



**CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES
AVANZADOS, S.C. POSGRADO**

**Sistema Lab On Valve para la separación y pre-
concentración automática de estroncio total y
radiactivo en muestras de agua**

TESIS

Que como requisito para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL

Presenta:

Rogelio Rodríguez Maese

Directores de Tesis:

Dra. Luz Olivia Leal Quezada

Dra. Laura Ferrer Trovato

Dr. Víctor Cerdà Martín

Chihuahua, Chihuahua. Enero 2012

A mis padres Deyda y Jesús

A mis hermanos Hayline, Verónica y Ricardo

Agradecimiento

Quiero agradecer con todo el corazón, a todos aquellos que han confiado en mi razón.

A mis amigos y maestros de España, a los cuales ofrezco mi especial admiración por su sencillez y humildad que nunca dieron por abandonado a su servidor en los momentos del alimento y de la diversión.

A mis maestros de México, que con actitud inquebrantable hacia la investigación permitieron provisionarme de las herramientas de la ciencia, para con ellas hacer del conocimiento mi principal motivación.

A mis padres y hermanos por forjarme una actitud positiva y emprendedora hacia la vida y darme las armas suficientes para defenderme ante la sociedad, con una personalidad integra y humilde.

Y agradezco principalmente, a la fuente de la verdad, de la sabiduría y de la ciencia que es Dios nuestro Señor, por permitirme coincidir en mi vida con grandes personas que como ángeles han iluminado y siguen dando sentido a mi existencia.

INDICE

INDICE DE FIGURAS	iii
INDICE DE TABLAS	iv
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	3
1.1. El estroncio	5
1.2. Características químicas del estroncio	6
1.2.1. Estroncio estable	6
1.2.2. Estroncio radiactivo	7
1.3. Presencia del estroncio en el medio ambiente	8
1.3.1. Distribución ambiental del estroncio estable	8
1.3.2. Fuentes de radioestroncio	9
1.4. Usos y aplicaciones del estroncio	10
1.4.1. Estroncio estable	10
1.4.2. Estroncio radiactivo	11
1.5. Efectos del estroncio sobre la salud	12
1.5.1. Estroncio estable	12
1.5.2. Estroncio radiactivo	13
1.6. Normatividad	14
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA ANALÍTICA	19
2.1. Técnicas de detección de estroncio total	21
2.1.1. Técnica de espectrometría atómica utilizada: ICP-OES	22
2.2. Técnicas de detección de radio-estroncio	25
2.2.1. Contador proporcional de bajo fondo	27
2.3. Técnicas de análisis en flujo	28
2.3.1. Lab on valve – LOV	30
2.4. Técnicas de pre-concentración y separación	32
2.4.1. Extracción en fase sólida (SPE)	32
CAPÍTULO 3 OBJETIVOS	37
3.1. Objetivo general	39
3.1.1. Objetivos específicos	39

CAPÍTULO 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
4.1. Reactivos	43
4.2. Muestras	43
4.3. Software y configuración del sistema	44
4.3.1 Preparación y ejecución del método analítico	46
4.4. Sistema de detección	47
4.4.1. ICP-OES.....	47
4.4.2. Contador proporcional de bajo fondo	48
4.5. Sistema de flujo	49
4.6. Procedimiento	52
4.7. Diseño de experimentos.....	60
4.8. Cálculos para radioestronecio	63
CAPÍTULO 5 RESULTADOS	67
5.1. Diseño del sistema de flujo	69
5.2. Optimización	69
5.3. Parámetros analíticos	77
5.3.1. Factor de preconcentración	77
5.3.2. Rango lineal de trabajo	78
5.3.3. Límite de detección para la determinación de Sr total.....	79
5.3.4. Rango de concentración de la muestra.....	80
5.3.5. Repetibilidad y reproducibilidad	81
5.3.6. Durabilidad de la resina	83
5.3.7. Actividad mínima detectable para la determinación de ⁹⁰ Sr	84
5.4. Estudio de interferencias.....	85
5.5. Validación del método y aplicación a muestras de interés ambiental	88
5.6. Comparación con trabajos previos basados en análisis en flujo.....	91
5.6.1. Análisis económico del método propuesto	92
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	95
GLOSARIO	99
BIBLIOGRAFÍA	115
ANEXOS	129

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación del estroncio en la tabla periódica.....	5
Figura 2. Producción mundial de minerales de estroncio (2009).....	9
Figura 3. Diagrama de un espectrómetro de emisión atómica.....	24
Figura 4. Funcionamiento de un detector gaseoso.....	26
Figura 5. Geometría de un contador proporcional de bajo fondo	28
Figura 6. Pieza que conforma el LOV del sistema desarrollado.	30
Figura 7. Esquema del proceso de pre-concentración y separación en la SPE	33
Figura 8. Sr-[Bis-t-Butil-cis-diciclohexano-18-Crown-6 (C ₂₈ O ₆ H ₅₃)]	34
Figura 9. Menú del Hardware: configuración de los instrumentos.....	45
Figura 10. Ventana típica de trabajo en AUTOANALYSIS	46
Figura 11. Imagen del ICP-OES.....	48
Figura 12. Vista del detector Contador Proporcional de Bajo Fondo	48
Figura 13. Sistema LOV propuesto.....	50
Figura 14. Esquema de la unidad LOV	50
Figura 15. Imagen del pre-filtro obstruyendo el paso de la resina.	51
Figura 16. Válvulas solenoides de multiconmutación externa.....	52
Figura 17. Ilustración del procedimiento analítico del sistema LOV	56
Figura 18. Gráfico de Pareto	72
Figura 19. Distribución normal de los residuos.....	75
Figura 20. Máximo óptimo alcanzado por los factores	76
Figura 21. Curva de calibrado másica.....	79

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades y características del estroncio como elemento.....	6
Tabla 2. Niveles permisibles de estroncio estable y ^{90}Sr en agua potable.	15
Tabla 3. Parámetros de operación del Óptima 5300DV ICP-OES	47
Tabla 4. Procedimiento para la separación y pre-concentración de Sr.	55
Tabla 5. Factores a optimizar	62
Tabla 6. Orden de la corrida experimental	70
Tabla 7. P-value de los efectos de los factores.....	71
Tabla 8. Análisis de varianza	72
Tabla 9. Rango de valores de superficie de respuesta	73
Tabla 10. Orden y respuesta de los experimentos	74
Tabla 11. Valores óptimos de operación.....	76
Tabla 12. Concentraciones y sus respectivas intensidades	78
Tabla 13. Cálculo del desvío estándar para 10 blancos.....	80
Tabla 14. Cálculo de Repetibilidad	82
Tabla 15. Cálculo de Reproducibilidad	83
Tabla 16. Resumen parámetros analíticos.....	85
Tabla 17. Analisis de muestras de agua por ICP-OES (estroncio total)	89
Tabla 18. Análisis de muestras de agua por un CPBF (^{90}Sr)	90
Tabla 19. Comparación con trabajos previos basados en análisis en flujo.....	92
Tabla 20. Comparación de costos..	93

RESUMEN

En este proyecto de investigación se presenta un nuevo sistema de flujo basado en la técnica Lab on Valve (LOV), el cual ha sido desarrollado para la determinación de estroncio en muestras ambientales. Gracias a la incorporación de una resina de extracción en fase sólida, se ha conseguido la automatización de los procesos de separación y pre-concentración del estroncio en un tiempo de 11 min, lo que representa una gran ventaja comparado con los análisis manuales rutinarios. Según el detector utilizado, ICP-OES o contador proporcional de bajo fondo, se pueden determinar Sr total y ^{90}Sr , respectivamente.

El límite de detección y la actividad mínima detectable, tanto para la determinación de estroncio total como estroncio radiactivo, fueron de 1.78 ng y 0.006 Bq, respectivamente; mientras que la precisión de la metodología propuesta fue de 1.2% (n=10) con una frecuencia de análisis de 3 a 5 inyecciones por hora, dependiendo del volumen de muestra utilizado. Gracias a la posibilidad de variar los volúmenes, es posible analizar muestras que contengan entre 0.2 y 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de concentración de estroncio. El método ha sido aplicado con éxito en diferentes muestras de agua de interés ambiental, obteniéndose recuperaciones superiores al 90%.

Entre las ventajas del método propuesto pueden destacarse la mínima manipulación de la muestra, la drástica reducción de los volúmenes de fluidos (muestra y de reactivos), y la gran repetibilidad de los análisis, además de lograr una disminución significativa del tiempo y del costo por cada uno de éstos.

ABSTRACT

This research project presents a new flow system based on Lab On Valve technique (LOV), which has been developed for the determination of strontium in environmental samples. With the addition of a resin solid phase extraction, we have managed to automate the processes of separation and pre-concentration of strontium in 11 min, which represents a great advantage compared to routine manual analysis. According to the used detector, ICP-OES or low background proportional counter, it is possible to determine total Sr and ^{90}Sr , respectively.

The detection limit and minimum detectable activity, both for determination of total strontium and radioactive strontium, were 1.78 ng and 0.006 Bq, respectively, while the precision of the proposed methodology was 1.2% ($n = 10$) with a sample throughput of 3 to 5 injections per hour, depending on the sample volume to be pre-concentrated. With the possibility to vary the sample analysis volume, it is possible to analyze samples containing between 0.2 and 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$ of strontium. The method has been applied successfully in different water samples of environmental interest, yielding recoveries better than 90%.

Among the advantages of the proposed method should be highlighted the minimal sample handling, the drastic reduction in the volume of sample and reagents, and the high repeatability of the analysis, in addition to a significant decrease of time and cost per analysis.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En el siguiente capítulo se presenta al lector el estroncio como elemento, su presencia en el medio ambiente, su distribución, fuentes de producción, así como también la problemática asociada como contaminante ambiental y por lo tanto su repercusión en los seres vivos. Además se hace una revisión de los lineamientos tanto internacionales como locales, con el objeto de tener conocimiento de las medidas tomadas por los organismos encargados de reglamentar y salvaguardar la salud de la población.

1.1. El estroncio

El estroncio (Sr), es un elemento de número atómico 38 y peso atómico 87 (figura 1). Se encuentra ubicado en el periodo 5 y pertenece al grupo 2A de los elementos alcalino térreos. Este elemento fue descubierto en 1790 por Adair Crawford en las minas de plomo de Strontian, Escocia, de donde procede su nombre. Se caracteriza por ser un elemento natural presente comúnmente en el ambiente en dos estados de oxidación: 0 y +2. Bajo condiciones ambientales normales, solamente el estado +2 es estable e industrialmente importante. En la tabla 1 se muestran las características o propiedades, las cuales permiten ubicarlo e identificarlo de los demás elementos de la tabla periódica (Strontium, Advameg, 2010).

22.990 potassium 19 K	24.305 calcium 20 Ca		scandium 21 Sc	titanium 22 Ti	vanadium 23 V
39.098 rubidium 37 Rb	87.62 Strontium 38 Sr		44.956 yttrium 39 Y	47.867 zirconium 40 Zr	50.942 niobium 41 Nb
85.468 caesium 55 Cs	137.33 barium 56 Ba	89-102 lanthanides * -70	88.906 lutetium 71 Lu	91.224 hafnium 72 Hf	92.906 tantalum 73 Ta
132.91 francium 87	137.33 radium 88		174.97 lawrencium 103	178.49 rutherfordium 104	180.9 dubnium 105

Figura 1. Ubicación del estroncio en la tabla periódica.

Tabla 1. Propiedades y características del estroncio como elemento

CARACTERÍSTICAS GENERALES	
Nombre: Estroncio	Símbolo: Sr
Número atómico: 38	Masa atómica (uma): 87,62
Período: 5	Grupo: IIA (alcalino-térreos)
Bloque: s (representativo)	Valencias: +2
PROPIEDADES PERIÓDICAS	
Configuración electrónica: [Kr] 5s ²	Radio atómico (Å): 2,15
Radio iónico (Å): 1,13 (+2)	Radio covalente (Å): 1,92
Energía de ionización (kJ/mol): 548	Electronegatividad: 0,95
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad (g/cm³): 2,63	Color: Plateado
Punto de fusión (°C): 777	Punto de ebullición (°C): 1382
Volumen atómico (cm³/mol): 33,7	

1.2. Características químicas del estroncio

1.2.1. Estroncio estable

El estroncio es un metal blando, algo maleable, que rápidamente se oxida en presencia de aire, por lo que debe conservarse sumergido en queroseno. Debido a su elevada reactividad se encuentra en la naturaleza combinado con otros elementos y compuestos. Reacciona rápidamente con el agua liberando el hidrógeno para formar el hidróxido.

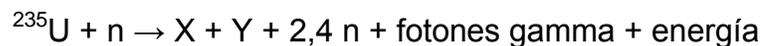
El estroncio natural no es radiactivo y existe en cuatro isótopos estables, ⁸⁴Sr, ⁸⁶Sr, ⁸⁷Sr, ⁸⁸Sr que se distribuyen de forma irregular de un lugar geográfico a otro. Los cuatro isótopos se comportan de la misma forma químicamente, por lo que cualquier combinación de los mismos tiene el mismo efecto químico en el

cuerpo humano, uno de los efectos fundamentales es la incorporación del estroncio al sistema óseo debido a su semejanza química con el calcio.

1.2.2. Estroncio radiactivo

El estroncio también puede existir como isótopos radiactivos (por ej., ^{82}Sr , ^{83}Sr , ^{85}Sr , ^{89}Sr , ^{90}Sr). Los radioisótopos de estroncio más significativos en el medio ambiente son el ^{89}Sr y el ^{90}Sr , porque ambos son productos de fisión con periodos de semivida o semidesintegración más prolongados que las de los otros radioisótopos (Radionuclides in the Environment; Atwood, 2010).

Cada especie radiactiva, emite radiación constantemente, dicha emisión la transforma en un isótopo de otro elemento o un isótopo diferente del mismo elemento. Este proceso se llama decaimiento o desintegración radiactiva. El ^{89}Sr y el ^{90}Sr se forman a partir de la reacción de fisión del uranio que tiene lugar dentro del reactor nuclear:



Donde X e Y son los dos fragmentos obtenidos como productos de fisión.

El ^{90}Sr emite partículas beta (radiación beta: $E_{\text{max}} = 546 \text{ keV}$, $t_{1/2} = 28,6 \text{ años}$) y se convierte en itrio noventa (^{90}Y); el ^{90}Y también es radiactivo y emite radiación ($E_{\text{max}} = 2282 \text{ keV}$, $t_{1/2} = 2,67 \text{ d}$) convirtiéndose en ^{90}Zr , que es un isótopo estable. Tal como se indica en el esquema siguiente:



Debido al corto periodo de semivida de ^{90}Y , el ^{90}Sr y el ^{90}Y están generalmente en equilibrio secular en muestras ambientales.

El ^{90}Sr es el más peligroso de los isótopos radiactivos, y se forma en reactores nucleares o durante la detonación de armas de la misma denominación.

La relevancia medioambiental del ^{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), 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 $\text{Sr}^{+2} - \text{Ca}^{+2}$ (Llauradó, *et al.*, 2005; y Aguilar, *et al.*, 2007).

1.3. Presencia del estroncio en el medio ambiente

1.3.1. Distribución ambiental del estroncio estable

El estroncio natural ocupa el 15º lugar entre los elementos en orden de abundancia en la corteza terrestre y se distribuye ampliamente en pequeñas cantidades. Es el menos abundante de los metales alcalinotérreos (0.042 %), y se encuentra en cantidades variables en las rocas, suelo, polvo, carbón, petróleo, agua superficial y subterránea, aire, plantas y animales. Las concentraciones típicas en la mayoría de los materiales son unas pocas partes por millón (ppm) (ATSDR, 2004).

El estroncio se encuentra en la naturaleza en minerales como la celestita (SrSO_4) y estroncianita (SrCO_3). Después de que el estroncio se extrae de estos compuestos, se concentra en carbonato de estroncio o en otras formas químicas por una serie de procesos químicos. Según el Servicio Geológico Británico, China fue el principal productor de estroncio en el año 2009 seguido por España, México, Argentina y Marruecos. En la figura 2 se muestra la producción mundial del mineral de estroncio (World Mineral Production, 2009).

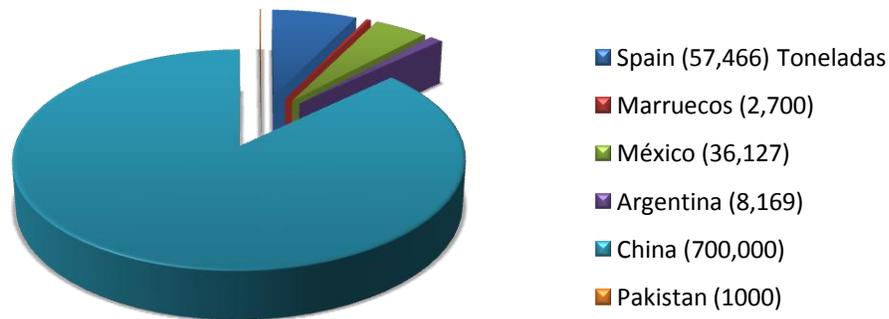


Figura 2. Producción mundial de minerales de estroncio (2009).

1.3.2. Fuentes de radioestroncio

La actividad humana es la responsable de la creación y el aumento de la concentración en el medio ambiente de algunos radionúclidos artificiales, entre estos se encuentran los isótopos del estroncio.

Las fuentes más importantes de radiactividad artificial están asociadas a las pruebas nucleares y a las emisiones producidas en situaciones accidentales y, en menor medida, al funcionamiento normal de la industria nuclear así como al uso de radionúclidos con finalidades biomédicas, científicas e industriales.

La principal fuente de estroncio radiactivo en el medio ambiente han sido las pruebas atmosféricas de armas nucleares, lo que ha dado lugar a la posterior deposición de los radionúclidos, la cual es conocida como precipitación mundial (Radionuclides in the Enviroment; Atwood, 2010)

Otras fuentes que se conocen como secundarias han sido la liberación de estroncio a partir del ciclo del combustible nuclear y las pruebas nucleares las cuales han contribuido a aumentar el fondo radioactivo (UNSCEAR, 2008).

También los accidentes nucleares han sido partícipes del aumento de la radiactividad ambiental. De todos los accidentes, aquellos que han tenido lugar en los reactores nucleares han sido los más relevantes a causa de su elevado

potencial de emisión. Entre ellos, caben ser destacados: Windscale (GB) en 1957 ($6,5 \times 10^{14}$ Bq de material radiactivo, entre ellos ^{90}Sr), Three Mile Island (USA) en 1979, emisiones accidentales en la URSS durante las décadas de los 50 y 60 (se liberaron $7,4 \times 10^{16}$ Bq de materiales de fisión, Chernóbil (URSS) en 1986 (el accidente nuclear más grave de la historia, con 11×10^{18} Bq de material radiactivo liberado) y Fukushima (Japón) en el 2011 (liberando al ambiente un 10% de lo emitido en el accidente de Chernóbil) (Llauradó, *et al.*, 2005; y El accidente de Fukushima y su impacto Radiológico en Japón y México, 2011)

1.4. Usos y aplicaciones del estroncio

1.4.1. Estroncio estable

El estroncio estable y sus compuestos han sido objeto de un gran número de investigaciones en las diferentes áreas del conocimiento. En medicina, el estudio del estroncio en el tratamiento de los huesos y defectos óseos ha permitido la mejora en cementos, reduciendo en gran medida el riesgo de fractura y deterioro en el cuerpo vertebral (vertebroplastia) o en las vertebra adyacentes (Lam, *et al.*, 2011; y Liu, *et al.*, 2010), así como también la regeneración ósea en mujeres con problemas de osteoporosis mediante el medicamento constituido por el ranelato de estroncio. En arqueología, las investigaciones sobre las proporciones de isótopos del estroncio estable permiten conocer la edad de las rocas, como es el caso del cráter presente en Chicxulub al noroeste de Yucatán, México; y en el estudio de antiguas civilizaciones, permite reconstruir las rutas migratorias en animales y caravanas comerciales (Gilli, *et al.*, 2009; y Frei, *et al.*, 2009). En la ciencia forense, la variación en la distribución actual de los isótopos de un lugar geográfico a otro permite determinar la posible región de donde proviene algún individuo, analizando sus huesos. Esta tarea ayuda a identificar patrones de antiguas migraciones, así como el origen de restos humanos en cementerios de batallas (Pérez-Cárceles, *et al.*, 2008; y Azparren, *et al.*, 2007). En la industria, las

sales volátiles de estroncio se usan en pirotecnia ya que dan un color carmesí a las llamas; el carbonato de estroncio se utiliza en la fabricación de cerámica y productos de vidrio; el cromato de estroncio se usa en pigmentos (amarillos) de pinturas; el fosfato de estroncio en las luces fluorescentes, tubos de TV y monitores de computadora (CRTs), entre otros (Empresa Química del Estroncio, sitio web).

1.4.2. Estroncio radiactivo

El ^{90}Sr tiene un uso limitado y se considera un producto de desecho. Tiene aplicación en la industria para cuestiones del control de la calidad, por ejemplo, éste, junto con el criptón 85, se usan para medir el espesor y la densidad del papel, del plástico y de los metales delgados y ligeros (Bergman y Pettersson, 1994). También se usa en los generadores termoeléctricos de radioisótopos como una fuente estándar de partículas beta en lugares remotos, como es el caso de los faros extendidos a lo largo de la antigua unión soviética (ATSDR, 2004; y O'Brien, *et al.*, 2008). En medicina es utilizado en radioterapia, para dar atención a pacientes con problemas de pterigión, que consiste en un crecimiento anormal de tejido sobre la córnea (Ali, *et al.*, 2011).

El ^{89}Sr tiene una amplia aplicación en la industria farmacéutica como SrCl_2 (Metastron™) (General Electric Healthcare, sitio web), el cual se utiliza para fines terapéuticos en el alivio del dolor de huesos en pacientes con metástasis esquelética, lo que permite reducir en gran medida el consumo de narcóticos, y con esto su posible dependencia por parte de los pacientes (Chuvilin, *et al.*, 2003).

