matrices acuosas” o “cenizas vegetales” pueden diferir mucho en su composición y requerir etapas de preconcentración totalmente diferentes.

8) Reflexiones finales (II)

Especial atención a:

- 1º) los procesos de digestión de muestras
- 2º) la separación/purificación de elementos
- 3º) la preparación de fuentes α

Esto implica que la "radioquímica" no sea sólo seguir una receta. NO ES FÁCIL, incluso cuando se tiene experiencia, pueden aparecer "sorpresas".

A veces, puede ser interesante acudir a otras técnicas isotópicas, por ej: ICP-MS para algunos isótopos de semivida muy larga (^{238}U , ^{232}Th ,...)

8) Reflexiones finales (III)

Ejemplo de “sorpresa”: Muestra altamente inhomogénea procedente de la industria del petróleo y derivados.

Se pide ^{210}Po  No se puede calcinar



Muestra	Alícuota	A (Bq/g) k=1	Rq Po (%)	AMD (Bq/g)
Black 1 (Digest inorg)	1	154 ±6	64	2.1
	2	167 ±15	62	11.7
Black2 (Digest. orgán)	1	87±6	68	27.7
	2	95±10	58	39.9
White	1	1.42± 0.06	96%	0.04
	2	1.59± 0.07	66%	0.03

Cuestiones finales

- I.a) ¿Tenemos el suficiente número de personal con experiencia en radioquímica en nuestro país?
- I.b) ¿Se considera necesaria una “inversión” para no perder las competencias adquiridas de cara a un relevo profesional?
- II) ¿alguien más está teniendo problemas con los PIPS en los últimos años?

¡Muchas gracias por vuestra atención y paciencia!

Referencias adicionales

Diapositiva 29

- Bünger T. Procedure for determining uranium isotopes in wastewater by alpha spectrometry. H- α -SPEKT-AWASS-01. Bonn: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit; 1992.
- Lee MH, Choi GS, Cho YH. Radiochemical analysis of uranium isotopes in soil and sediment samples with extraction chromatography. *Talanta*. 2001;54:181-187.
- Pashalidis I, Tsertos H. Radiometric determination of uranium in natural waters after enrichment and separation by cation-exchange and liquid-liquid extraction. *J Radioanal Nucl Chem*. 2004;260:439-442.
- Warwick PE, Croudace IW, Howard AG. An optimised and robust method for the determination of uranium and plutonium isotopes in environmental samples. *Appl Radiat Isot*. 1999;50:529-537.
- United States Environmental Protection Agency. *Rapid Radiochemical Method for Isotopic Uranium in Drinking Water*. EPA 402-R-10-001E. Washington, DC: US EPA; 2011.
- United States Environmental Protection Agency. *Rapid Radiochemical Method for Isotopic Uranium in Building Materials for Environmental Remediation Following Radiological Incidents*. EPA 402-R-14-005. Washington, DC: US EPA; 2014.
- United States Environmental Protection Agency. *Rapid Radiochemical Methods for Selected Radionuclides in Water for Environmental Restoration Following Homeland Security Events*. EPA 402-R-10-001. Washington, DC: US EPA; 2010.
- Eichrom Technologies. *Uranium in Soil, 2 Gram Sample*. Method ACS07, Rev. 1.6. Lisle, IL: Eichrom Technologies; 2014.
- Eichrom Technologies. *Uranium in Soil, 2 Gram Sample, Vacuum Box System*. Method ACS07VBS, Rev. 1.6. Lisle, IL: Eichrom Technologies; 2014.
- Casacuberta N, Masqué P, Garcia-Orellana J, Garcia-Tenorio R, Buesseler KO. Determination of U and Th alpha-emitters in NORM samples through extraction chromatography and alpha spectrometry. *Appl Radiat Isot*. 2012;70:568-573.
- López-Lora M, Chamizo E, Villa-Alfageme M, Hurtado-Bermúdez S, Casacuberta N, García-León M. Isolation of (²³⁶)U and (^{239,240})Pu from seawater samples and its determination by accelerator mass spectrometry. *arXiv*. 2025;2501.10123.
- López-Lora M, Levy I, Chamizo E. Simple and fast method for the analysis of (²³⁶)U, (²³⁷)Np, (²³⁹)Pu and (²⁴⁰)Pu from seawater samples by accelerator mass spectrometry. *arXiv*. 2025;2501.09723.
- Triskem International. *Extraction Chromatography: Technical Documentation for Resins*. Bruz: Triskem International; 2023.
- Horwitz EP, Dietz ML, Chiarizia R, Diamond H, Maxwell SL, Nelson MR. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger. *Anal Chim Acta*. 1995;310:63-78.
- Manickam E, Sdraulig S, Wanke C, Tinker RA. Method design and validation for the determination of uranium levels in human urine using high-resolution alpha spectrometry. *J Environ Radioact*. 2008;99:491-501.

Diapositiva 30

- Alam MF, et al. Selective separation of radionuclides from environmental samples by extraction chromatography: a review. *Microchem J.* 2022;181:107701.
- Lozano JC, et al. Evaluation of radiochemical methods for thorium-isotopes determination in environmental and industrial samples by alpha spectrometry. Sevilla: Universidad de Sevilla; 2025.
- International Organization for Standardization. *Thorium-232 — Part 1: Test method using alpha spectrometry.* Geneva: ISO.
- Jia G, Jia J, Torri G. Determination of thorium isotopes in mineral and environmental water and soil samples by alpha-spectrometry and the fate of thorium in water. *Appl Radiat Isot.* 2008;66:1478-1487.
- Zou Y, et al. Thorium determination in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry: challenges, preconcentration and applications. *J Mass Spectrom Adv Clin Lab.* 2025.
- Galindo C, Mougin L, Nourreddine A. An improved radiochemical separation of uranium and thorium in environmental samples involving peroxide fusion. *Appl Radiat Isot.* 2007;65:9-16.
- Bünger T. Procedure for determining thorium isotopes in wastewater by alpha spectrometry. H- α -SPEKT-AWASS-05. Bonn: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit; 1993.
- Casacuberta N, Masqué P, Garcia-Orellana J, Garcia-Tenorio R, Buesseler KO. Determination of U and Th alpha-emitters in NORM samples through extraction chromatography and alpha spectrometry. *Appl Radiat Isot.* 2012;70:568-573.
- Vasile M, et al. On the sequential separation and quantification of (237)Np, (241)Am, Th, Pu and U isotopes in environmental and urine samples. *Appl Radiat Isot.* 2018;134:78-86.
- Oliveira JM, et al. Sequential extraction procedure for determination of uranium, thorium, radium, lead and polonium radionuclides by alpha spectrometry in environmental samples. *Czech J Phys.* 2006;56:D545-D555.
- International Atomic Energy Agency. *A Procedure for the Sequential Determination of Radionuclides in Phosphogypsum: Liquid Scintillation Counting and Alpha Spectrometry for (210)Po, (210)Pb, (226)Ra, Th and U Radioisotopes.* IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 34. Vienna: IAEA; 2014.