1.5. Efectos del estroncio sobre la salud

1.5.1. Estroncio estable

Se tiene la certeza de que el estroncio estable no es tóxico para los humanos, pero existe evidencia epidemiológica que sugiere que la toxicidad oral a dosis altas en animales jóvenes de laboratorio, también puede afectar a los seres humanos en circunstancias especiales. Por tanto, el estroncio estable es relativamente de baja toxicidad. Éste comprende alrededor de 4.6 ppm en peso del cuerpo humano, y no tiene un papel biológico esencial reconocido. El ser humano se expone al estroncio principalmente por vía oral (a través de alimentos y agua potable), aunque la exposición por inhalación también es posible. No se han reportado efectos tóxicos de estroncio estable para niveles de exposición normales en el medio ambiente.

Los efectos biológicos del estroncio se relacionan con su similitud química con el calcio, pues ambos elementos se encuentran en el grupo de los alcalinotérreos de la tabla periódica y se caracterizan porque forman cationes divalentes. Sin embargo, como el estroncio no es de la misma dimensión que el calcio, éste no lo sustituye con gran precisión en los procesos biológicos.

Debido a esta similitud, el estroncio puede llegar a acumularse en mayor proporción en los huesos, interfiriendo seriamente con el proceso normal de formación del sistema óseo. Es por eso que los niños son particularmente vulnerables, pues al encontrarse en su etapa de crecimiento y no poder su organismo discriminar entre el calcio y el estroncio, pueden llegar a tener una carga corporal mayor de éste último que en adultos, y por lo tanto efectos graves en la salud, tal como el raquitismo que es una consecuencia potencial de una acumulación excesiva de estroncio en el organismo (ATSDR, 2004).

1.5.2. Estroncio radiactivo

Las emisiones beta del ^{90}Sr tienen una capacidad limitada para penetrar a través del tejido vivo. Por esa razón, para que existan efectos adversos sobre la salud, el estroncio radiactivo debe ser internalizado o puesto en contacto con la piel. Por lo tanto, existe un mayor riesgo en la exposición oral y en la inhalación de dichos isótopos, pues una vez que éstos se adentran en el organismo, el comportamiento de “captación ósea” del estroncio es el que constituye la principal preocupación, en particular del ^{90}Sr , pues éste posee una semivida de 29 años, y además aporta las emisiones beta del ^{90}Y , su producto de desintegración, que al incorporarse al hueso afectan las células óseas, la medula hematopoyética, y potencialmente los tejidos blandos que rodean los huesos especialmente en el cráneo.

Las poblaciones humanas expuestas accidentalmente a altos niveles de radiación de estroncio han experimentado enfermedades por radiación crónica (cambios post-radiación en los parámetros hematológicos) y el aumento de la leucemia y mortalidad por cáncer en las décadas posteriores a la exposición. En estudios con animales, el alto nivel de ^{90}Sr les ocasionó la muerte en cuestión de semanas debido a los daños por radiación a los tejidos hematopoyéticos. A largo plazo los bajos niveles de exposición, que superan los mecanismos de reparación genética, pueden conducir a la leucemia mieloide, el osteosarcoma y el linfoma.

La dosis de radiación externa de emisores beta fuera del cuerpo es normalmente considerada como un riesgo menor de salud, a menos de que el material radiactivo esté en contacto con la piel. Una vez que el estroncio entra al organismo, es absorbido, distribuido y excretado de la misma manera que el estroncio estable. El corto rango de acción de la emisión beta produce una dosis localizada, generalmente hacia el hueso y a los tejidos blandos adyacentes, siendo la medula ósea hematopoyética el objetivo biológico principal de las emisiones del estroncio radiactivo. El daño molecular resulta de la ionización directa de los átomos que son afectados por la radiación beta y por las interacciones que se producen por los radicales libres con átomos cercanos. La

destrucción en el tejido es producto del daño molecular extensivo, excediéndose entonces la capacidad natural del mecanismo de reparación (ATSDR, 2004).

1.6. Normatividad

La puesta en marcha de la era nuclear y sus consecuentes accidentes, así como también las pruebas en armas del mismo concepto, han contribuido en el aumento de la contaminación ambiental y por ende del riesgo a la salud, al cual están expuestos los seres humanos.

Existen diferentes niveles jerárquicos normativos que pretenden regular y salvaguardar la salud de las personas y el cuidado ambiental. La jerarquía de tales normas tiene presencia desde el orden mundial hasta el regional dentro de un país, siendo la primera de observancia general y de aplicación a nivel internacional, y la segunda sólo se aplica para cuestiones particulares y objetivas dentro de una localidad o poblado que constituye alguna nación.

Para un monitoreo apropiado en muestras ambientales, es necesario e imprescindible tener niveles de referencia establecidos, los cuales indican los límites permisibles de algún elemento o isótopo (en este caso el estroncio estable o radiactivo) en dichas muestras. Con base a esta información se tomarán las decisiones oportunas ante algún posible suceso catastrófico que pueda comprometer la vida de los seres humanos.

En la tabla 2, se muestran los límites permisibles de estroncio estable y ^{90}Sr .

Tabla 2. Niveles permisibles de estroncio estable y ^{90}Sr en agua potable.

	Sr (estroncio estable)	^{90}Sr (estroncio radiactivo)
Organización Mundial de la Salud	---	1 Bq L ⁻¹ (a)
Agencia de Protección Ambiental	4 mg L ⁻¹	0.296 Bq L ⁻¹
Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades	4 mg L ⁻¹	0.296 Bq L ⁻¹
México NOM-127-SSA1-1994	---	1 Bq L ⁻¹ (a)

(a) Umbral límite de actividad beta total, es decir, no se refiere exclusivamente al ^{90}Sr .

La Organización Mundial de la Salud (OMS) no considera al estroncio estable dentro de sus lineamientos como un elemento aislado para el monitoreo ambiental. Sin embargo, los niveles permisibles de actividad beta referentes al ^{90}Sr , se reglamentan de forma conjunta con otros radioisótopos emisores beta en el apartado de Aspectos Radiológicos del documento “Guías para la calidad del agua” (Guías para la calidad del agua, OMS, 2006), evaluándose a un valor umbral correspondiente a la actividad beta total. De este modo, se realiza un análisis inicial de la actividad beta total para determinar si la concentración en Bq L⁻¹ es menor a la establecida de 1 Bq L⁻¹. Si ocurriese lo contrario, se analizan las concentraciones de radionúclidos individuales y se cotejan con los niveles de referencia (NR) específicos al agua de consumo, que son valores de concentración de radiactividad correspondientes a una dosis de referencia (DR) recomendada de la dosis efectiva comprometida igual a 0,1 mSv año⁻¹ por el agua consumida.

Los NR, se calculan con la siguiente fórmula:

$$NR = CDI / (h_{ing} * q)$$

Donde:

NR = nivel de referencia del radionúclido en el agua de consumo (en $Bq L^{-1}$)

CDI = criterio de dosis individual, igual a $0,1 mSv año^{-1}$ en este cálculo

h_{ing} = coeficiente de dosis correspondiente a la ingesta por personas adultas ($mSv Bq^{-1}$)

q = volumen anual ingerido de agua de consumo, estimado en $730 L año^{-1}$.

Por lo tanto, para el ^{90}Sr se puede estimar un NR de $10 Bq L^{-1}$. Si se supera el umbral establecido correspondiente a la actividad beta deberá determinarse qué radionúclidos específicos generan esta radioactividad y medirse sus concentraciones de radioactividad individuales. Con estos datos deberán calcularse valores estimados de las dosis efectivas comprometidas correspondientes a cada radionúclido, y determinarse la suma de todas ellas. Si se cumple la siguiente condición no es preciso tomar medidas adicionales:

$$\sum_i C_i / NR_i \leq 1$$

Donde:

C_i = valor medido de concentración de radioactividad del radionúclido i , y

NR_i = nivel de referencia del radionúclido i que, con una ingesta de $2 L día^{-1}$ durante 1 año, ocasionaría una dosis efectiva comprometida de $0,1 mSv año^{-1}$.

Si la suma correspondiente a alguna muestra supera la unidad, únicamente se excederá la DR de 0,1 mSv, si se mantiene durante un año entero la exposición a las mismas concentraciones determinadas en el análisis (Guías para la calidad del agua, OMS, 2006).

La Agencia de Protección al Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés) considera al estroncio como un elemento no clasificable como carcinógeno humano y establece que los niveles de estroncio estable para el agua potable no deben exceder a los 4 mg L⁻¹ (EPA, 2011), valor al cual también hace referencia la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR, por sus siglas en inglés) en su documento como reseña toxicológica del estroncio (ATSDR, 2004). La EPA ha establecido un límite de 8 pCi L⁻¹ de ⁹⁰Sr para agua potable, que es lo equivalente a 0.296 Bq L⁻¹ (EPA, 2011), valor igualmente referenciado por la ATSDR (ATSDR, 2004).

Las Normas Oficiales para la calidad del agua de México (NOM-127-SSA1-1994), de forma similar a lo reglamentado por parte de la OMS, no establecen un lineamiento individual para el estroncio estable. La misma norma 127, ubica al estroncio radiactivo como parte de los lineamientos correspondientes a la actividad beta total, estableciendo como umbral límite para la radiactividad beta global un valor de 1 Bq L⁻¹.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA

En el presente capítulo se mencionan los diferentes métodos de detección existentes para la determinación tanto de estroncio total como de radio-estroncio. Por lo tanto, se ponen también de manifiesto los fundamentos y principios de funcionamiento de cada uno de los métodos seleccionados, haciendo énfasis en la importancia que tienen las técnicas de introducción de muestras, ya que éstas constituyen un factor decisivo para una apropiada y confiable medición de los analitos de interés.

Es importante mencionar, que los niveles de detección de nuestro analito son a muy bajas concentraciones, pues es la forma en que éstos se presentan en el medio ambiente. Por este motivo, la extracción en fase sólida desempeña un papel esencial al separar y aislar al estroncio del resto de la matriz muestral, permitiendo con esto eliminar los posibles elementos interferentes que puedan afectar nuestros resultados. Como consecuencia a esto, la aplicación de las resinas cromatográficas desarrolladas hoy en día, han tenido una gran importancia.

2.1. Técnicas de detección de estroncio total

Entre los métodos convencionales utilizados para la determinación de estroncio total se encuentran la titulación química (Sinha, *et al.*, 1973; y Salomon, *et al.*, 1969), electrodo selectivo de Sr^{2+} (Zamani, 2008; y Singh, *et al.*, 2006), cromatografía iónica (Barron, *et al.*, 2006), espectrometría de absorción atómica (ICP-AAS) (Azparren, *et al.*, 2003), espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) (Farías, *et al.*, 2003; y Detcheva, *et al.*, 2003), espectrometría de masas (ICP-MS) (Rodrigues, *et al.*, 2008; y Webb, *et al.*, 2005) y la espectrometría de fluorescencia de rayos X (Barrento, *et al.*, 2009).

Debido a la naturaleza de las muestras analizadas, la presencia de interferentes tales como el calcio y el magnesio pueden representar un serio problema al momento de determinar la presencia de estroncio. Es por eso que dentro de los métodos mencionados, los más utilizados tanto por su disponibilidad y costo, son el ICP-AAS, el ICP-OES y el ICP-MS, además de que tienen la capacidad de detectar al analito a niveles traza. Este tipo de técnicas forman parte de la espectrometría atómica.

En la espectrometría atómica está implícita la radiación electromagnética (luz), la cual puede ser absorbida por los átomos ocasionando que uno de sus electrones salte del estado fundamental a un estado excitado (nivel energético superior); o emitida cuando del estado excitado el electrón regresa a su nivel de energía inferior (estado fundamental). En general, la información cuantitativa (concentración) está relacionada con la cantidad de radiación electromagnética (energía) que se emite o se absorbe, mientras que la información cualitativa (cuáles elementos están presentes) se relaciona con las longitudes de onda en las cuales se absorbe o se emite la radiación.

Cuando la energía es absorbida por un átomo, un electrón salta a un orbital con nivel energético mayor. El átomo puede decaer a un estado de menor energía mediante la emisión de un fotón, $h\nu$. La relación entre la diferencia de energía y la longitud de onda puede obtenerse a través de la ecuación de Planck:

$$E = h\nu$$

Donde E es la diferencia de energía entre dos niveles, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación. Sustituyendo c/λ por ν , donde c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda, obtenemos:

$$E = h c/\lambda$$

Esta ecuación demuestra que la energía y la longitud de onda son inversamente proporcionales, es decir, a medida que aumenta la energía, la longitud de onda disminuye, y viceversa.

Cada elemento tiene sus propios niveles de energía característicos y por lo tanto su propio conjunto de longitudes de onda de absorción y emisión. Esta es la característica que hace que la espectrometría atómica sea útil para determinados elementos y técnicas analíticas. La radiación ultravioleta (UV) / región visible (160-800 nm) del espectro electromagnético es la región más utilizada para la espectrometría atómica analítica.

2.1.1. Técnica de espectrometría atómica utilizada: ICP-OES

En el presente trabajo se utilizó la espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para la determinación de estroncio en muestras de agua. En el ICP-OES, la muestra se descompone por presencia de calor intenso en una nube de gas caliente que contiene átomos e iones libres del elemento de interés. Dichas temperaturas, del orden de los 10.000 K, son lo suficientemente altas para que no sólo se disocien los átomos, sino que también existen colisiones significativas de excitación y ionización. Una vez que los átomos o los iones se encuentran en sus estados excitados, éstos tienden a decaer a

estados más bajos a través de transiciones de energía térmica o radiación (emisión). En OES, la intensidad de la luz emitida en longitudes de onda específicas se mide y se utiliza para determinar las concentraciones de los elementos de interés.

Una de las ventajas más importantes del ICP-OES es la propiedad de excitación que tiene el ICP como fuente generadora de altas temperaturas. Esta fuente de excitación térmica puede llenar un gran número de diferentes niveles de energía de varios elementos a la vez. Esto da lugar a la flexibilidad de elegir entre varias longitudes de onda de emisión y con esto la capacidad de medir la emisión de varios elementos diferentes al mismo tiempo. Sin embargo, una desventaja asociada a esta función es que al aumentar el número de longitudes de onda de emisión, aumenta la probabilidad de interferencias que puedan surgir de las líneas de emisión que están demasiado cerca de las longitudes de onda de los analitos a determinar (Boss y Fredeen, 1997). Con objeto de minimizar estas interferencias se utilizan monocromadores de muy elevada resolución, como los basados en redes de difracción de escalera.

2.1.1.1. Instrumentación del ICP-OES

En la figura 3 se muestra el diagrama de bloques de un espectrómetro de emisión de ICP. La emisión atómica o iónica del plasma se separa en sus longitudes de onda componentes gracias a un dispositivo de aislamiento de longitudes de onda. Esta separación puede ocurrir en un monocromador, policromador o espectrógrafo. El monocromador aísla las longitudes de onda una por una en una sola rejilla de salida, y el policromador varias longitudes de onda simultáneas en rejillas de salida múltiples. El espectrógrafo posee una apertura grande en su salida, lo que permite que salgan varias longitudes de onda. La radiación aislada se convierte en señal eléctrica mediante uno o varios transductores. Las señales eléctricas se procesan y se introducen en el sistema informático.

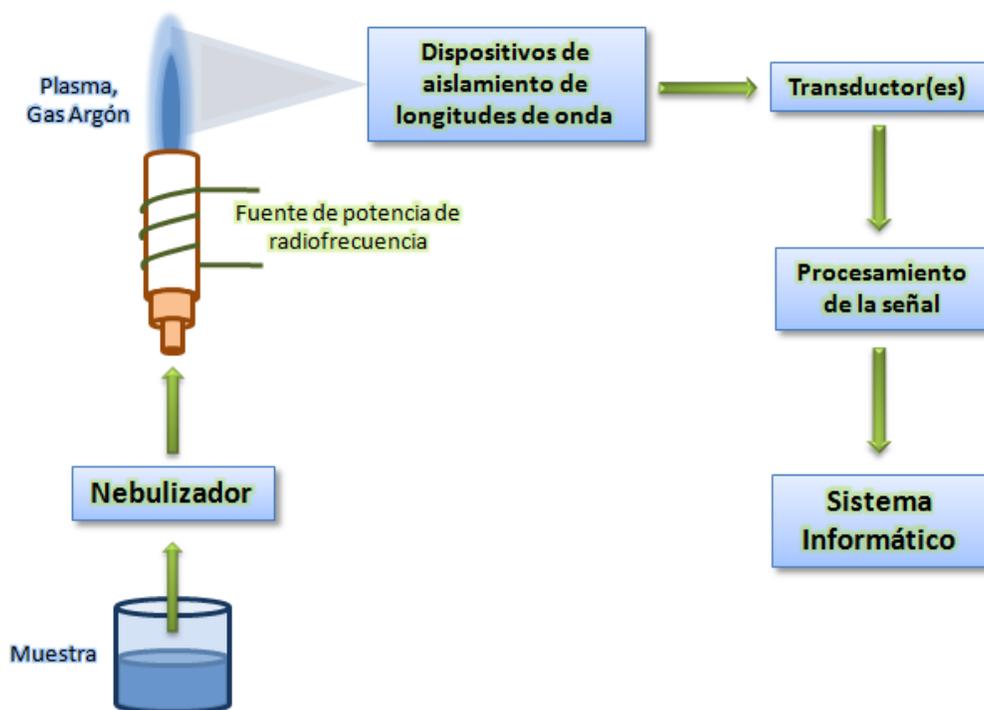


Figura 3. Diagrama de bloques de un espectrómetro de emisión atómica

El nebulizador introduce constantemente la muestra, en forma de un fino rocío de microgotas, llamado aerosol. Esa introducción continua de muestra en un plasma hace que se produzca una población de átomos, moléculas e iones en estado estacionario.

El plasma es una mezcla gaseosa conductora que posee una concentración significativa de cationes y electrones. En el plasma de argón empleado, los iones y electrones de argón son la principal especie conductora, si bien contribuyen también los cationes de la muestra.

Para conseguir el aislamiento de longitudes de onda se puede utilizar un espectrómetro secuencial, el cual a través de un monocromador barre diferentes líneas de emisión de forma secuencial. Habitualmente es el usuario el que establece las longitudes de onda con un programa de computadora, y el monocromador pasa rápidamente de una longitud de onda a la siguiente. En la

actualidad se están imponiendo los monocromadores multicanales basados en el uso de detectores CCD, con los cuales todas las líneas espectrales seleccionadas son leídas simultáneamente. Esto permite aumentar apreciablemente la frecuencia de los análisis.

Los transductores de radiación son aquellos que están constituidos por un sensor y circuitos electrónicos, y su principal tarea es la conversión de magnitudes físicas no eléctricas, en magnitudes eléctricas. Lo más frecuente es que los instrumentos de una sola longitud de onda utilicen transductores fotomultiplicadores, al igual que los espectrómetros de lectura directa. El dispositivo de carga acoplado (CCD) se ha vuelto de uso generalizado como detector de matriz en espectrómetros simultáneos y algunos secuenciales (Skoog, *et al.*, 2004).

2.2. Técnicas de detección de radio-estroncio

La determinación de la actividad de radio-estroncio puede llevarse a cabo mediante tres métodos de medida. El método más utilizado es el contador proporcional (Vaca, *et al.*, 2001; y Herranz, *et al.*, 2011), 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 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 (^{90}Sr e ^{90}Y tras alcanzar el equilibrio secular). Frecuentemente, también se utiliza el detector de centelleo líquido (Hong, *et al.*, 2001; y Lee, *et al.*, 2002), que es capaz de discriminar los isótopos ^{90}Sr e ^{90}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 puede llevarse a cabo mediante el recuento de la radiación Cerenkov producida por ^{90}Y (Vaca, *et*

al., 2001; y Torres, *et al.*, 2002), debido a la baja eficiencia de recuento para ^{90}Sr (<1.4%) respecto a la de ^{90}Y (> 40%). Esta última técnica se emplea en la determinación de radioestroncio mediante la separación del itrio.

En este trabajo se ha utilizado un contador proporcional de bajo fondo basado en la ionización gaseosa como método de detección para el ^{90}Sr .

El funcionamiento de los detectores de ionización gaseosa se basa en la detección de las partículas cargadas que se producen tras incidir la radiación ionizante en un espacio lleno de gas (figura 4). Para esto se utiliza un campo eléctrico generado por dos electrodos (ánodo y cátodo) colocados dentro de este espacio, que atrae a las cargas antes de que las mismas tengan tiempo de recombinarse. De esta forma el detector funciona como un condensador, con lo cual la llegada de una gran cantidad de cargas eléctricas a uno de los electrodos generará un decrecimiento de la diferencia de potencial de corriente eléctrica (pulso) que puede ser convenientemente amplificado para su detección. La tensión V que genere esta diferencia de potencial en los electrodos ha de ser lo suficientemente alta para poder arrastrar las partículas cargadas antes de que éstas se recombinen y formen átomos neutros.

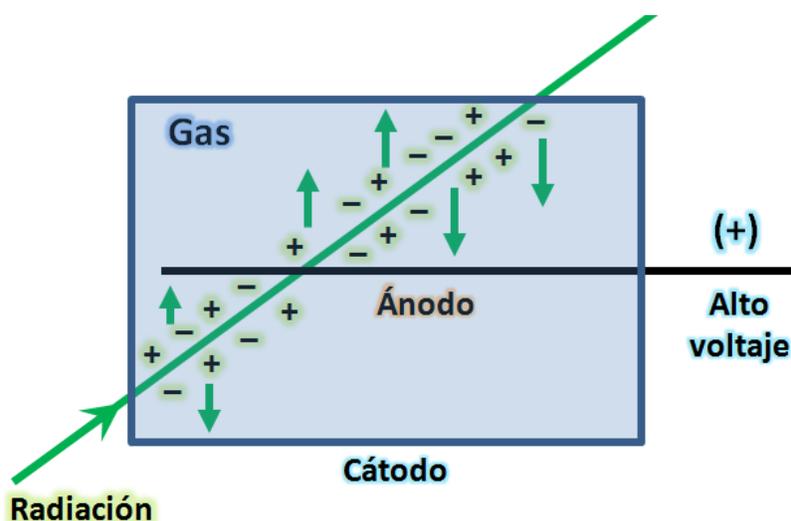


Figura 4. Funcionamiento de un detector gaseoso. Los iones y electrones producidos en el gas por la radiación son colectados en el ánodo y el cátodo.

2.2.1. Contador proporcional de bajo fondo

Así se denomina a los detectores que trabajan en la zona donde a partir de cierto valor de tensión, la amplitud de los pulsos de intensidad crece de modo muy apreciable y la respuesta obtenida como impulso de corriente es proporcional a la ionización primaria con una constante de proporcionalidad que se denomina factor de amplificación del gas. Dado que existe proporcionalidad entre la amplitud de los pulsos medidos y la ionización primaria causada por la partícula, estos detectores sirven también para medir la densidad másica de carga (carga depositada por unidad de masa). Su principal desventaja es la sensibilidad de su respuesta a la tensión que afecta en gran medida al factor de amplificación.

La ionización se lleva a cabo en una mezcla de gases llamada Pr-10 (10% de metano y 90% de argón) que se renueva permanentemente, razón por la cual a estos detectores también se los suele llamar contadores de flujo continuo. La tensión de polarización empleada es la necesaria para que el detector trabaje en la zona proporcional y por tanto, el número de iones colectados es directamente proporcional a la energía depositada por la radiación incidente en el detector (Tsoufanidis, 1995).

Debido a las características propias de este tipo de equipos, la detección independiente de cada uno de los radioisótopos emisores no es posible, pudiéndose solamente obtener el valor de la actividad total alfa o beta según el valor del voltaje aplicado (1100 o 1600 V, respectivamente). A pesar de ello los contadores proporcionales son muy prácticos a la hora de realizar análisis medioambientales ya que poseen un eficiente blindaje que permite obtener fondos muy bajos. Para realizar adecuadamente la determinación es necesario controlar parámetros experimentales como la geometría de la muestra, la velocidad de flujo del gas, el voltaje aplicado, el fenómeno de autoabsorción fundamental, etc.

La geometría más usada para un detector de bajo fondo es un cilindro metálico con un alambre central (figura 5). Se aplica un alto voltaje positivo al alambre, convirtiéndose éste en ánodo y el cilindro en cátodo. Entonces los electrones se dirigen al alambre y los iones positivos al cilindro.



Figura 5. Geometría de un contador proporcional de bajo fondo

2.3. Técnicas de análisis en flujo

Las técnicas de análisis en flujo surgen en la década de los 50, con el análisis en Flujo Segmentado (*Segmented Flow Analysis - SFA*) (Skeggs, 1957). Desde entonces han ido evolucionando, desarrollándose entre otras: el Análisis por Inyección en Flujo (*Flow Injection Analysis - FIA*) (Ruzicka y Hansen, 1975), Análisis por Inyección Secuencial (*Sequential Injection Analysis - SIA*) (Ruzicka y Marshall, 1990), Análisis por Inyección en Flujo Multiconmutado (*Multicommutation Flow Injection Analysis - MCFIA*) (Reis, *et al.*, 1994), Análisis por Inyección en Flujo Multijeringa (*Multisyringe Flow Injection Analysis - MSFIA*) (Cerdà, *et al.*, 1999), Lab-on-valve (LOV) (Ruzicka, 2000) y el sistema en Flujo Multibomba (*Multipumping Flow Systems - MPFS*) (Lapa, *et al.*, 2002). Estas técnicas se han desarrollado con el objeto de realizar una vigilancia y control continuo de un gran número de parámetros ambientales, que permiten obtener resultados fiables, seguros y económicos, de un gran número de muestras en un lapso de tiempo pequeño.

Las técnicas de análisis en flujo, utilizadas como sistemas de introducción y pre-tratamiento de muestras, son especialmente adaptables a la determinación de parámetros ambientales, debido a algunas de sus características tales como alta precisión, alta frecuencia de muestreo, alto grado de flexibilidad, manipulación de

micro-volúmenes, habilidad para llevar a cabo pre-tratamientos químicos en línea y fácil automatización (Cerdà, *et al.*, 1999).

Entre las principales ventajas de las técnicas de análisis en flujo caben destacar la minimización de la manipulación directa de muestras ambientales, mejorar la precisión y la reproducibilidad de los métodos analíticos, la disminución del tiempo de análisis, la reducción de la cantidad de muestra y de reactivos involucrados en dicho análisis, y sobre todo salvaguardar la salud del analista.

Las técnicas de análisis en flujo permiten la automatización parcial o total de los métodos analíticos, dependiendo de la cantidad de pasos del proceso analítico que estén automatizados. Así, existe metodología totalmente automatizada, donde incluso el detector se coloca en línea, y métodos donde se automatizan los pasos para realizar el pretratamiento de la muestra, procesos de extracción de los analitos de interés de la matriz de la muestra, procesos de preconcentración, derivatización, etc., pero en los cuales los detectores se colocan *off-line*. En el caso de los métodos para la determinación de radioisótopos con detección radiométrica, el largo tiempo de contaje dificulta la completa automatización del método. Sin embargo, los pasos susceptibles de ser automatizados son los más tediosos y los que consumen y generan mayor cantidad de reactivos y residuos, respectivamente (Fajardo, *et al.*, 2010).

Los componentes básicos de los sistemas de análisis en flujo son un módulo de impulsión del líquido (bombas peristálticas, bombas de pistón bidireccional o micro-bombas) y un conjunto de tubos de plástico o *manifold* que conduce los líquidos hacia el detector. Estos métodos se basan en la introducción de la muestra en una tubería de pequeño diámetro a la que se le agregan los reactivos y luego se conducen al detector para realizar la medición que permita determinar la concentración de la especie de interés. El orden de adición de la muestra y los reactivos, así como el tiempo de reacción y el caudal, se controlan automáticamente permitiendo una repetitividad de la señal analítica y una frecuencia de muestreo elevadas. La propiedad de interés (absorbancia, fluorescencia, potencial, etc.) se registra continuamente mediante un sistema de detección adecuado, que produce una señal transitoria en forma rectangular o de

pico, cuyas características (altura o área del pico) se relacionan con la concentración del analito en la muestra.

2.3.1. Lab on valve – LOV

Como consecuencia de las crecientes exigencias ambientales para la reducción del consumo de muestra y reactivos, así como también el desarrollo de técnicas analíticas robustas destinadas a propósitos de monitoreo ambiental con la capacidad de determinación de múltiples analitos, la primera generación del FIA fue complementada por la segunda generación, es decir, el análisis por inyección secuencial (SIA) basado en flujo programado discontinuo (Miró y Hansen, 2007). Posteriormente, Ruzicka y col. (Ruzicka, 2000), con el objeto de compactar el SIA han propuesto un dispositivo en el que diversos elementos típicos de las técnicas de flujo se encuentran directamente implementados sobre el arnés de una válvula de selección (figura 6). De hecho es una conjunción lógica de los sistemas FIA integrados y el SIA, propuestos por ese grupo de trabajo. En los primeros, se proponía el montaje de las válvulas sobre la placa madre, mientras que en el LOV lo que se hace es montar distintos dispositivos sobre la válvula típica de selección del SIA, que es la principal gestora del flujo de muestra y reactivos.

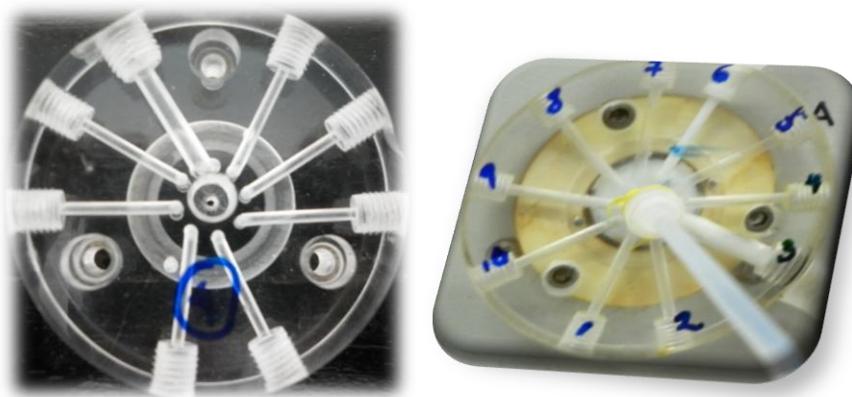


Figura 6. Detalle de la pieza que conforma el LOV del sistema desarrollado.

Esta técnica, que constituye la tercera generación de las técnicas de análisis en flujo, ha sido concebida con el objeto de reducir aún más los niveles de consumo de reactivos, en la cual la manipulación de la muestra se realiza en modo de inyección secuencial. Se caracteriza porque puede emplear flujo hacia adelante, reverso o detenido y ser programada para ajustarse a una amplia variedad de ensayos utilizando el mismo mecanismo de microfluidos.

Las mayores ventajas del LOV son su compactibilidad y la posición rígida permanente del canal que procesa la muestra, que asegura aún más la repetitividad de la manipulación de los fluidos.

La técnica LOV (Luque de Castro, *et al.*, 2008; Wang, *et al.*, 2009; y Alcalde-Molina, *et al.*, 2009) facilita de forma significativa la integración de unidades analíticas en la válvula y proporciona un gran potencial de miniaturización de toda la instrumentación.

Cabe mencionar que esta técnica no sólo maneja disoluciones homogéneas sino también heterogéneas, de hecho su flexibilidad para manipular fluidos ha resultado también muy útil a la hora de manipular partículas y así poder desarrollar métodos en los que la renovación de la fase sólida se lleva a cabo de una forma totalmente automática (*bead injection*). El gran potencial del LOV para llevar a cabo la renovación automática de la fase sólida ha impulsado el desarrollo de métodos de separación y preconcentración de analitos en presencia de matrices complejas. Por último, cabe remarcar que la posibilidad de transportar automáticamente materiales sólidos en estos sistemas y el hecho de renovarlos a conveniencia del analista, proporciona una gran repetitividad en los procesos de empaquetamiento y perfusión de las partículas con muestras y reactivos, y por tanto de las señales analíticas.

De tal manera que la aplicación de la técnica LOV, ha tenido mucho éxito en cuestiones de análisis ambiental, ya que en algunas investigaciones se han resaltado y puesto de manifiesto sus múltiples ventajas (Amorim, *et al.*, 2010; Wang, *et al.*, 2009; Leelasattarathkul, *et al.*, 2006; y Avivar, *et al.*, 2011).

2.4. Técnicas de pre-concentración y separación

Los métodos analíticos generalmente requieren un paso de extracción y pre-concentración antes de llevar a cabo la detección de los analitos de interés presentes a nivel de trazas en matrices medioambientales y biológicas. El pre-tratamiento de la muestra mejora la sensibilidad y reduce las interferencias de la matriz. En análisis medioambiental y biomédico se utilizan una gran variedad de técnicas de extracción y pre-concentración, incluyendo la extracción líquido-líquido (LLE) (Gallignani, *et al.*, 2005), la extracción en fase sólida (SPE) (Seccia, *et al.*, 2005), la extracción líquido-gas (Ferrer, *et al.*, 2005) y el equilibrio líquido-gas (Gaca y Wejnerowska, 2005) entre las más habituales.

2.4.1. Extracción en fase sólida (SPE)

En la actualidad la extracción en fase sólida (SPE) es la técnica de separación más utilizada debido a que el consumo de disolventes orgánicos es reducido, y a veces evitado, los tiempos requeridos para la extracción son cortos y la manipulación de la muestra es escasa.

La SPE es ampliamente utilizada en la preparación de una muestra para el aislamiento selectivo de los analitos de interés (figura 7).

Los analitos son transferidos hacia una fase sólida, en donde son retenidos durante el proceso correspondiente. Luego, éstos son recuperados por medio de elución, ya sea empleando un fluido o bien la llamada desorción térmica aplicada para una fase gaseosa.

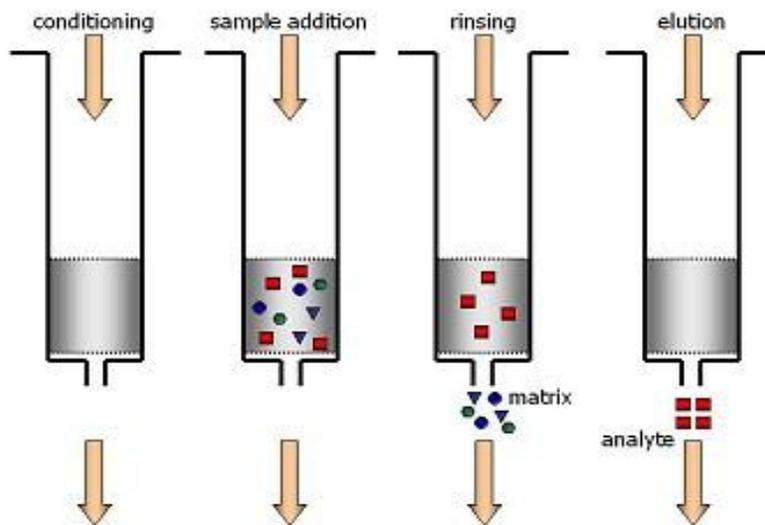


Figura 7. Esquema del proceso de pre-concentración y separación en la SPE

Los principales objetivos de la SPE son los tres siguientes: la extracción de los analitos de la matriz de la muestra, a través de sus interacciones con la superficie activa de los materiales en fase sólida; así también se consigue el poder simplificar la matriz muestral, ya que permite reducir o eliminar completamente los posibles interferentes que conforman la matriz; y al mismo tiempo pre-concentra al analito de interés (Poole, 2003; y Yu, *et al.*, 2011).

La SPE es una de las técnicas más populares para el pre-tratamiento de la muestra ya que en el medio ambiente las bajas concentraciones de estroncio total y de radio-estroncio, así como también la presencia de compuestos potencialmente interferentes en la matriz de la muestra, hacen de su determinación una tarea complicada. Para solucionar esto, en la actualidad, y con el propósito de mejorar las ventajas que proporciona la extracción en fase sólida, se han desarrollado resinas específicas, que combinan la selectividad de la extracción líquido-líquido con la rapidez de los métodos cromatográficos. La utilización de dichos materiales cromatográficos en procesos de separación hace que el consumo de reactivos y muestras se minimice de forma considerable, a la vez que el procedimiento analítico se hace más sencillo. Las expectativas

analíticas pueden ser superadas si además se consigue la automatización total de la metodología, con el agregado de la detección en línea.

2.4.1.1. Resina cromatográfica Sr

Con la finalidad de facilitar la determinación y separación de estroncio en muestras ambientales, para posteriormente medir su concentración eliminando el mayor número posible de interferentes, se desarrolló en los años 90 la resina Sr-Spec ((4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano-18-crown-6) diluido en octanol e inmovilizado en un soporte polimérico inerte (figura 8).

Equilibrio de extracción:

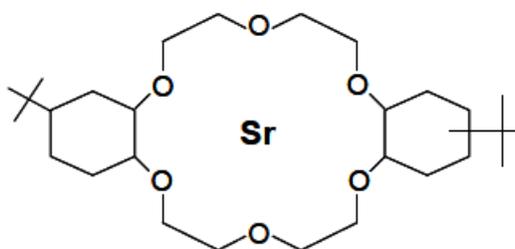


Figura 8. Sr-[Bis-t-Butil-cis-diciclohexano-18-Crown-6 (C₂₈O₆H₅₃)]

El tamaño de la cavidad de las partículas de resina es de 2.6 a 3.2 Å (\varnothing Sr²⁺ = 2,24 Å) y la concentración de la corona en la resina es 1 mol L⁻¹. Esta resina se caracteriza por presentar una elevada selectividad para el Sr y tiene como ventaja adicional el poder ser utilizada en disoluciones de altas concentraciones de ácido nítrico. Hoy en día esta resina se comercializa por *TRISKEM International* (Francia) (TRISKEM International, France) con el nombre de *Sr-resin*.

Según las especificaciones del fabricante, la afinidad del estroncio hacia la resina se incrementa con la concentración de ácido nítrico, logrando buenos resultados en un rango entre 3 y 8 mol L⁻¹. Exceptuando al bario, todos los metales alcalinos y los alcalino-térreos no muestran afinidad por la resina, especialmente en 8 mol L⁻¹ de concentración de ácido nítrico.

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS



3.1. Objetivo general

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo, implementación y puesta a punto de un nuevo método automático de análisis en flujo basado en la técnica Lab on valve para la separación y pre-concentración de Sr total y ^{90}Sr en muestras de agua.

3.1.1. Objetivos específicos

- 1) Construir e implementar el sistema en flujo Lab on valve para la separación de estroncio total y ^{90}Sr para su posterior detección.
- 2) Optimizar el sistema implementado (en términos de sensibilidad y reproducibilidad) de cada una de las variables que influyen en el mismo.
- 3) Determinar los parámetros analíticos de la técnica implementada, utilizando las condiciones óptimas obtenidas en la etapa previa.
- 4) Evaluar las potenciales interferencias de algunos iones en la señal analítica.
- 5) Validar el método propuesto.
- 6) Aplicar la metodología desarrollada al análisis de muestras ambientales de agua.

CAPÍTULO 4

EXPERIMENTAL: SOFTWARE, MATERIALES Y MÉTODOS

En el siguiente capítulo se describen cada uno de los pasos realizados para alcanzar los objetivos deseados. Las diferentes etapas de la investigación comprenden: el desarrollo del método utilizando la técnica de análisis en flujo propuesta; la extracción en fase sólida usando la resina *Sr-resin*; el desarrollo del método en el software que controla los diferentes equipos utilizados; la selección de los factores críticos que permitan una respuesta óptima referente a la retención del analito, empleando como herramienta un paquete informático estadístico; la determinación de los parámetros analíticos característicos del sistema; el análisis de los elementos interferentes y su rango de concentración sometido a estudio; y finalmente aplicar la ecuación de Bateman para la determinación de la actividad del ^{90}Sr .

4.1. Reactivos

En todos los casos para la preparación de las diferentes disoluciones se utilizó agua desionizada obtenida con un equipo Millipore. Todos los reactivos fueron de calidad analítica.

- HNO₃ 65 %, Scharlau, España
- Sr(NO₃)₂ 99 %, Merck para análisis
- Sr Resin (50-100 µm), TrisKem International, France
- Pre-filtros de fibra de vidrio, Millipore
- Patrón certificado ⁹⁰Sr/⁹⁰Y, MRC2001-065, de actividad total a la fecha de referencia de 511.5 ± 1.5 (0.3%) Bq.
- Disolución patrón de 75 mg L⁻¹ de Sr²⁺ + 75 mg L⁻¹ de Y³⁺ en HCl 1 mol L⁻¹, LR9941-MRC9955, preparado y certificado por CIEMAT, con una concentración de actividad beta referida al 21/09/1999 de 203.1 ± 0.3 (0.13%) Bq g⁻¹, España.

4.2. Muestras

Se analizaron diferentes tipos de muestras de agua: agua de grifo, agua de pozo y agua de mar.

Todas las muestras se prepararon en una disolución final de HNO₃ 8 mol L⁻¹, ya que es la concentración ácida a la cual la resina tiene mayor eficiencia de retención.

La muestra de agua subterránea se filtró previamente al vacío utilizando una membrana de 0.45 micras de tamaño de poro.

4.3. Software y configuración del sistema

El control instrumental se realiza mediante el programa AutoAnalysis 5.0 (SCIWARE, Palma de Mallorca) (Becerra, *et al.*, 1999), desarrollado por el grupo de Química Analítica, Automatización y Medio Ambiente de la Universidad de las Islas Baleares en Palma de Mallorca, España. Dicho software permite la automatización de técnicas analíticas de forma que el programa principal no depende de la instrumentación utilizada, sino que ésta se puede incorporar al sistema mediante la elaboración de bibliotecas de enlace dinámico (Dynamic Link Library, DLL's) según el interés del investigador. De esta forma resulta ser muy flexible, de fácil manipulación incluso para usuarios poco experimentados y de aplicación muy general, permitiendo la combinación de distintos dispositivos e instrumentos y la elaboración de sistemas automáticos simples o combinados cuyas posibilidades van más allá de los que presentan los estrictos sistemas en flujo.

AutoAnalysis es un paquete de programas diseñado para ofrecer al usuario una gran versatilidad en la automatización de métodos analíticos. Así, mediante una selección apropiada de módulos instrumentales y las DLLs necesarias, permite la aplicación de un gran número de técnicas de flujo, tales como el FIA, SIA, MCFIA, MSFIA, etc.

Una de las grandes ventajas de AutoAnalysis es la de permitir la resolución de muchos problemas analíticos con el mismo programa, lo que evita la engorrosa necesidad de tener que aprender un programa distinto para cada uno de ellos. Así en el mismo laboratorio se puede utilizar con distintas técnicas de análisis en flujo y diferentes detectores, en medidas conductimétricas, fluorimétricas, espectrofotométricas, etc.

El diseño de AutoAnalysis para la plataforma Win32, permite que mientras se está utilizando este programa, se pueda estar trabajando simultáneamente con otros distintos, tales como un procesador de textos, un navegador, una hoja de cálculo, etc.

AutoAnalysis se divide en una aplicación principal y un conjunto de bibliotecas de enlace dinámico (DLL) para la conexión de los instrumentos al ordenador y para su control.

La aplicación principal es un programa independiente del hardware, lo que significa que cualquier configuración instrumental y cualesquiera que sean los equipos conectados al programa se usa la misma aplicación principal, con la misma interfaz de usuario, las mismas facilidades y posibilidades.

Los instrumentos se tienen que conectar a un canal de comunicación que es una DLL, de cuyo funcionamiento se encarga la aplicación de forma evidente para el usuario. Un mismo canal puede ser compartido por varios instrumentos a la vez. Para cada instrumento se debe disponer de una DLL que lo controla (Figura 9).

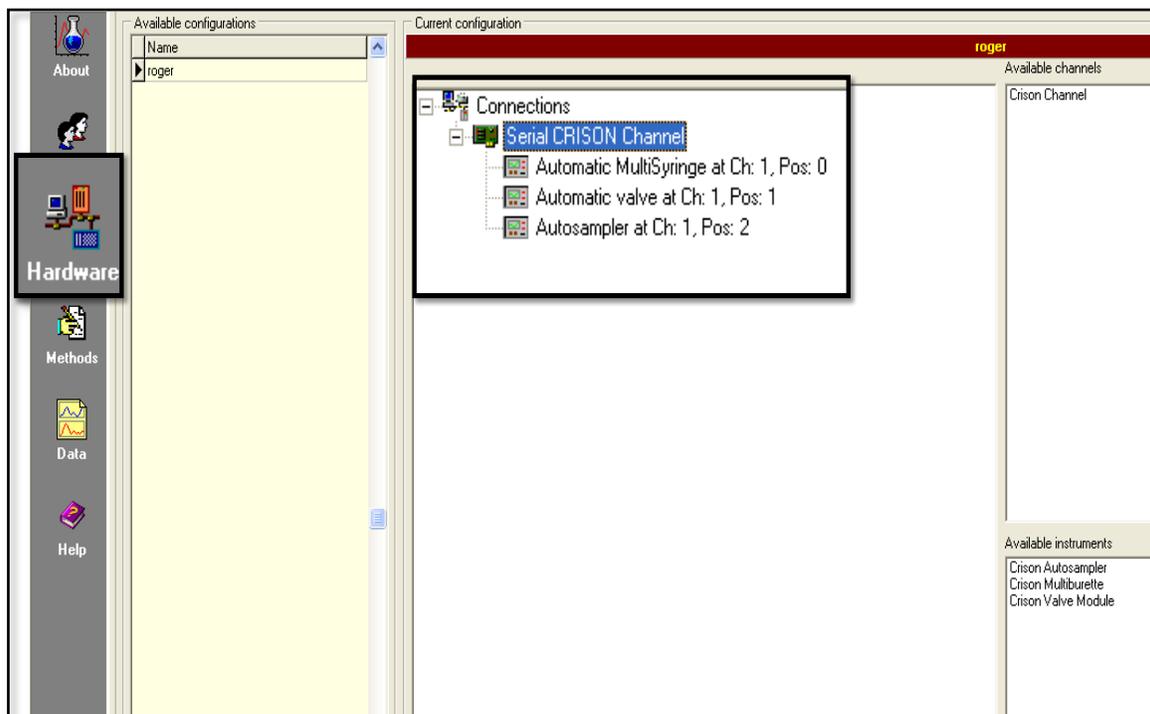


Figura 9. Menú del hardware que despliega la configuración de los instrumentos.

4.3.1 Preparación y ejecución del método analítico

Un método es una secuencia de instrucciones, donde cada instrucción es ejecutada por uno de los instrumentos conectados o también pueden ser comandos definidos por el sistema, siendo éstos del tipo de control del tiempo, condicionales, para realizar marcas, de repetición (repetición de inyecciones y definición de número de muestras), etc.

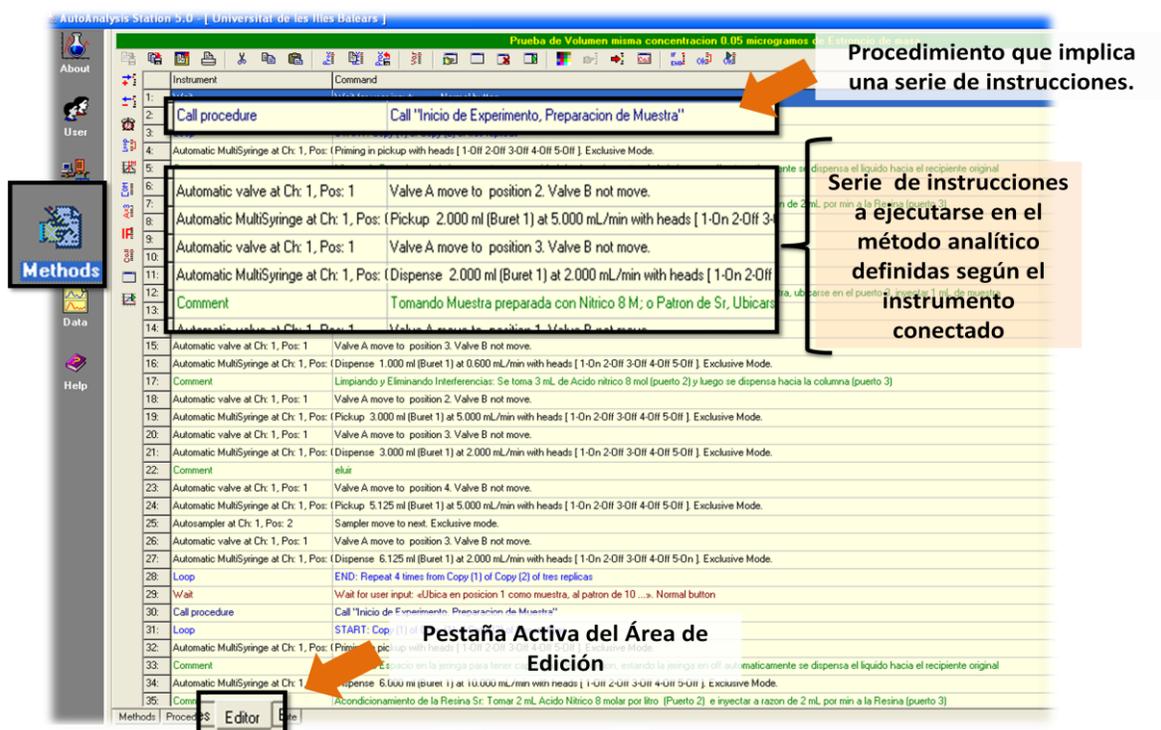


Figura 10. Ventana de AUTOANALYSIS que muestra el método y las instrucciones definidas por el usuario

AutoAnalysis permite también la definición de procedimientos, los cuales, al igual que en los métodos, consisten en una secuencia de instrucciones. Este conjunto de instrucciones puede agruparse bajo un nombre y ser utilizado en un método cualquiera. De esta forma, dicho nombre puede aparecer en varios lugares del método, evocando a una serie de comandos, sin la necesidad de volverlos a escribir.

Una vez definido el procedimiento se puede disponer de éste en la realización de métodos futuros (Figura 10)

Al definirse un método, con las instrucciones de interés, se pueden verificar cada una de ellas por medio de un simulador que realiza el programa sin poner en marcha los instrumentos instalados, esto es con el propósito de no comprometer el experimento y la instrumentación involucrada.

4.4. Sistema de detección

4.4.1. ICP-OES

La determinación de Sr total se llevó a cabo mediante un Espectrómetro de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES), Optima 5300 DV, Perkin Elmer® Inc. (Figura 11). El software empleado para la captura de datos es el WinLab32™ v 3.4. Los parámetros de operación de dicho detector se listan en la tabla 3. El Sr se midió a una longitud de onda de 407.7 nm utilizando un plasma axial.

Tabla 3. Parámetros de operación del Óptima 5300DV ICP-OES

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
RF generator power (W)	1300
Frequency of RF generator (MHz)	40
Auxiliary gas flow (L min ⁻¹)	0.2
Sample Flow Rate (mL min ⁻¹)	1.4
Integration time (s) auto	(0.05-2 s)
Analytical wavelength (nm)	Sr (407.7 nm)
Nebulizer gas flow (L min ⁻¹)	0.5
Plasma View	Axial

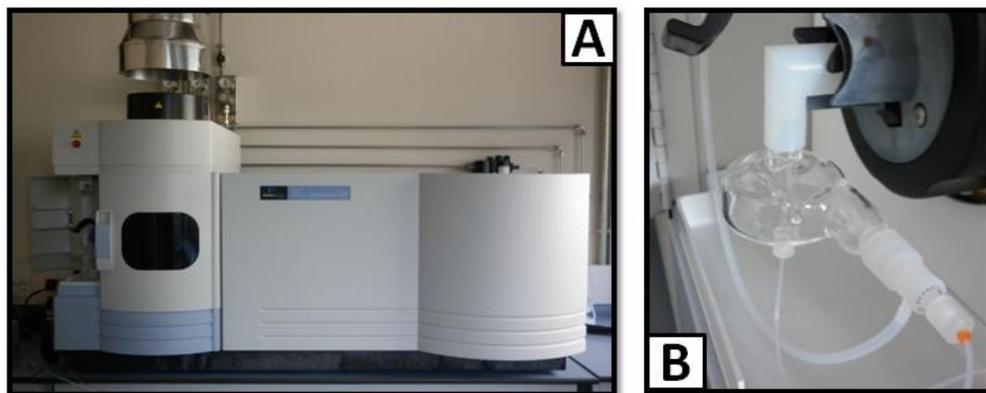


Figura 11. *A)* Vista Lateral del detector ICP-OES, Perkin Elmer. *B)* Imagen del nebulizador

4.4.2. Contador proporcional de bajo fondo

La actividad beta total se midió en un contador proporcional de bajo fondo Tennelec modelo LB-4100, a un voltaje de 1600 V y un fondo medio de 1.026 CPM (Cuentas Por Minuto). El contador es calibrado en eficiencia con un patrón de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ en equilibrio secular. La eficiencia obtenida para el conteo de partículas beta es del 34 %. (Figura 12).



Figura 12. Vista del detector y al lado izquierdo se muestra el compartimento de la plancheta.

4.5. Sistema de flujo

El sistema LOV empleado se muestra en la figura 13. La pieza del LOV (Sciware, Palma de Mallorca, España), está hecha de metacrilato, con 10 canales integrados (1,5 mm de diámetro interno/16 mm largo, exceptuando el canal de la columna con un d.i. de 3,2 mm). Esta pieza se monta sobre una válvula de selección de 10 puertos (figura 14). El puerto central de la unidad LOV está conectado a un bucle de carga, el cual a su vez se conecta por el otro extremo a una jeringa de vidrio de 10 ml (Hamilton, Suiza) manipulada por una bureta (Crison, Alella, España). El puerto central se comunica a través de un conducto central con los puertos periféricos (1-10). Uno de los canales LOV (puerto 3) hace la función de microcolumna, conteniendo la resina Sr. Esta columna se rellena con una cantidad adecuada de Sr-resina (0,11 g) evitando su compactación y así posibles sobrepresiones.

Para contener la resina en la cavidad del LOV (puerto 3), se coloca un prefiltro de fibra de vidrio (Millipore) a la salida de la columna (figura 15). Así la resina queda retenida, dejando que las disoluciones fluyan libremente.

La resina en solución de ácido nítrico 8 mol L^{-1} está contenida en una jeringa de plástico de 5 mL montada sobre el puerto 6 del microsistema integrado. Esta jeringa tiene el papel de reservorio de resina.

El depósito que contiene la solución empleada para el acondicionamiento y limpieza de la resina fue conectado al puerto 2 ($8 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$), el líquido empleado como eluyente se conectó al puerto 4 ($0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$), mientras que el puerto 1 y el puerto 10 fueron empleados para la aspiración de muestras y para direccionar los residuos, respectivamente.

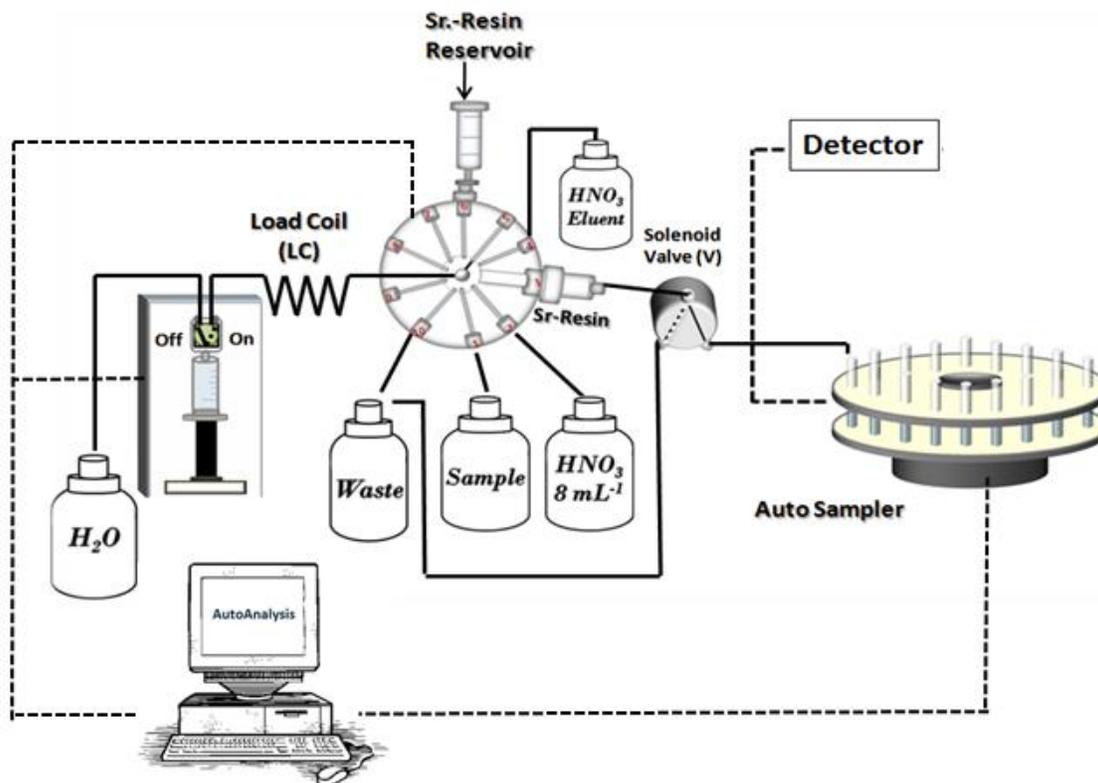


Figura 13. Sistema Lab on Valve (LOV), para aislar y detectar estroncio total por ICP-OES y ^{90}Sr por radiometría y eliminar posibles interferencias.

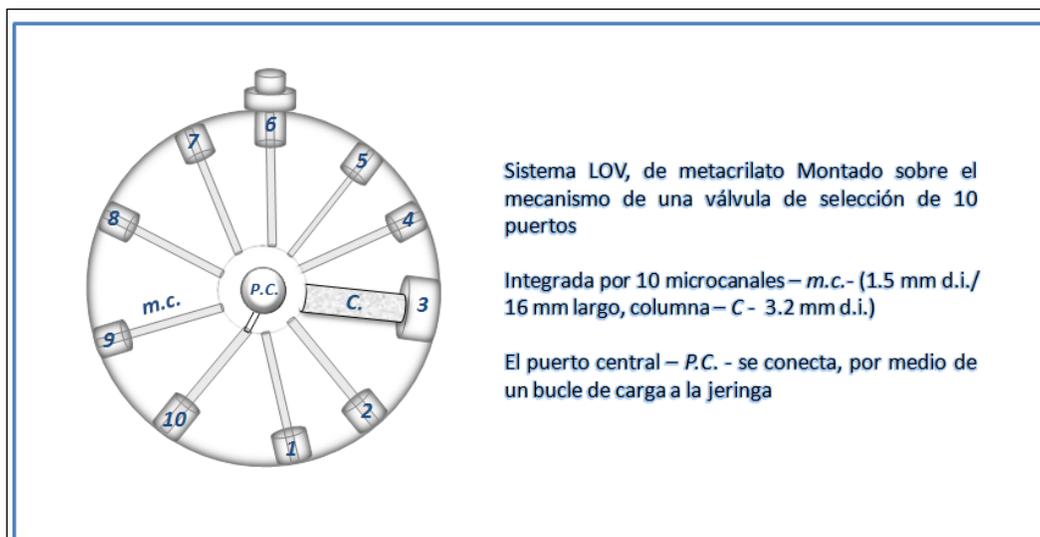


Figura 14. Esquema de Lab on Valve (LOV) que muestra como el puerto central (PC) se conecta a los diferentes canales (mc) y a la columna (C).

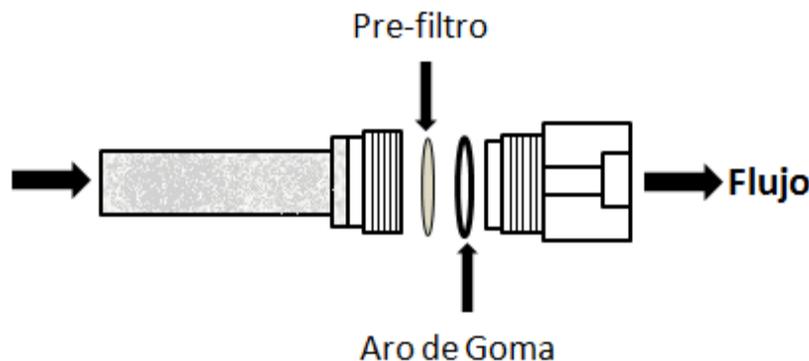


Figura 15. Esquema que muestra al pre-filtro obstruyendo la salida de la resina en la columna, que se encuentra en la unidad LOV (puerto 3).

Un módulo multijeringa (BU4S, Crison Instruments, Barcelona, España) de flujo programable, equipado con una jeringa de vidrio, es empleado como bomba tipo pistón para aspirar y dispensar los líquidos. La jeringa tiene una válvula solenoide de tres vías (N-Investigación, Caldwell, NJ, EE.UU.) en la cabeza, lo que facilita la aplicación de los regímenes multiconmutados y el direccionamiento de los líquidos (On: al sistema, Off: al depósito). Para evitar la contaminación de la jeringa con los líquidos se conecta a un depósito con agua des-ionizada la cual es empleada como líquido portador o *carrier*.

Las vías de conducción del sistema, se construyen con tubos de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0.8 mm de diámetro interno (SCIWARE, Palma de Mallorca, España). El bucle de carga permite acumular un volumen de 8.17 mL y posee un diámetro interno de 1.5 mm. Todas las conexiones son de polifluoruro de vinilideno (PVDF) (SCIWARE, Palma de Mallorca, España) excepto la unión que conecta la columna con el sistema la cual es de metacrilato. El puerto 3 está conectado a una electroválvula de conmutación V (On: en línea; Off: al residuo), que ayuda a direccionar el flujo de la manera deseada (figura 16).



Figura 16. Válvulas solenoides de multiconmutación externa (Takasago Electronic Inc.) usadas para direccionar el fluido. La tercera válvula de izquierda a derecha es la que se empleó en el método propuesto.

4.6. Procedimiento

La secuencia completa de las operaciones para la separación y pre-concentración del estroncio se muestra en la tabla 4 y de forma gráfica en la figura 17.

A continuación se describen cada una de las operaciones.

1. *Carga de la resina.* La resina se encuentra en suspensión en una solución de ácido nítrico (8 mol L^{-1}) en el reservorio ubicado en el puerto 6, de tal forma, que el puerto central se direcciona hacia el canal correspondiente, cargándose la cantidad necesaria de perlas de resina. Posteriormente el conducto central es programado para orientar el fluido hacia la columna (puerto 3) inyectando la cantidad apropiada de resina hasta llenar completamente el canal, formando la columna de extracción en fase sólida.
2. *Acondicionamiento de la resina.* Para el acondicionamiento de la resina, el puerto central de la válvula de selección se conecta al puerto 2, en donde se extraen 2 mL de ácido nítrico 8 mol L^{-1} . Posteriormente la cantidad

cargada es inyectada mediante un caudal de 2 mL min^{-1} al puerto 3 donde se encuentra la columna con resina; la válvula solenoide se encuentra desactivada, mandando el líquido al desagüe o *Waste*.

3. *Carga de muestra.* Una vez que la columna está lista, se cargan los mililitros deseados del estándar preparado o de muestra (puerto 1), para posteriormente ser inyectados a la columna con resina (puerto 3) a un caudal de 0.6 mL min^{-1} ; la válvula solenoide continua desactivada. Es este paso donde la resina acondicionada retiene al Sr.
4. *Eliminación de las Interferencias.* El conducto central de la válvula de selección se posiciona en el puerto 2, para tomar del depósito 0.5 mL de ácido nítrico 8 mol L^{-1} en el bucle de carga, posteriormente se conecta el puerto central con el puerto 3, dispensando el ácido cargado a un caudal de 2 mL min^{-1} . Con esto se asegura la eliminación de posibles interferentes y se logra una retención máxima del Sr. La válvula solenoide permanece desactivada.
5. *Elución de Estroncio.* En esta etapa, el estroncio retenido en la columna es eluído. El conducto central de la válvula de selección se direcciona hacia el puerto 4, cargando 5.125 mL de $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, inmediatamente después el puerto central se conecta con el puerto 3 para dispensar los 5.125 mL (caudal de 2 mL min^{-1}) más 1 mL de *carrier*, con el propósito de asegurar que todo el volumen eluído llegue al recipiente. Es en este punto donde la válvula solenoide se activa, direccionando el líquido hacia el *autosampler*.
6. *Cambio de muestra.* Para eliminar la posible presencia de muestra anterior, se carga nuevamente muestra (puerto 1), y se dispensa un volumen suficiente para asegurarse de que toda la tubería de la muestra está completamente llena de la muestra siguiente, enviándolo al desagüe (puerto 10). Esto eliminará cualquier residuo o presencia de la muestra anterior.

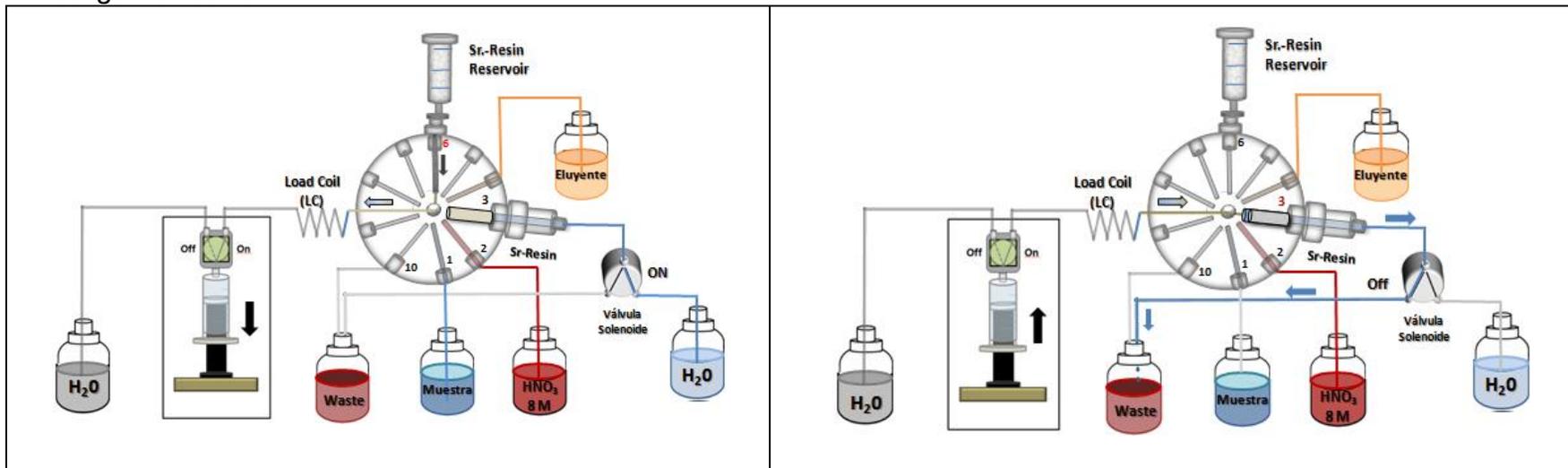
7. *Cambio de Resina.* El cambio de resina se realizará dependiendo del tipo de muestra que se analice, ya que a matrices más complejas menor duración de la resina. La columna es regenerada reemplazando la resina automáticamente. Para esto, es necesario que la resina usada sea cargada en el bucle de carga, para posteriormente dispensarla al desagüe. Luego se comienza en el punto 1.

Tabla 4. Procedimiento automático para la separación y pre-concentración de estroncio.

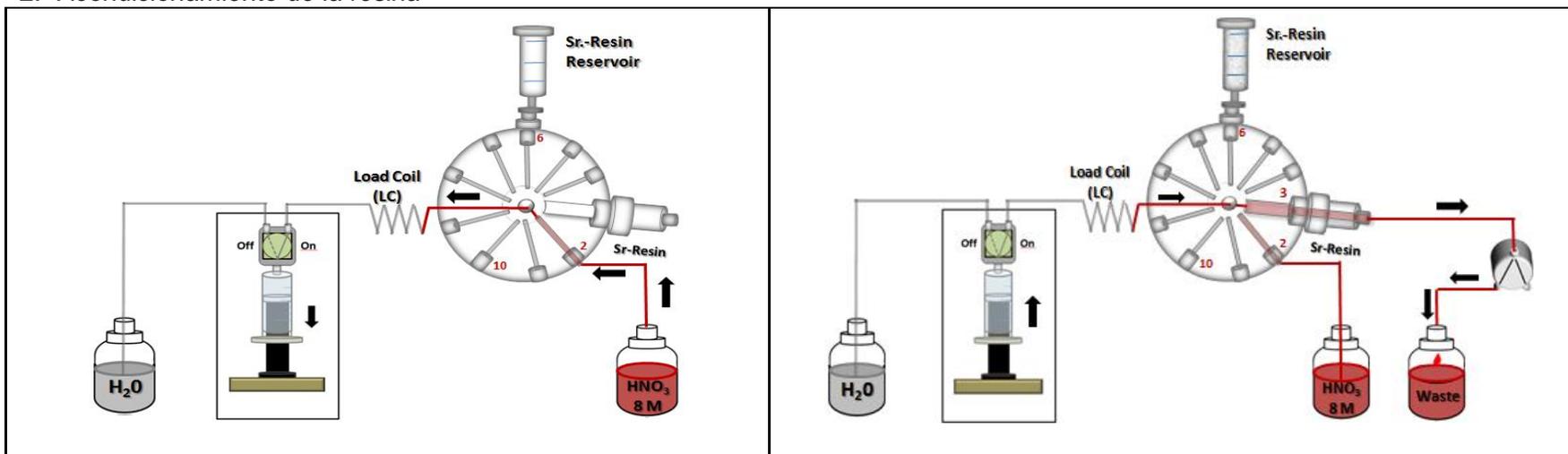
Etapa	Caudal (mL min⁻¹)	LOV posición	Válvula solenoides
<i>Carga de resina</i>			
(a) Carga de resina en el bucle	5	6	off
(b) Llenado de columna	2	3	off
<i>Acondicionamiento de la Sr-resina</i>			
(a) Cargar 2 mL de HNO ₃ 8 mol L ⁻¹ en el bucle de carga	5	2	off
(b) Enjuagar con 2 mL la columna	2	3	off
<i>Carga de muestra</i>			
(a) Cargar X mL de muestra en el bucle	5	1	off
(b) Enjuagar con X mL la columna	0.6	3	off
<i>Eliminación de las interferencias</i>			
(a) Cargar 0.5 mL de HNO ₃ 8 mol L ⁻¹ en el bucle de carga	5	2	off
(b) Enjuagar con los 0.5 mL la columna	2	3	off
<i>Elución del estroncio</i>			
(a) Cargar 5.125 mL de HNO ₃ 0.01 mol L ⁻¹ en el bucle	5	4	off
(b) Enjuagar la columna con 6.125 mL.	2	3	on
<i>Cambio de muestra</i>			
(a) Cargar 1 mL de nueva muestra	5	1	off
(b) Desechar 2 mL al desagüe	5	10	off
<i>Reemplazo automático de resina</i>			
(a) Absorber la resina usada	5	3	off
(b) Desechar la resina usada	5	10	off
(c) Cargar la nueva resina	5	6	off
(d) Llenar la columna	2	3	off

En la posición *Off* la válvula solenoide se encuentra desactivada direccionando los líquidos al desagüe y en la posición *On*, la válvula está activada dirigiendo el líquido al recipiente que lo contiene, o en su caso hacia el sistema.

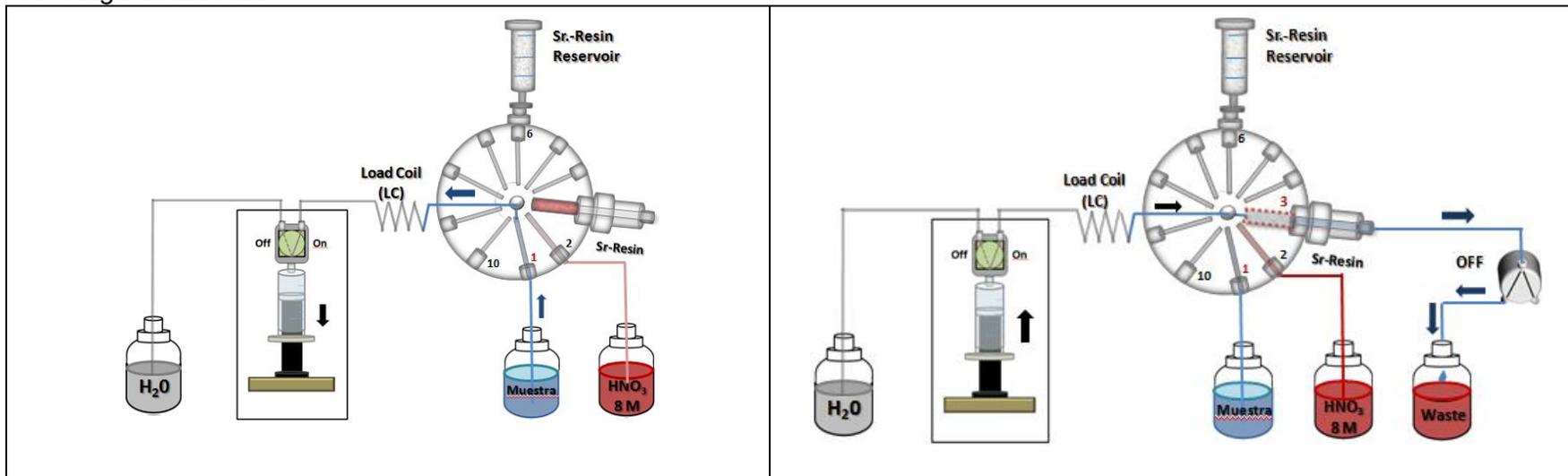
Figura 17. Ilustraciones que muestran paso a paso el procedimiento automático para la separación y pre-concentración de Estroncio
 1. *Carga de resina*



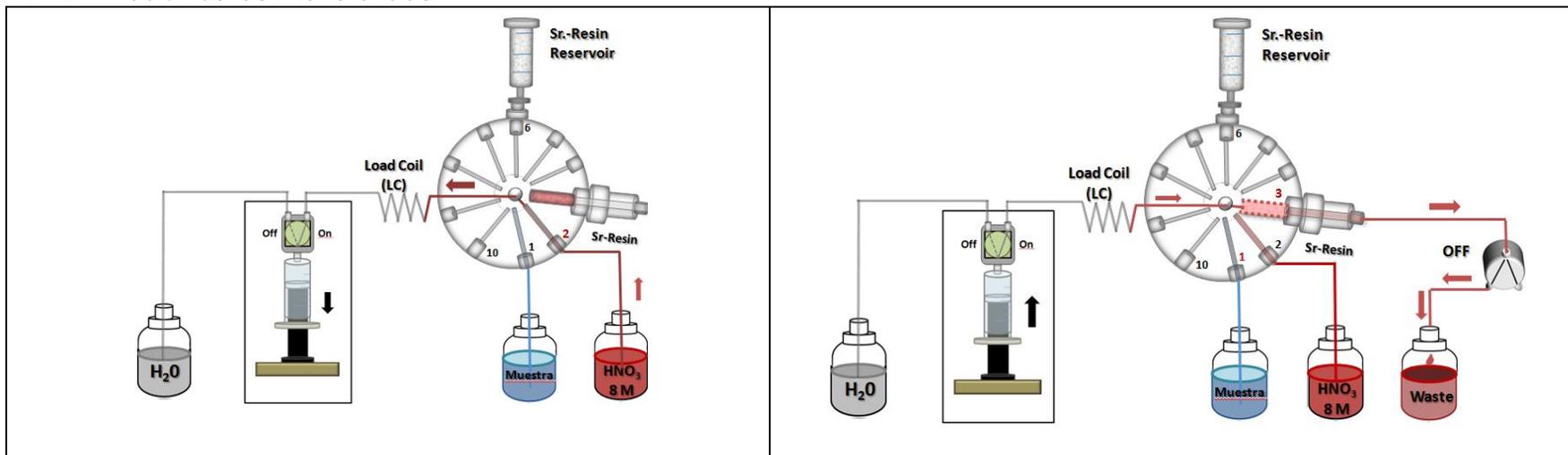
2.- *Acondicionamiento de la resina*



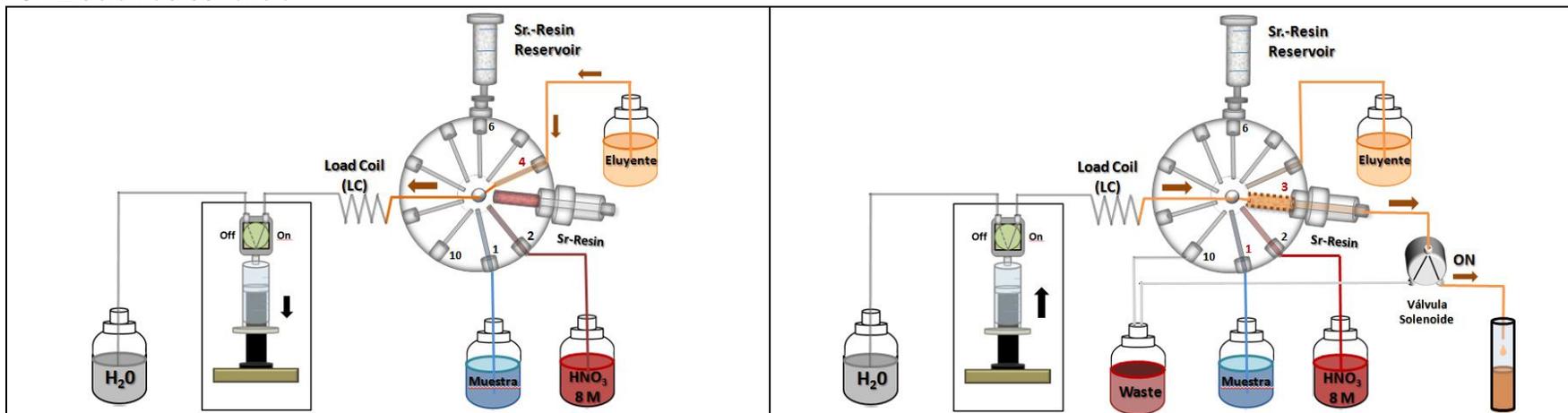
3.- Carga de muestra



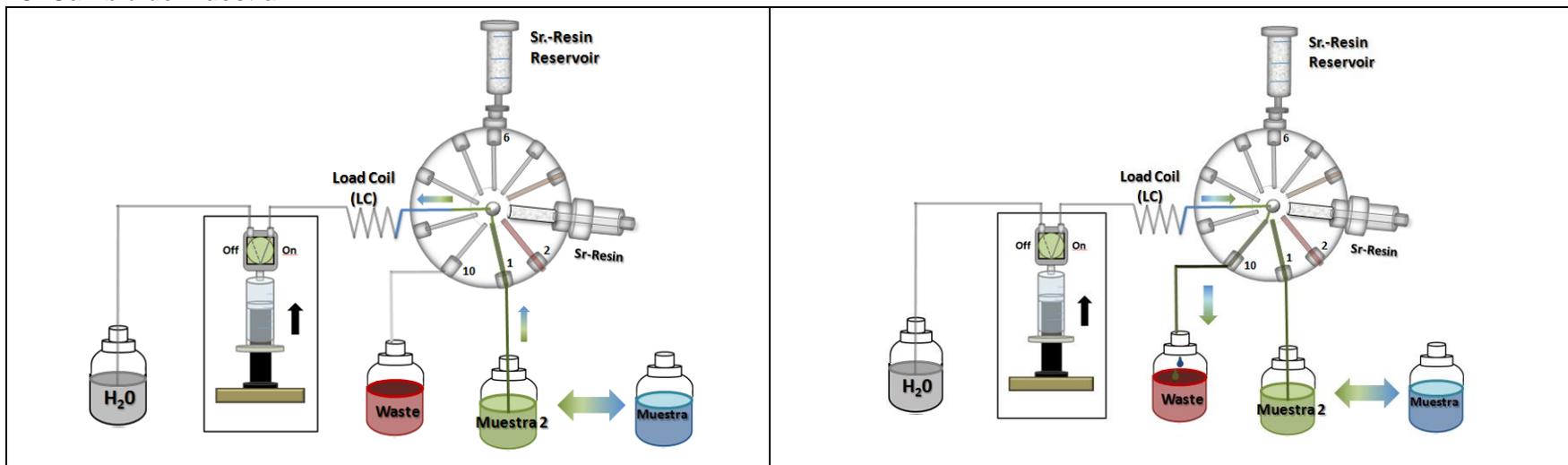
4.- Eliminación de las interferencias.



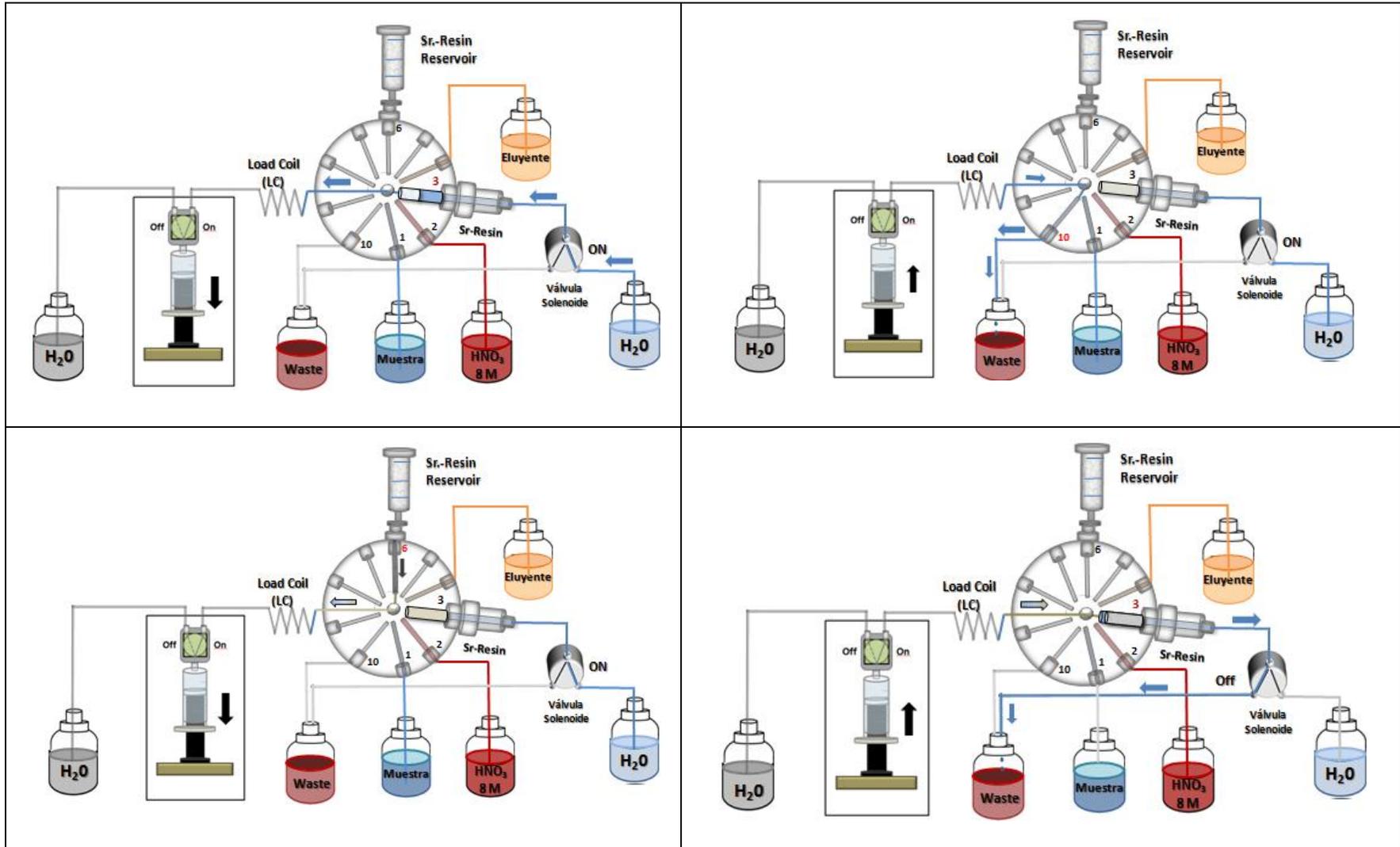
5.- Elución de estroncio



6. Cambio de muestra



7.- Cambio de resina



El procedimiento mencionado permite la separación del estroncio de la matriz de la muestra, para posteriormente ser eluído. Dicho eluato es el que se destina a la medición, ya sea mediante un detector ICP-OES (estroncio total) o con un contador proporcional de bajo fondo (^{90}Sr), por lo tanto se dice que el procedimiento es automático para las etapas de separación y preconcentración de Sr.

4.7. Diseño de experimentos

El diseño de experimentos (DOE), es un enfoque sistemático en el que el investigador manipula una variable(s) o factor(es), bajo estrictas condiciones controladas y examina si los cambios efectuados tienen un efecto significativo sobre la respuesta(s) según el propósito de la investigación. Las variables sólo pueden asumir un número limitado de valores posibles, conocidos como niveles de factor (Montgomery, 2009).

El diseño de experimentos (Leardi, 2009; Lundstedt, *et al.*, 1998; y Brasil, *et al.*, 2005) trata de cómo dirigir y planificar los experimentos para extraer la máxima cantidad de información a partir de los datos adquiridos con el menor número de ensayos experimentales. La idea fundamental es variar todos los factores importantes simultáneamente en un conjunto de experimentos planificados, y conectar los resultados con la variable respuesta mediante un modelo matemático. El modelo estimado se utiliza para interpretar, predecir y optimizar. Al optimizar el método de una forma multivariante se evitan las limitaciones del método univariante, tales como tener una comprensión limitada de los efectos de los factores y no alcanzar el óptimo real.

El método se puede aplicar para determinar los factores que son más importantes en la obtención de objetivos útiles en un proceso (Real, *et al.*, 2007, Xu, *et al.*, 2011; y Dufailly, *et al.*, 2007). Bajo el control del investigador, estos factores son sistemáticamente modificados a lo largo de dos o más niveles. Los

experimentos se realizan de acuerdo a una matriz ortogonal para mostrar los efectos potenciales que cada factor principal puede tener sobre una respuesta.

Los resultados son analizados estadísticamente con lo cual se revela cuál de estos factores tiene un efecto significativo, descartándose los no significativos para futuros experimentos. Es por eso que la optimización del método se llevó a cabo mediante un diseño experimental, permitiéndonos determinar en primer instancia cuáles son las variables significativas y si la interacción entre éstas tiene un efecto trascendente en la respuesta; así como también, establecer los niveles de los factores que dan lugar a condiciones óptimas y predecir los valores de la variable respuesta para ciertos niveles de los factores.

En el método se siguió el siguiente procedimiento: en primer lugar se realizó un estudio preliminar de las variables independientes o *screening* (Araujo y Brereton, 1996-I), y a continuación, con las variables o sus interacciones que fueron significativas, se llevó a cabo la optimización con un diseño superficie respuesta (Araujo y Brereton, 1996-II). En todos los casos se incluyeron tres puntos centrales, para estimar el error, la pérdida de linealidad en el centro del intervalo, y además determinar los intervalos de confianza del modelo seleccionado.

Para el *screening* se realizó un diseño factorial completo (*Full factorial*) 2^k , donde k es el número de factores. Este diseño permite estimar los efectos de las variables principales y sus interacciones. Con los resultados del *screening* se evaluó mediante el gráfico de Pareto y la tabla de ANOVA, las variables a ser consideradas para los ensayos de superficie- respuesta.

El diseño central compuesto (DCC) es la clase más popular de diseños usados para ajustar un modelo de segundo orden (un polinomio que describa la curvatura del sistema).

Se seleccionó un diseño central compuesto con 4 puntos de cubo, 4 puntos axiales y 3 puntos centrales, dándonos un total de 11 corridas experimentales, con una distancia axial (α) igual a 1, donde los puntos (vértices) de cubo, permiten la estimación de efectos lineales y de interacción. Los puntos centrales permiten

verificar la curvatura, pero no los términos cuadráticos individuales y son los puntos axiales los que estiman los términos cuadráticos.

Los factores de interés se determinaron tomando como referencia algunos trabajos previos (Yamila, *et al.*, 2004) así como también las características propias de la resina empleada para la retención del estroncio (TRISKEM International, France), entre ellas que la afinidad del estroncio a la Sr-Resin se incrementa en un medio ácido de 3 a 8 mol L⁻¹ de HNO₃, mientras que ésta decrece notablemente en el orden de concentración de 10⁻² hasta los 10¹ mol L⁻¹ del mismo ácido.

Para acondicionar la resina y lograr una optima retención del estroncio, la concentración de ácido nítrico empleada fue de 8 mol L⁻¹. Los factores y sus niveles que se buscaron evaluar se muestran en la tabla 5, donde para cada factor se especificaron tres niveles incluyendo el punto central, que corresponde a la corrida experimental determinada por el valor medio entre los niveles alto y bajo de cada factor.

Tabla 5. Factores a optimizar

Factores	Nivel Bajo (-1)	Punto Central (0)	Nivel Alto (1)	Unidades
Concentración	0.01	0.03	0.05	mol L ⁻¹
Vol. eluyente	1	3.5	6	mL
Caudal elución	0.6	1.3	2	mL min ⁻¹

La adición de puntos centrales (0) al diseño nos permite detectar la curvatura en los datos ajustados, es decir en la superficie de respuesta. La curvatura generalmente está presente cuando la configuración de factores está cerca de un valor de respuesta máximo o mínimo. Además los puntos centrales nos permiten estimar la variabilidad sin tener que replicar todos los puntos axiales (experimentos correspondientes a los niveles alto y bajo de los factores).

4.8. Cálculos para radioestroncio

A continuación se presenta la forma en que se empleó la ecuación de Bateman para los cálculos de la determinación de la actividad del ^{90}Sr . Dicha ecuación ya se ha empleado en trabajos previos semejantes a este, en los cuales el principal objetivo ha sido la determinación de ^{90}Sr (Miró, *et al.*, 2002; y Yamila, *et al.*, 2004). Es importante mencionar que las mediciones fueron realizadas por un detector proporcional de bajo fondo, configurado a un voltaje de 1600 V para realizar el conteo de las partículas beta.

Ecuación Bateman para Sr-90

$$A_{\text{Sr}90}(0) = \frac{A_{t2}e^{\lambda_{Y90}t2} - A_{t1}e^{\lambda_{Y90}t1}}{2(e^{\lambda_{Y90}t2} - e^{\lambda_{Y90}t1})}$$

Donde:

$A_{\text{Sr}90}(0)$ es la actividad inicial del ^{90}Sr (cuando el ^{90}Y hijo es separado de su padre ^{90}Sr , al ser éste retenido en la columna).

λ_{Y90} es la constante de decaimiento del ^{90}Y ($\lambda_{Y90} = \ln 2 / T_{1/2}$ del ^{90}Y).

A_{t1} y A_{t2} es la actividad beta total, a $t1$ y $t2$ respectivamente, donde $t1$, es el tiempo en que se da inicio a la medición de la plancheta inmediatamente después de la separación; y $t2$ es el tiempo que da inicio al segundo conteo, transcurridos unos 7 días de la primera medición.

Actividad Beta total (A_{ti})

Se mide el número total de sucesos en la plancheta de la muestra, registrados por el sistema de contaje durante 1000 minutos.

La *actividad beta total* a un tiempo determinado (A_{ti}) expresada en Bq y referida al ^{90}Sr - ^{90}Y , se calcula como:

$$A_{ti} = \frac{(cpm\beta - cpmb\beta) - \gamma * (cpm\alpha - cpmb\alpha)}{60 * E * F}$$

Donde:

$cpm\beta$, son las cuentas beta por minuto de la muestra (voltaje beta),

$cpmb\beta$, son las cuentas beta por minuto del blanco (voltaje beta),

$cpm\alpha$ son las cuentas alfa por minuto de la muestra (voltaje alfa)

$cpmb\alpha$ son las cuentas alfa por minuto del blanco (voltaje),

E es la eficiencia del recuento, en cuentas por bequerelio, la cual es calculada por la relación entre las cuentas observadas y las cuentas teóricas de un patrón conocido y certificado.

F es el factor de autoabsorción correspondiente al espesor másico de la muestra, que se define como la cantidad de partículas beta que logran salir de la muestra y llegan al detector, por lo tanto dependen de la masa de la muestra. Se obtiene experimentalmente para cada detector.

γ es el *spill-over* de la medida beta, que se expresa como:

$$\gamma = \frac{\text{cuentas patrón } \alpha (V\beta)}{\text{cuentas patrón } \alpha (V\alpha)}$$

Donde:

cuentas_{patrón α} (V_β) son las cuentas de un patrón alfa registradas en el voltaje beta. Es decir, se mide una muestra certificada de un patrón emisor alfa, ajustando al detector a voltaje para mediciones beta.

cuentas_{patrón α} (V_α) son las cuentas de un patrón alfa registradas en el voltaje alfa. Es decir, el equipo se ajusta al voltaje alfa registrándose sólo emisiones alfa de la muestra.

Se hace la división entre 60, ya que los bequerelios se refieren a desintegraciones por segundo, y las cuentas se registran por minuto (CPM).

La ecuación de la actividad se aplica para los dos contajes realizados a diferentes tiempos, t1 y t2. Así, t1 corresponde a la fecha y hora en que se da inicio a la primera medición de la plancheta inmediatamente luego de la separación; y t2 se refiere a la fecha y hora de puesta en marcha del contaje siete días después del primero. Una vez calculadas ambas actividades beta total, se hace la sustitución en la ecuación de Bateman, para obtener finalmente la actividad del ⁹⁰Sr.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de la optimización de las variables, y de los parámetros analíticos del sistema LOV propuesto. Así mismo, se dan a conocer los resultados de los análisis de interferentes, la validación del método y su aplicación a distintas muestras ambientales de agua.

5.1. Diseño del sistema de flujo

El sistema LOV permitió la apropiada manipulación de la muestra y de los reactivos en un modo secuencial consiguiendo flujos en forma directa y reversa. Además de distinguirse por su compacidad, otra ventaja del “lab-on-valve” es la posición rígida y permanente de los canales de procesamiento de la muestra, lo que asegura la repetitividad de las manipulaciones de microfluidos, proporcionando robustez y precisión.

El acoplamiento de un módulo multijeringa (BU4S, Crison Instruments, Barcelona, España) con tasa de flujo programable permitió una considerable reducción del consumo de reactivos, de la generación de desechos y del tiempo destinado al análisis (3-5 inyecciones por hora, según el volumen de muestra analizado). También se consiguió la completa automatización del cambio de resina, gracias a la renovación en línea de las partículas de resina.

5.2. Optimización

La optimización de las variables químicas y físicas que tienen efectos en el sistema desarrollado, se realizaron utilizando como respuesta la concentración de Sr total medido con ICP-OES. Es importante mencionar que el propósito fundamental de la optimización fue el de maximizar la respuesta, es decir, conseguir una separación máxima del estroncio del resto de la matriz de la muestra y una máxima elución del estroncio retenido en la columna de extracción.

Una vez definidas las variables a optimizar, se estableció un diseño factorial completo para tres factores con 2 niveles, agregando 3 puntos centrales, mediante el software estadístico Minitab 15 [1]. Por lo tanto se realizaron once experimentos, cuyo orden, configuración y respuesta se muestran en la tabla 6.

[1] Minitab Inc, Minitab Statistical Software (State College PA, Pennsylvania, USA, 2006)

Tabla 6. Orden de la corrida experimental

<i>Experimento</i>	<i>Concentración del eluyente</i>	<i>Volumen del eluyente</i>	<i>Caudal</i>	<i>Intensidad absoluta</i>
5	1	1	-1	98389
4	1	-1	-1	35609
10	-1	-1	1	38959
11	0	0	0	98107
7	-1	1	-1	122051
2	1	1	1	94307
6	-1	-1	-1	39067
3	0	0	0	99616
9	1	-1	1	41341
8	0	0	0	97187
1	-1	1	1	122840

Los niveles se expresan codificados para el nivel bajo, punto central y nivel alto, como -1, 0 y 1 respectivamente, cuyos valores reales se muestran en la tabla 5.

La respuesta se midió como intensidad absoluta obtenida directamente del detector ICP-OES. Con esta información, se realizó el análisis de los factores, para determinar cual o cuales tienen efecto significativo en la respuesta.

El grado de significancia de los efectos se evaluó, por medio del *P-Value*, que se refiere al nivel de probabilidad límite para decidir si existe o no un cambio significativo en la respuesta al cambiar los niveles de los factores (Prueba de hipótesis). Un factor es considerado significativo si *P* es menor que el 5%. Por lo tanto, de las variables estudiadas, se seleccionaron la concentración y volumen de eluyente para buscar los puntos críticos dentro del dominio experimental estudiado. Los resultados presentados en la tabla 7 muestran que el factor caudal de elución no ejerce un efecto significativo sobre la respuesta, dentro del rango estudiado.

El gráfico de Pareto (Figura 18) proporcionó la importancia relativa de los efectos individuales y de sus interacciones colocando los valores absolutos de los efectos en orden decreciente. La línea de referencia en la gráfica indica cuáles efectos son significativos y corresponde a un α del 5%, por lo tanto indica el efecto mínimo significativo para un nivel de confianza del 95%. La longitud de las barras horizontales son proporcionales a los valores de t-Student para cada efecto, cualquier efecto o interacción que exceda dicha línea es considerado significativo. De tal forma que el gráfico de Pareto muestra cuáles factores tienen un efecto significativo sobre la retención del estroncio, y cuáles factores pueden variarse sin afectar la respuesta. En este caso es fácil observar que la concentración del eluyente, el volumen de elución y su interacción, son factores significativos que tienen una influencia sobre la retención y elución del estroncio.

Tabla 7. P-value de los efectos de los factores

Término	Efecto	T	P
Constante.		170.8	0
Concentración del eluyente	-13318	-15.35	0.004
Volumen del eluyente.	70653	81.46	0
Caudal del eluyente	583	0.67	0.571

P-value > 0.05, Factor no influyente en la respuesta

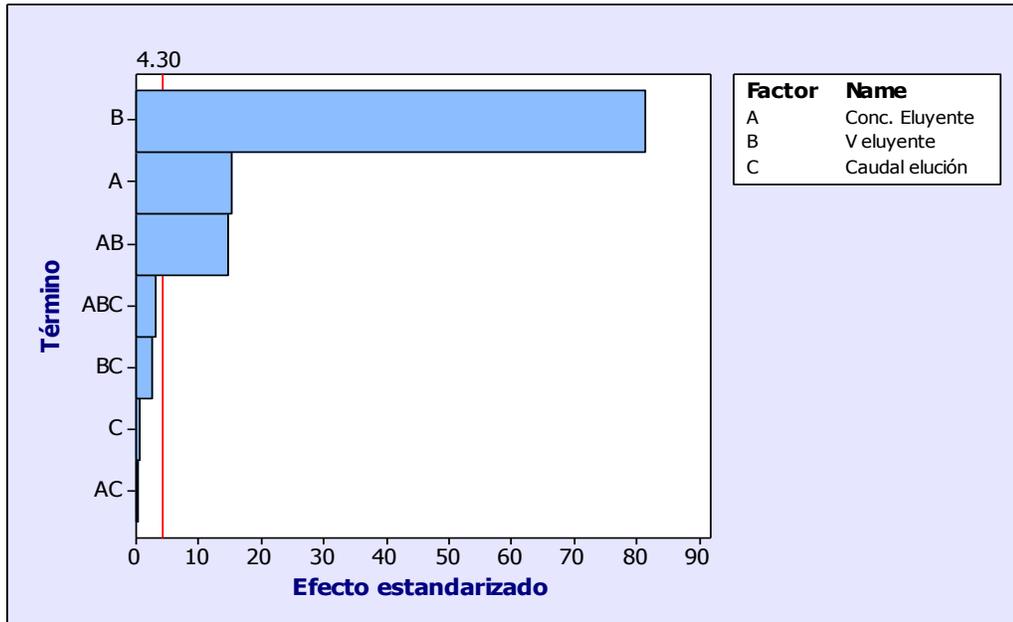


Figura 18. Gráfico de Pareto para los efectos estandarizados de los factores y sus interacciones a un nivel de confianza del 95%.

Antes de proceder a realizar la superficie de respuesta es importante verificar que exista curvatura en nuestros datos; para ello se realizó un análisis de varianza (Tabla 8). La presencia de curvatura indica que los datos no se ajustan a un modelo lineal y podemos buscar los valores críticos de las variables mediante un modelo cuadrático (superficie-respuesta).

Tabla 8. Análisis de varianza

Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Regresión	4	11946146852	11946146852	2986536713	638.11	0.000
Lineal	2	10338287583	10338287583	5169143792	1104.44	0.000
cuadrado	1	1281203399	1281203399	1281203399	273.	
interacción	1	326655870	326655870	326655870	69.	
Error residual	6	28081888	28081888	4680315		
Error puro	6	28081888	28081888	4680315		

P-value < 0.05, existe curvatura por parte de los datos, por lo tanto pueden ajustarse a un modelo cuadrático

P
0.000
0.000
0.000
0.000

Según los resultados mostrados en la tabla ANOVA, para un nivel de confianza del 95%, se verifica que el p-value es muy cercano a cero, concluyendo que los datos se podrán ajustar a un modelo cuadrático.

Con los resultados del *screening*, se buscaron los valores críticos de las variables volumen de eluyente y concentración del mismo. En los siguientes experimentos se fijó el valor del caudal en 2 mL min^{-1} , pues es el valor máximo de la variable que se evaluó anteriormente y que permite reducir el tiempo requerido por el análisis, aumentando la frecuencia del método.

Para el desarrollo de una superficie de respuesta se seleccionó el diseño central compuesto, para dos variables con dos niveles, 3 puntos centrales y un valor de alfa de 1. Los niveles y valores de los mismos para cada factor se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Rango de valores de superficie de respuesta

Factores	Nivel Bajo (-1)	Punto Central (0)	Nivel Alto (1)	Unidades
Concentración	0.01	0.03	0.05	mol L^{-1}
Vol. eluyente	1	3.5	6	mL

El orden, la configuración y la respuesta expresada como intensidad absoluta de los experimentos se muestran en la tabla 10.

Siguiendo el orden de los experimentos y con la configuración apropiada de los niveles de los factores, se realizó la medición de las fracciones eluidas directamente del método diseñado.

Tabla 10. Orden y respuesta de los experimentos

<i>Orden</i>	<i>Concentración del eluyente (HNO₃)</i>	<i>Volumen de elución</i>	<i>Intensidad</i>
1	0	0	98523
2	1	1	98043
3	1	0	89706
4	0	1	90230
5	-1	0	103800
6	0	0	99529
7	-1	1	117275
8	1	-1	35528
9	0	-1	36768
10	-1	-1	33564
11	0	0	96137

Con los datos obtenidos se realizó el análisis de la superficie de respuesta, ajustando los términos a un modelo cuadrático completo. Para dicho modelo se hizo un análisis de normalidad a los residuos y un análisis de la varianza para evaluar la pérdida de ajuste (*Lack of fit*).

La prueba de Anderson-Darling es una prueba de normalidad para un nivel de confianza del 95%, que emplea el *P-value* para decidir si existe normalidad para valores mayores a 0.05.

En la figura 19, se observa que los residuos se alinean razonablemente indicando una distribución normal, lo que queda confirmado con un valor de *P-value* de 0.984. Debido a la tendencia lineal que guardan los residuos, podemos establecer que existe un buen ajuste entre el modelo definido y los datos obtenidos.

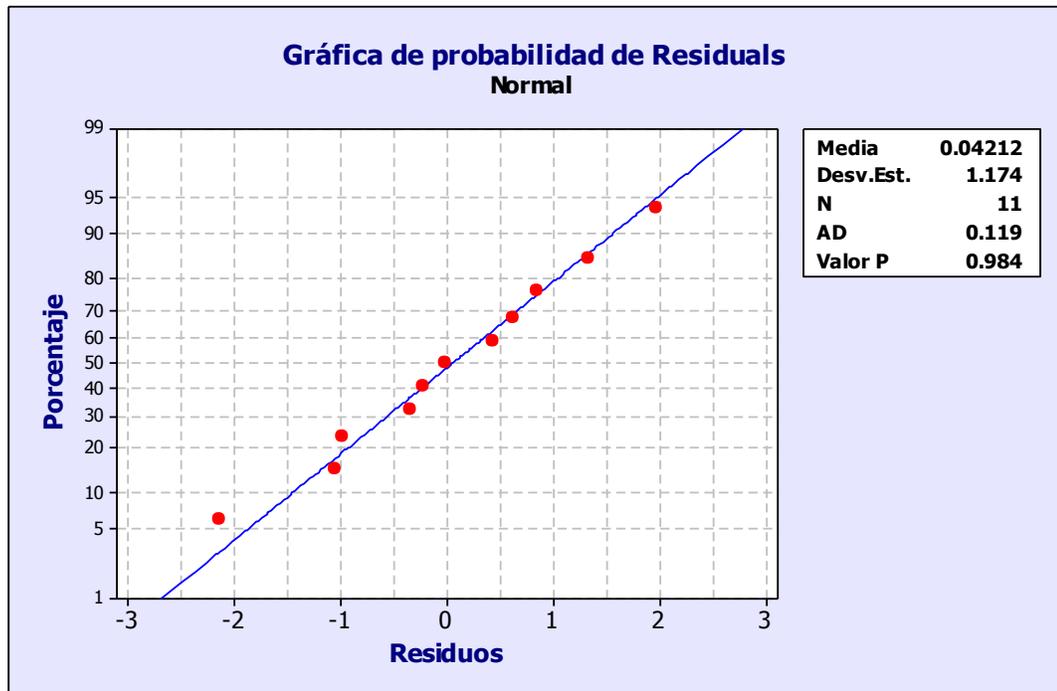


Figura 19. Distribución normal de los residuos.

Haciendo uso de la herramienta “optimizador de respuesta” del software Minitab, se obtuvo un gráfico con valores óptimos de las variables para lograr la máxima respuesta (figura 20). En la figura se muestran en rojo (los números encerrados entre corchetes y la línea vertical) los valores codificados de los niveles de los factores en los que se logra la máxima señal de estroncio, alcanzando como máximo predictivo (línea punteada azul), el valor de Y que se encuentra en azul.

La letra D mostrada en la parte superior izquierda señala la deseabilidad, la cual evalúa la efectividad con la que la combinación de variables de entrada o factores satisface la meta de optimización que se haya definido para la respuesta (maximizar). D toma valores de 0 a 1, donde cero indica que existe una muy baja efectividad en esa combinación de valores para alcanzar el máximo, mientras que el 1 constituye el valor más deseado y el indicativo de que se ha alcanzado el óptimo buscado. Por lo tanto podemos concluir que para un valor de $D=0.99971$, la configuración de valores para nuestras variables es la más óptima en lo que a maximizar la respuesta se refiere.

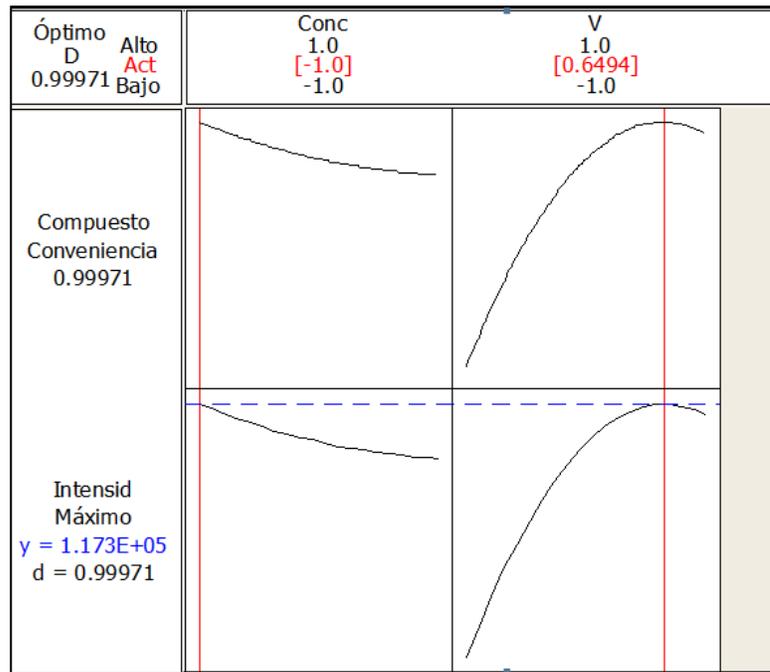


Figura 20. Valor óptimo alcanzado por los valores de los factores que tienen un efecto sobre la separación del estroncio

En resumen, del gráfico anterior puede interpretarse que para obtener una intensidad máxima se requiere que la variable “concentración del eluyente” se maneje en su nivel más bajo, es decir, a una concentración de 0.01 mol L^{-1} de ácido nítrico, mientras que la variable “volumen de eluyente” a un nivel de 0.6494, que decodificando equivale a un volumen de 5.125 mL. En la tabla 11 se muestran los valores críticos para ambas variables estudiadas.

Tabla 11. Valores óptimos de operación

<i>Parámetro optimizado</i>	<i>Valor crítico</i>
Concentración del eluyente (HNO ₃).	0.01 mol L^{-1}
Volumen de elución	5.125 mL

5.3. Parámetros analíticos

Una vez establecidos los valores críticos de las variables que tienen un efecto significativo en la determinación del estroncio, se procedió a realizar una serie de experimentos para calcular los parámetros analíticos característicos del método propuesto.

Los parámetros analíticos referidos a la capacidad de retención del estroncio en la columna, su elución, la durabilidad de la columna y la frecuencia de análisis se llevaron a cabo por medio del detector ICP-OES. Los parámetros referidos a los detectores (límites de detección y rango lineal de trabajo) se calcularon para cada uno de ellos.

En la tabla 16, que se muestra al final de esta sección, se presentan los resultados de los parámetros analíticos calculados.

5.3.1. Factor de preconcentración

Los volúmenes de muestra a ser preconcentrados variaron entre 0.1 y 8 mL, ya que 0.1 mL es el volumen más pequeño permisible que conservó la repetibilidad, mientras que los 8 mL constituyen el volumen máximo de muestra que se pasa por la resina con el que se obtiene una recuperación superior al 90%.

Por lo tanto, se puede calcular un factor de preconcentración para volúmenes de muestra superiores a 5.125 mL, debido a que ese es el volumen óptimo de eluyente. De tal forma que se consigue un factor de preconcentración máximo de 1.6, correspondiente a los 8 mL de volumen de muestra que soporta la resina. Para volúmenes de muestra inferiores a este valor no existe preconcentración, pero sí existe una dilución, lo cual es provechoso para aquellas muestras altamente concentradas que puedan implicar un peligro al analista. Por lo que una cantidad mínima de 0.1 mL de volumen es suficiente para determinar la presencia de ^{90}Sr como es el caso de muestras de desechos nucleares.

5.3.2. Rango lineal de trabajo

El rango lineal de trabajo se estableció únicamente para el detector ICP-OES, ya que para el contador proporcional de bajo fondo basta con reducir el tiempo de conteo si la actividad fuera muy elevada.

Para establecer el rango de trabajo lineal en el ICP-OES, se prepararon patrones con concentraciones de estroncio en orden creciente, buscando una correspondencia lineal entre la medición de la intensidad absoluta y la concentración de estroncio. El coeficiente de determinación (R^2) se utilizó para evaluar el ajuste lineal.

Para este análisis se prepararon diferentes patrones de estroncio en un rango comprendido entre 5 y 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, a partir de una solución madre de 1 g L^{-1} en una solución de HNO_3 8 mol L^{-1} . Para preparar la solución madre de estroncio se utilizó nitrato de estroncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 99%, Merck).

En la tabla 12 se muestran los resultados de los diferentes patrones expresados en intensidades absolutas.

Tabla 12. Concentraciones y sus respectivas intensidades

Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Masa de Sr (ng)	Intensidad promedio	Desvío estándar
0	0	27499	2555
5	5	41048	4020
7.5	7.5	50911	1151
50	50	186603	5264
300	300	1014093	40967
500	500	1788991	117471

Adicionalmente se realizó la conversión de la concentración de los patrones a masa, con la finalidad de expresar los resultados en masa de estroncio (figura 21).

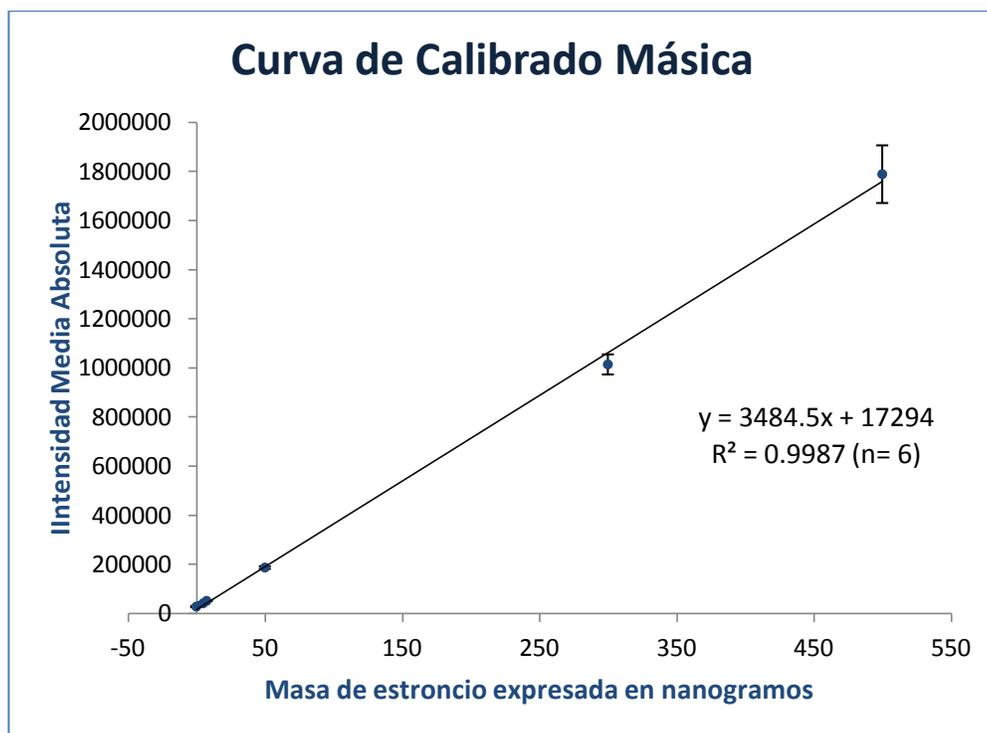


Figura 21. Curva de calibrado másica. Intensidad absoluta frente a la masa de estroncio en ng. Se representa el valor medio \pm desvío estándar (n=3).

Por lo tanto, se puede concluir que se obtuvo un buen ajuste en la recta de calibrado másico (Intensidad absoluta frente a masa de estroncio en ng) ($y = 3484.5x + 17294$, $R^2=0.9987$, $n=6$). Bajo las condiciones óptimas descritas anteriormente se consigue un rango de trabajo lineal entre 0-500 ng de estroncio.

5.3.3. Límite de detección para la determinación de Sr total

El límite de detección (LOD) es la concentración más baja de un determinado analito que puede ser detectado en forma concluyente por un método dado, es

decir, la concentración o masa mínima del analito que origina una señal que puede diferenciarse estadísticamente de la señal del blanco.

Según la IUPAC, el LOD se calcula como $3S_b/P$, donde S_b representa el desvío estándar de la señal del blanco de reactivos y P la pendiente de la recta de ajuste de la curva de calibración (Miller and Miller, 2005; y Long, *et al.*, 1983).

Para calcular el LOD se realizó un ensayo en el cual se determinó la señal para 10 blancos de reactivos y se elaboró una curva de calibrado para obtener la pendiente de la recta. En la tabla 13 se muestra el cálculo de la desviación estándar (S) para 10 soluciones de ácido nítrico 8 mol L^{-1} , conocidos como blancos de reactivos. Por lo tanto, el límite de detección alcanzado es de $1.8 \mu\text{g L}^{-1}$ (ppb), o 1.8 ng de estroncio. Así, se puede observar que con el método LOV propuesto, el valor de referencia de estroncio estable establecido por las agencias internacionales puede ser fácilmente medido (ATSDR, 2004).

Tabla 13 Cálculo del desvío estándar para 10 blancos

<i>Blanco</i>	<i>B1</i>	<i>B2</i>	<i>B3</i>	<i>B4</i>	<i>B5</i>	<i>B6</i>	<i>B7</i>	<i>B8</i>	<i>B9</i>	<i>B10</i>
<i>Intensidad Absoluta</i>	33840.0	34621.4	32039.4	28054.8	34002.8	33741.4	33056.8	32916.7	34997.3	31044.7
<i>DesvStd. = 2050</i>										

5.3.4. Rango de concentración de la muestra

Para definir este rango de valores, es importante considerar otros parámetros analíticos calculados, como en el LOD cuyo valor fue de 1.8 ng de Sr, así como los volúmenes máximo y mínimo que pueden tomarse de la muestra; con estos valores se procedió a calcular este intervalo de concentración de la muestra que puede ser analizado con el método propuesto. Si la cantidad máxima de muestra fue de 8 mL y el límite de detección fue de 1.8 ng, el método propuesto es capaz de analizar una muestra con una concentración de $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$.

Si la cantidad mínima de muestra fue de 0.1 mL y la cantidad máxima en masa que puede contener la muestra se determinó en 500 ng de Sr, entonces el método propuesto permite analizar una muestra con una concentración hasta de 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Dicho lo anterior, se estableció el rango de concentración de muestra que es de 0.2 a 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$.

5.3.5. Repetibilidad y reproducibilidad

Para estimar la incertidumbre que afecta a la precisión del método propuesto, se calcularon los parámetros de repetibilidad y reproducibilidad.

Repetibilidad

El coeficiente de variación (CV), también conocida como la desviación estándar relativa (RSD), que está dada por

$$RSD = 100 S/\bar{X} \quad (5.3)$$

Es una medida del error que se calcula tomando en cuenta las mediciones repetidas sobre un mismo parámetro en una misma sesión de trabajo, es decir, bajo las mismas condiciones y factores de operación en un determinado día.

Para conocer la repetibilidad de nuestro método, se realizaron un total de 10 ensayos consecutivos, se calculó su media y su desvío estándar, y luego se determinó el RSD. Generalmente, se considera que un método es robusto y confiable cuando el valor del RSD es menor al 5%.

Para calcular dicho parámetro se utilizó un patrón de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de estroncio como muestra a introducir en el sistema LOV propuesto. El experimento se llevó a

cabo 10 veces, midiendo la presencia del estroncio en las eluciones recogidas mediante un detector ICP-OES. Los resultados se muestran en la tabla 14, con su respectivo valor de la desviación estándar relativa. Así, se puede ver que el método propuesto tiene una buena repetibilidad del 1.2 %.

Tabla 14. Cálculo del RSD para 10 observaciones (Repetibilidad)

Réplica	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valor (<i>intensidad absoluta</i>)
1	50	197213
2	50	200030
3	50	193523
4	50	195446
5	50	194855
6	50	194538
7	50	195602
8	50	195186
9	50	197851
10	50	192072
	Media =	195632
	S =	2259
	RSD (%)=	1.2

Reproducibilidad

La reproducibilidad también es una medida de la incertidumbre que se calcula de forma similar a la repetibilidad, con la variante de que los experimentos deben desarrollarse en días distintos y renovando la resina para sesión de trabajo. Es decir, buscamos evaluar la precisión del método propuesto en mediciones diferentes realizadas en las mismas condiciones a lo largo de diferentes días de trabajo. A partir de la media y el desvío estándar se calcula el RSD.

Se realizaron experimentos en 5 días distintos de trabajo. El patrón empleado como muestra fue de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, preparados en ácido nítrico 8 mol L^{-1} .

En la tabla 15, se muestran los resultados obtenidos directamente del ICP-OES expresados en intensidades absolutas, así como también las fechas de los distintos días en que tuvieron lugar los experimentos. Se puede observar que se tiene un RSD del 2.6%, concluyendo que el método propuesto tiene una buena reproducibilidad.

Tabla 15. Cálculo del RSD para 5 observaciones (Reproducibilidad)

Fecha	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Intensidad Absoluta
05/05/2011	50	194663
06/05/2011	50	197253
09/05/2011	50	186603
10/05/2011	50	197851
11/05/2011	50	189155
	<i>media =</i>	193105
	<i>desvStd =</i>	5001
	<i>RSD (%)=</i>	2.6

5.3.6. Durabilidad de la resina

Con el objetivo de estimar la cantidad de veces que puede ser reutilizada la resina, se realizaron ensayos consecutivos calculando el porcentaje de recuperación para cada uno de ellos.

El experimento comenzó renovando la resina, luego se puso en marcha para más de 100 inyecciones consecutivas, con el mismo patrón de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de estroncio. Una vez que se obtuvieron las eluciones, éstas fueron analizadas para determinar la cantidad de estroncio presente por medio de un ICP-OES.

Los resultados obtenidos revelan una recuperación del analito superior al 90% durante los primeras 30 inyecciones con un RSD del 4%. Por lo tanto, se recomienda reemplazar la resina después de 30 inyecciones para prevenir una deficiencia en su funcionalidad.

El sistema LOV propuesto ofrece la ventaja de renovar la resina de extracción en fase sólida de forma automática, lo que resulta en una mayor reproducibilidad.

5.3.7. Actividad mínima detectable para la determinación de ^{90}Sr

La actividad mínima detectable (MDA, por sus siglas en inglés) es el contaje neto más pequeño que puede reportarse con una confianza del 95 %. Una actividad mínima detectable de 0.006 Bq fue calculada de acuerdo a las recomendaciones de la norma ISO (ISO, 1993/1995) para un nivel de confianza del 95%, como:

$$AMD = \frac{5.41 + 4.66 * \sqrt{C_f * t_f}}{60 * E_{\text{Sr}90} * t_f * e^{-\lambda_{\text{Sr}90} * \Delta t}}$$

Donde:

- C_f son las cuentas del fondo, en cpm,
- t_f es el tiempo de medición del fondo, en minutos,
- $E_{\text{Sr}90}$ es la eficiencia para ^{90}Sr , calculada como $0.974 * E_{90\text{Sr}90\text{Y}}$,
- $e^{-\lambda_{\text{Sr}90} * \Delta t}$ es el factor de corrección por decaimiento radiactivo del ^{90}Sr en el tiempo transcurrido entre mediciones. Δt , en minutos.

Por lo tanto los valores referencia estipulados por la OMS (Guías para la calidad del agua, OMS, 2006) para el ^{90}Sr pueden ser fácilmente medidos.

Tabla 16. Resumen parámetros analíticos

Parámetros analíticos	
Límite de detección (ICP-OES)	1.8 ng
Actividad mínima detectable (LBPC)	0.006 Bq
Coeficiente de determinación (R^2)	0.9987
Repetitividad (RSD, n=10)	1.2%
Reproducibilidad (RSD, n=5)	2.6%
Durabilidad de la columna	30 inyecciones
Volumen de muestra	0.1- 8 mL
Sensibilidad (ICP-OES)	3484 IU ng ⁻¹
Rango lineal de trabajo	0 – 500 ng
Rango de concentración muestral	0.2-5000 µg L ⁻¹
Frecuencia de inyección	3 -5 h ⁻¹

5.4. Estudio de interferencias

Se dice que un elemento es interferente, cuando su presencia en la muestra puede afectar de forma significativa la determinación de la concentración del analito de interés, proporcionando resultados erróneos. Se considerará que un elemento causa interferencias cuando afecte $\pm 10\%$ la señal analítica del analito de interés. Las interferencias podrían darse bien en el detector, en el caso del ICP-OES cualquier elemento que emita radiación cuya línea de longitud de onda se encuentre muy cercana a la del analito, y en el contador proporcional de bajo fondo para cualquier radionúclido emisor beta; o bien en la resina de extracción, debidas a elementos que pueden quedar retenidos, disminuyendo el número de sitios efectivos para la retención del analito de interés.

Los elementos interferentes estudiados (Ca, Mg, K, Ba and Pb) fueron seleccionados tomando en cuenta trabajos previos (Yamila, *et al.*, 2004), las características de la resina (TRISKEM International, France) y los siguientes criterios:

- Cationes metálicos habituales en los tipos de las muestras analizadas, con concentraciones mucho más altas que las del Sr y que pueden ser potencialmente retenidos en la resina y posteriormente eluidos.
- Isótopos radiactivos emisores beta que puedan encontrarse en dichas muestras ambientales, como los isótopos del Pb, que pueden ser retenidos por la resina y, posteriormente eluidos junto al estroncio.

El procedimiento para la evaluación de interferencias consistió en preparar varios patrones de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de estroncio. Uno permanece sin fortificar, y al resto se le fortifica con concentraciones del elemento a evaluar en el rango bajo estudio. Dichas muestras fueron colocadas en el puerto 1 del sistema LOV propuesto, y las eluciones recogidas fueron sometidas a medición por medio del ICP-OES.

El ión calcio (Ca^{+2}) forma sales desde moderadamente solubles a muy insolubles. Precipita fácilmente como carbonato de calcio (CO_3Ca). Es el principal componente de la dureza del agua y causante de incrustaciones. Las aguas dulces suelen contener de 10 a 250 mg L^{-1} , pudiendo llegar hasta 600 mg L^{-1} (Anaya y Martínez, 2009).

Los iones Ca^{+2} , al tener el mismo estado de oxidación que los iones de estroncio encontrados en muestras ambientales, así como sus altos contenidos en una gran variedad de las mismas, hacen que sea el interferente más importante al momento de realizar la separación del resto de la matriz de la muestra, pues su presencia puede ocasionar bajos rendimientos en la recuperación del Sr.

El rango de concentración de calcio estudiado fue de 5 a 400 mg L^{-1} . Para la preparación de los patrones con el rango mencionado, se partió de una solución madre de 1000 mg L^{-1} elaborada a partir de una sal hidratada de nitrato de calcio, $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Los resultados muestran una recuperación del 90% en concentraciones iguales y por debajo de los 20 mg L⁻¹, mientras que para concentraciones superiores se observa la presencia de interferencia.

El ión magnesio (Mg⁺²), tiene propiedades muy similares a las del ión calcio, aunque sus sales son un poco más solubles y difíciles de precipitar. El hidróxido de magnesio es, sin embargo, menos soluble. Las aguas dulces suelen contener entre 1 y 100 mg L⁻¹ (Anaya y Martínez, 2009).

Se caracteriza por ser un isótopo estable por lo que tampoco debe interferir en la determinación radiométrica sin embargo es habitual su presencia en aguas de gran dureza. Teniendo en cuenta que las aguas de consumo son una de las muestras de interés, se estudió su posible influencia en el proceso de separación de Sr. Se utilizó un rango de concentraciones de 5 mg L⁻¹ a 50 mg L⁻¹.

El procedimiento de preparación de los patrones en el rango de concentración mencionado se realizó de forma semejante al interferente anterior. El patrón madre se preparó a partir de la sal MgCl₂ 6H₂O.

De igual forma, las eluciones obtenidas fueron analizadas en el ICP-OES, encontrándose una recuperación del 90% del Sr para concentraciones iguales o menores a 30 mg L⁻¹.

El ión potasio (K⁺¹), corresponde a sales de muy alta solubilidad y difíciles de precipitar. Las aguas dulces no suelen tener más de 10 mg L⁻¹ y el agua de mar alrededor de 400 mg L⁻¹ (Anaya y Martínez, 2009).

Su posible interferencia está relacionada principalmente con su isótopo ⁴⁰K ya que, al igual que el ⁹⁰Sr, este isótopo se desintegra emitiendo partículas beta.

Si tenemos en cuenta además que el potasio es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza (2.59% de la corteza terrestre) es comprensible la necesidad de eliminar y controlar su interferencia, tanto en el proceso de retención como en el proceso de detección. El rango de concentración analizada es de 50 mg L⁻¹ a 400 mgL⁻¹, en el que no se evidenció descenso en la recuperación del Sr. La fracción correspondiente a la elución del Sr fue debidamente analizada por ICP-OES y no se encontró presencia de K en todo el perfil de elución.

La preparación de la solución madre del potasio fue a partir del cloruro de potasio (KCl).

De forma natural los niveles de bario en el medio ambiente son muy bajos, aunque en algunas muestras de suelo puede encontrarse un mayor contenido del mismo. Sin embargo el ^{140}Ba , en cuyo proceso de desintegración también se emiten partículas beta, es uno de los contaminantes radiactivos habitualmente encontrados en las muestras ambientales. Se estudió un rango de concentración comprendido entre $10\ \mu\text{gL}^{-1}$ y $100\ \mu\text{L}^{-1}$ comprobándose por ICP-OES que existe una recuperación por encima del 90% del Sr.

Las mayores concentraciones de plomo encontradas en el medio ambiente son resultado fundamentalmente de la actividad humana. El ^{210}Pb , isótopo de este metal pesado, es también un emisor beta presente en muchas muestras ambientales. Estudios preliminares sobre la selectividad de la resina han demostrado que este metal afecta sensiblemente la capacidad de extracción de ésta, ocupando sitios activos de la resina lo que lo convierte en un potencial interferente perjudicial a la hora de reutilizar la resina (TRISKEM International, France).

El rango de concentración de Pb estudiado fue de $5\ \mu\text{gL}^{-1}$ a $100\ \mu\text{gL}^{-1}$, obteniéndose una recuperación por encima del 90 % del Sr en todo el rango estudiado. Es decir que, el plomo no resultó ser un elemento interferente en el rango estudiado. Estos resultados concuerdan con estudios previos, ya que a la concentración que se produce la elución ($0.01\ \text{mol L}^{-1}$ del HNO_3) se eluye sólo al analito de interés.

5.5. Validación del método y aplicación a muestras de interés ambiental

El método desarrollado fue evaluado en el análisis de diferentes muestras de agua. Se analizaron las diferentes muestras (preparadas en $\text{HNO}_3\ 8\ \text{mol L}^{-1}$) con la adición de una concentración conocida de estroncio ($50\ \mu\text{g L}^{-1}$) y sin ella. Los

porcentajes de recuperación del analito fueron en todos los casos satisfactorios (tabla 17).

Para la determinación de estroncio total, la elución tomada del sistema LOV, se llevó directamente al detector ICP-OES.

Es importante mencionar que los niveles normales de estroncio presentes en agua potable pueden encontrarse por encima de 1 mg L^{-1} (ATSDR, 2004) y para agua de pozo se encuentran niveles normales de hasta 10 mg L^{-1} (Dogramaci y Herczeg, 2002; y Pennis, *et al.*, 2006).

Tabla 17. Análisis de muestras de agua por ICP-OES (estroncio total)

Muestra	Sr Añadido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sr Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperación (%)
Agua de grifo 1	0	708 ± 17	
	50	755 ± 14	94
Agua de grifo 2	0	416 ± 22	
	50	461 ± 16	92
Agua de pozo	0	305 ± 8	
	50	351 ± 6	90

Los resultados son expresados con un valor medio \pm desviación estándar ($n=3$).

Para el estudio de la presencia de ^{90}Sr en muestras ambientales se tomaron diferentes muestras de agua (grifo, subterránea y marina) y se analizaron sin fortificar. Luego, las muestras fueron fortificadas con una actividad de 0.050 bq de ^{90}Sr empleando para ello un patrón certificado por el CIEMAT y analizadas.

La fracción eluída obtenida del sistema LOV se evaporó bajo una lámpara de infrarrojos sobre una plancheta de acero y la actividad β total se determinó en un contador proporcional de bajo fondo. Se realizaron dos mediciones de las

actividades totales de ^{90}Sr - ^{90}Y a dos tiempos distintos y posteriormente se aplicó la ecuación de Bateman para obtener la actividad total del ^{90}Sr . Por lo tanto, la completa separación del ^{90}Sr de su hijo ^{90}Y se demuestra aplicando los cálculos anteriormente mencionadas (Mateos, *et al.*, 2003). Los resultados de los análisis realizados a muestras de agua se observan en la tabla 18.

Tabla 18. Análisis de muestras de agua por un contador proporcional de bajo fondo (^{90}Sr)

Muestra	^{90}Sr	^{90}Sr	Recuperación (%)
	Agregado (Bq)	Encontrado (Bq)	
Agua de Grifo	0	<MDA	
	0.050	0.047 ± 0.006	94
Agua subterránea	0	<MDA	
	0.050	0.050 ± 0.006	100
Agua Marina	0	<MDA	
	0.050	0.046 ± 0.006	94

Los resultados son expresados en actividad \pm la incertidumbre.

El procedimiento previo a la detección del ^{90}Sr mediante contador proporcional de bajo fondo, que consiste en la evaporación de la fracción eluida, no permite la automatización completa del método propuesto. Sin embargo, la labor del analista se facilita notablemente con la aplicación de dicho sistema ya que al estar automatizada la etapa de separación y pre-concentración se reduce notablemente el tiempo de análisis y mejora la seguridad del analista.

5.6. Comparación con trabajos previos basados en análisis en flujo

Dentro de las técnicas de análisis en flujo que usan extracción en fase sólida, el método propuesto es el segundo que permite la determinación de estroncio estable y radiactivo (Yamila, *et al.*, 2004).

La cantidad de resina que se consume es similar (Yamila, *et al.*, 2004; y Grate, *et al.*, 1996). e incluso hasta 3 (Grate, *et al.*, 1999) veces menor que la utilizada por los otros métodos propuestos, pudiendo reutilizarse hasta 30 veces antes de que ésta pueda desecharse, presentando el doble de durabilidad que la técnica SIA (Grate, *et al.*, 1996), dependiendo del volumen de muestra empleado.

El límite de detección para estroncio total es hasta cinco veces menor que el MSFIA propuesto (Yamila, *et al.*, 2004). En el caso del ^{90}Sr la actividad mínima detectable es casi la mitad del método del MSFIA y es entre 436 (Grate, *et al.*, 1996) y 695 (Grate, *et al.*, 1999) veces menor que los métodos restantes.

A demás, el sistema LOV propuesto ofrece la ventaja de renovar la resina de extracción en fase sólida de forma automática, ventaja no presente en los métodos anteriores, permitiendo reducir el posible error que pueda atribuirse al manejo de reactivos por parte del analista y el poder salvaguardar la integridad del mismo, lo que resulta en una mayor reproducibilidad y repetibilidad. También vale la pena destacar que el volumen de muestra necesario es bastante bajo, similar al volumen utilizado en los métodos aplicados a los residuos de centrales nucleares. La tabla 19 resume los parámetros analíticos comparados.

Tabla 19. Comparación con trabajos previos basados en análisis en flujo

Técnica de flujo	Inyecciones por hora	Resina usada (g)*	Durabilidad de la resina (inyecciones)	Volumen de muestra (mL)	Límite de detección		Ref.
					⁹⁰ Sr (Bq)	Sr (μgL^{-1})	
SIA	1.5	0.1155	15	0.1 ^b	2.62	NA	Grate, <i>et al</i> , 1996.
SIA	2.7	0.2739	30	0.1 ^b	4.17	NA	Grate, <i>et al</i> , 1999
MSFIA	2	0.1	30	2	0.01	10	Yamila, <i>et al</i> , 2004
LOV	3 – 5^a	0.11	30	0.1-8^c	0.006	1.8	Propuesto

* Sr-Resina por Triskem International, France (antes Eichrom); ^a dependiendo del volumen de muestra a pre-concentrar; ^b Desperdicios de una planta nuclear; ^c Permite preconcentrar hasta 8 mL.

5.6.1. Análisis económico del método propuesto

Por medio de este análisis se pretende demostrar la ventaja económica que presenta el método LOV propuesto, en lo que se refiere a la cantidad de reactivos y resina empleados así como su correspondiente costo monetario, con respecto a los métodos anteriores citados.

Para simular un análisis económico, se toman las siguientes consideraciones:

El precio de la resina Sr, en una presentación de 25 g (tamaño de partícula de 50 a 100 μm) es de unos 400 euros, es decir aproximadamente 7500 pesos.

El ácido nítrico (60%), una densidad de 1.37 g mL⁻¹, en una presentación en botella de 1 litro tiene un costo de 60 euros, es decir aproximadamente 1125 pesos.

Los costos están reflejados por análisis o ensayo, se consideran las veces en que la resina puede ser reutilizada, la cantidad de resina empleada, así como también la cantidad de ácido nítrico requerida para la preparación de los reactivos en las diferentes concentraciones según la etapa de extracción de cada uno de los métodos comparados.

En la tabla 20 se muestran los subtotales correspondientes al costo por ensayo tanto del uso de resina como del uso del reactivo ácido nítrico al 60%, y en la última fila se despliegan los costos totales.

Tabla 20. Comparación de costos con trabajos previos basados en análisis en flujo

	SIA	SIA	MSFIA	LOV
Resina (g)	0.12	0.27	0.1	0.11
Durabilidad resina (# ensayos)	15	30	30	30
Durabilidad tarro (# ensayos)	3125	2778	7500	6818
Subtotal costo resina (\$)	2.4	2.7	1.0	1.1
HNO ₃ 8 mol L ⁻¹ (mL)	7	7	5	2.5
HNO ₃ 0.05 mol L ⁻¹ (mL)	--	7	6	--
HNO ₃ 0.01 mol L ⁻¹ (mL)	--	--	--	5.125
Total HNO ₃ 60 % consumidos (mL)	4.3	4	3.12	2
Subtotal costo HNO ₃ (\$)	4.83	4.87	3.51	1.69
Total (\$)	7.23	7.57	4.51	2.79

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



El sistema LOV desarrollado se aplicó con éxito para la determinación de Sr total por ICP-OES y para las actividades del ^{90}Sr mediante un contador proporcional de bajo fondo en muestras de agua.

Con el método propuesto es posible analizar Sr total y ^{90}Sr en agua potable, alcanzando los niveles de referencia establecidos por la ATSDR y la OMS. Además, el sistema desarrollado ofrece una alta precisión (1.2 %) y reproducibilidad (2.6%).

Se logró mejorar el límite de detección ($1.8 \mu\text{gL}^{-1}$) y la actividad mínima detectable (0.006 Bq) en la determinación de Sr total y ^{90}Sr en relación a los trabajos publicados anteriormente.

El reemplazo de la resina es totalmente automático, y aunado a la pequeña cantidad de resina empleada (0.11 g) y a su larga duración (30 inyecciones), se reduce el costo del análisis.

Como se trata de un sistema miniaturizado, se minimiza no sólo la cantidad de resina empleada, sino también el volumen de muestra y del resto de los reactivos.

La técnica LOV propuesta para la determinación de Sr total y ^{90}Sr , automatiza las operaciones de introducción y pre-tratamiento de la muestra (separación y preconcentración), minimizando la intervención del analista, lo que aumenta la seguridad en la manipulación de isótopos radiactivos.

Recomendaciones

Para evitar la contaminación o el efecto memoria de muestras anteriores, es importante conocer el volumen de líquido que puede contener cada tubería que conecta los recipientes al sistema, de esta manera, cuando exista un cambio de muestra se tomará la cantidad apropiada de líquido, dispensando al desagüe el doble de ese volumen para asegurar la limpieza de la tubería.

Se sugiere acoplar el sistema LOV con el detector ICP-OES, para poder lograr la completa automatización en la determinación de estroncio total.

Para ampliar el uso del sistema LOV se recomienda verificar el supuesto de aplicación a muestras sólidas, previa digestión de las mismas. Además se sugiere adaptar el sistema LOV de separación y pre-concentración para la determinación de otros analitos mediante el uso de resinas de extracción específicas.

GLOSARIO



A

Accidente Acontecimiento imprevisto que provoca daños a una instalación o una perturbación para su buena marcha y que puede implicar, para una o más personas, recibir una dosis superior a los límites establecidos. (Véase incidente).

Actividad Magnitud física que mide el número de transformaciones espontáneas (ver radiactividad) ocurridas en una sustancia por unidad de tiempo. La unidad es el becquerel (Bq).

Agencia de Protección Ambiental Agencia del gobierno federal de Estados Unidos encargada de proteger la salud humana y proteger el medio ambiente: aire, agua y suelo.

Agencia para las Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades Es una agencia del Departamento Estadounidense de Salud y Servicios Sociales cuyo cometido es la evaluación de los riesgos que sobre la salud se derivan de los depósitos de residuos peligrosos incluidos en la Lista Nacional de Prioridades de la Agencia de Protección Ambiental.

Alcalinotérreos Grupo de elementos que se encuentran situados en el grupo 2 de la tabla periódica.

Analito Especie presente en una muestra de la cual se busca información analítica.

Ánodo Electrodo de una celda electroquímica en el que se lleva a cabo la oxidación.

Atomización Proceso por el cual se genera un gas de átomos al aplicar energía a una muestra.

Autoabsorción Proceso en el cual las moléculas de analito absorben la radiación emitida por otras moléculas de analito.

B

Bequerelio, Bq Unidad derivada del Sistema Internacional de Unidades que mide la actividad radiactiva. Equivale a una desintegración nuclear por segundo. La unidad de Bq es por consiguiente inversa al segundo.

Blindaje (biológico) Material que se interpone entre una fuente de radiación y las personas para atenuar el número de partículas y radiaciones, y prevenir que dichas radiaciones produzcan daño a las personas.

C

Cadena de desintegración Serie de radionucleidos en la que cada miembro se transforma en el siguiente mediante desintegración radiactiva, hasta llegar finalmente a un núcleo estable.

Campo eléctrico Campo físico formado por la influencia que ejercen las cargas eléctricas sobre una región definida.

Cátodo Electrodo de una celda electroquímica en el que se realiza la reducción.

Centigramo, cg $1 \times 10^{-2} \text{g}$.

CIEMAT Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. Organismo Público de Investigación de excelencia en materias de energía y de medio ambiente, así como en múltiples tecnologías de vanguardia y en diversas áreas de investigación básica. Gobierno Español.

Condensador Dispositivo empleado para almacenar cargas eléctricas.

Contaminación radiactiva Presencia indeseable de sustancias radiactivas en seres vivos, objetos o en el medio ambiente. Se habla descontaminación

superficial (si afecta a la superficie de los objetos), contaminación externa (piel de las personas) o contaminación interna (órganos internos de personas).

Corriente eléctrica Movimiento característico de los electrones a través de un conductor.

Coulomb, C Unidad derivada del sistema internacional para la medida de la magnitud física cantidad de electricidad (carga eléctrica). Nombrada en honor del físico francés Charles-Augustin de Coulomb.

Cromatografía Término que aplica a los métodos de separación que se basan en el reparto de las especies de analito entre una fase estacionaria y una móvil.

Curio Antigua unidad de actividad, no perteneciente al Sistema Internacional de Unidades, que ha sido sustituida por el becquerel (Bq) y cuya equivalencia es: 1 Ci = 3,7 E+10 Bq.

D

Decigramo, dg $1 \times 10^{-1} \text{g}$.

Desviación estándar relativa Desviación estándar dividida entre el valor de la media de un conjunto de datos. Cuando la desviación estándar relativa se expresa como porcentaje, se le conoce como coeficiente de variación.

Detector Dispositivo que responde a cierta característica del sistema que está sujeto a observación y convierte esa respuesta en una señal susceptible de medirse.

Determinación blanco Proceso en que se efectúan todos los pasos de un análisis sin la muestra. Se utiliza para detectar y compensar los errores sistemáticos en un análisis.

Diferencia de potencial Entre dos puntos A y B es igual al trabajo por unidad de carga positiva que realizan las fuerzas eléctricas al mover una carga de prueba desde el punto A al B.

Digestión Procedimiento para mantener sin agitar una mezcla de precipitado recién formado y la disolución de la cual se formó a temperaturas por debajo de la ebullición. Esto conduce a aumentar la pureza y mejorar el tamaño de partícula.

Disociación Separación de iones o moléculas de una sustancia; suele generar dos entidades más simples.

Disolución patrón Disolución en la cual se conoce la concentración de un soluto con mucha fiabilidad.

E

Electrón Partícula elemental estable que forma parte de la región más externa (corteza) de los átomos y que tiene la carga negativa más pequeña conocida. Esta carga, que se toma en física como unidad, vale $1,602 \times 10^{-19}$ culombios. Su masa en reposo es 1836,2 veces menor que la del protón.

Electrón-voltio (eV) Energía cinética que adquiere un electrón al atravesar en el vacío una diferencia de potencial de un voltio. Equivale a $1,602 \times 10^{-19}$ julios.

Eluyente Fase móvil que se emplea en cromatografía para transportar solutos a través de una fase estacionaria.

Equilibrio secular Equilibrio radiactivo en el que la relación de actividades de los nucleidos de una cadena de desintegración es igual a la unidad. Para que exista es necesario que el periodo de semidesintegración del primer miembro de la cadena (precursor) sea muy grande.

Error Diferencia entre una medida experimental y su valor aceptado.

Error absoluto Medida exacta que se basa en la diferencia numérica entre una medida experimental y su valor verdadero (o aceptado).

Error aleatorio Incertidumbre debida a la operación de pequeñas variables no controladas que son inevitables cuando los sistemas de medida se utilizan en y más allá de sus límites.

Error relativo Error en una medida dividido entre el valor verdadero (o aceptado) para la medida. A menudo se expresa como porcentaje.

Error sistemático Errores que tienen un origen conocido, alteran las medidas en una y sólo una forma y, en principio, pueden ser explicados. También se denomina error determinado o sesgo.

Espectro de emisión Conjunto de líneas espectrales o bandas que se observan cuando las especies en estado excitado se relajan liberando el exceso de energía como radiación electromagnética.

Espectro electromagnético Gráfico de la potencia o intensidad de la radiación electromagnética en función de la longitud de onda o de la frecuencia.

Espectrometría de masas Método que se basa en formar iones en la fase gaseosa y separarlos según la proporción entre masa y carga.

Espectrómetro Instrumento equipado con un monocromador o un policromador, un fotodetector y una lectura electrónica para mostrar un número que es proporcional a la intensidad de la banda espectral aislada.

Espectroscopia Término general empleado para describir técnicas que se basan en la medida de absorción, emisión o fluorescencia de la radiación electromagnética.

Espectroscopia de absorción atómica Método analítico basado en la absorción de luz que experimenta una mezcla gaseosa de átomos que se forman en una llama, horno o en una celda de vapor frío.

Espectroscopia de emisión atómica Método analítico que se apoya en la emisión de luz que experimentan los átomos excitados en una flama, un horno, un plasma inductivamente acoplado o un arco eléctrico o una chispa.

Espectroscopia de fluorescencia atómica Método analítico que se basa en la radiación fluorescente producida al excitar un vapor atómico por medio de un haz de radiación electromagnética.

Espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP) Método en el que se emplea un plasma de argón, formado por absorción de radiación de radiofrecuencia, a fin de atomizar una muestra para espectroscopia de emisión atómica.

Estado de oxidación Número de cargas que tendría un átomo en una molécula (o en un compuesto iónico) si los electrones fueran transferidos completamente.

Estado excitado Estado de un átomo o de un núcleo cuya energía es mayor que la energía mínima, que es la que corresponde al estado fundamental.

Estado fundamental Estado de energía mas bajo de un átomo o molécula.

Estándares de referencia Materiales complejos que se han analizado exhaustivamente. El National Institute of Standars and Technology es la fuente primaria de estos estándares.

Exactitud Diferencia numérica entre un resultado analítico y su valor verdadero o aceptado para la cantidad medida; esta concordancia se mide en términos de error.

Excitación Promoción de un átomo, ión o molécula a un estado de mayor energía.

E

Fisión nuclear Proceso en el que un núcleo pesado (con número de masa > 200) se divide para formar núcleos más pequeños de masa intermedia y uno o más neutrones.

Fondo radiactivo natural Conjunto de radiaciones ionizantes que existen en el medio ambiente de forma natural y que provienen de fuentes cósmicas o radiactivas terrestres.

Fotón Paquete de energía de la radiación electromagnética; también se conoce como cuanto.

Fuente (de radiación) Aparato o sustancia capaz de emitir radiaciones ionizantes.

Fusión nuclear Reacción entre núcleos de átomos ligeros que conduce a la formación de un núcleo más pesado que los iniciales, acompañada de la emisión de partículas elementales y de energía.

G

Gramo, g 1 g.

Gray, Gy Unidad de la dosis absorbida en el Sistema Internacional de Unidades; es igual a un julio por kilogramo (J/kg).

H

Hijo Nucleido que se genera en una desintegración radiactiva.(Véase "Padre").

I

Incidente Acontecimiento imprevisto que implica proximidad a la situación de accidente y que tiene escasa trascendencia, si tiene alguna, fuera del emplazamiento de la instalación. (Véase "Accidente").

In-line Cuando se ha logrado la automatización completa en un sistema de análisis, eliminando por completo la participación del usuario.

Interferencias Especies que influyen en la señal en que se basa un análisis.

Intervalo de confianza Límites definidos para el valor experimental dentro de los cuales, con una probabilidad dada, deberá encontrarse el valor verdadero.

Ion Átomo o grupo de átomos que, por pérdida o ganancia de uno o más electrones, ha adquirido carga eléctrica.

Irradiación Acción de someter un material o un ser vivo a la acción de las radiaciones.

Isotopo Átomos que tienen el mismo número atómico, pero diferentes números de masa.

Isotopo radiactivo Son isotopos que tienen un núcleo atómico inestable (por el balance entre neutrones y protones) y emiten energía y partículas cuando cambia de esta forma a una más estable.

J

Julio J unidad derivada del Sistema Internacional utilizada para medir energía, trabajo y calor.

K

Kilogramo kg 1×10^3 g.

L

Límite de detección Cantidad mínima de analito que puede medir un método o sistema.

Longitud de onda, de la radiación electromagnética Distancia entre máximos o mínimos sucesivos de una onda electromagnética.

M

Material radiactivo Según la legislación española, cualquier material que contiene sustancias que emiten radiaciones ionizantes. Según esta definición toda sustancia, incluido el ser humano, es material radiactivo ya que toda sustancia existente contiene isótopos radiactivos. Ello no quiere decir que la existencia de esta radiactividad requiera la adopción de algún tipo de medidas de protección radiológica. Cuando se quiere expresar que un material radiactivo contiene radiactividad en una proporción tal que pueda ser necesaria la adopción de algún tipo de medida de cautela, el término utilizado es el de "sustancia radiactiva".

Matriz de la muestra Se refiere al medio que contiene al analito.

Método de las adiciones estándar Método para determinar la concentración de un analito en una disolución. A la disolución de la muestra se le añade pequeños incrementos conocidos del analito y las lecturas del instrumento se registran después de una o más adiciones. El método permite compensar las interferencias debidas a la matriz.

Microgramo, μ g 1×10^{-6} g.

Miliagramo, mg $1 \times 10^{-3} \text{g}$.

Mol Cantidad de sustancia contenida en 6.022×10^{23} partículas de esa sustancia.

Molaridad, M Número de moles de una especie contenido en un litro de disolución o el número de milimoles contenido en un mililitro.

Muestras repetidas Porciones de un material de aproximadamente el mismo tamaño que se someten a un análisis al mismo tiempo y en la misma forma.

Muestreo Procedimiento para obtener una pequeña parte de material y cuya composición es representativa del total del material del cual se tomó.

N

Nanogramo, ng $1 \times 10^{-9} \text{g}$.

Neutrón Partícula elemental sin carga eléctrica que forma parte del núcleo de los átomos; su masa es de 1,00136 veces la del protón.

O

Off-line Cuando la automatización en un sistema de análisis, se ve interrumpida por la participación del usuario.

Organización Mundial de la Salud (OMS) Organismo de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) especializado en gestionar políticas de prevención, promoción e intervención en salud a nivel mundial.

P

Padre En una desintegración, nucleido que se desintegra; en una cadena de desintegración primer nucleido de la cadena. (Véase "Hijo").

Partes por millón Forma conveniente de expresar la concentración de una especie de soluto que se encuentra en cantidades de trazas. Para disoluciones acuosas diluidas, ppm es sinónimo de mg de soluto en un litro de disolución.

Partícula alfa Núcleo de Helio-4 emitido en el transcurso de una desintegración nuclear. Por extensión, toda agrupación de dos protones y dos neutrones.

Partícula beta Electrón, positivo o negativo, emitido en la desintegración de un núcleo atómico.

Picogramo, pg 1×10^{-12} g.

Precisión Medida de la concordancia interna entre un conjunto de observaciones repetidas.

Protección radiológica Conjunto de normas y prácticas que se utilizan para prevenir los riesgos de la recepción de dosis de radiación y, en su caso, paliar y solucionar sus efectos. (Véase "Seguridad nuclear").

Protón Partícula elemental cuya carga eléctrica es positiva e igual a la del electrón y cuya masa es $1,67 \text{ E-}27$ g. Se encuentra en el núcleo de los átomos.

R

Rad Unidad antigua de dosis absorbida: $1 \text{ rad (rd)} = 0,01 \text{ J/kg}$. La unidad usada actualmente, en el Sistema Internacional de Unidades es el gray: $1 \text{ gray} = 100 \text{ rad}$.

Radiación electromagnética Forma de energía con propiedades que se pueden describir en términos de ondas o de partículas de fotones, según sea el método de observación empleado.

Radiactividad Proceso natural y espontáneo por el cual los átomos inestables de un elemento emiten o irradian el exceso de energía de su núcleo y, así, cambian (o decaen) a átomos de un elemento diferente o a un estado de energía menor del mismo elemento.

Rayos gamma Radiación electromagnética producida en el fenómeno de desintegración radiactiva. Su longitud de onda es menor que la de los rayos X, por lo que es una radiación extraordinariamente penetrante.

Rayos X Radiación electromagnética producida en las transiciones de electrones de los niveles más profundos. Su longitud de onda es menor que la de los rayos ultravioleta y mayor que la de los rayos gamma.

Reactor nuclear Instalación en la que puede iniciarse, mantenerse y controlarse una reacción nuclear en cadena. El reactor (nuclear) de agua a presión es un reactor refrigerado con agua natural a una presión superior a la de saturación, a fin de impedir su ebullición. El reactor de agua en ebullición es un reactor refrigerado con agua natural, la cual se deja que hierva en el núcleo en una cantidad considerable.

REM Antigua unidad de dosis equivalente y de dosis efectiva. $1 \text{ rem} = 0,01 \text{ J/kg}$. En el sistema Internacional de Unidades ha sido sustituido por el Sievert: $1 \text{ Sv} = 100 \text{ rem}$.

Resina de intercambio iónico Polímero de peso molecular elevado al cual se le han ligado numerosos grupos funcionales ácidos o básicos. Las resinas catódicas permiten intercambiar iones hidrogeno por cationes de una disolución; las resinas anódicas reemplazan iones hidróxido por aniones.

S

Seguridad nuclear Conjunto de normas y prácticas que se utilizan para la ubicación, el proyecto, control y funcionamiento de instalaciones nucleares o radiactivas sin riesgo indebido.

Semivida El período de semidesintegración, también llamado vida mitad, semivida, hemivida o simplemente período, es el lapso necesario para que se desintegren la mitad de los núcleos de una muestra inicial de una sustancia radiactiva. Se representa con el símbolo $t_{1/2}$.

Serie radiactiva Cadena de radionucleidos en las que cada miembro se transforma en el siguiente mediante desintegración radiactiva, hasta llegar finalmente a un nucleido estable.

Sievert Sv Unidad de la dosis equivalente y de la dosis efectiva en el Sistema Internacional de Unidades: $1 \text{ Sv} = 1 \text{ J/kg}$. La unidad antigua es el REM. $1 \text{ Sv} = 100 \text{ REM}$.

I

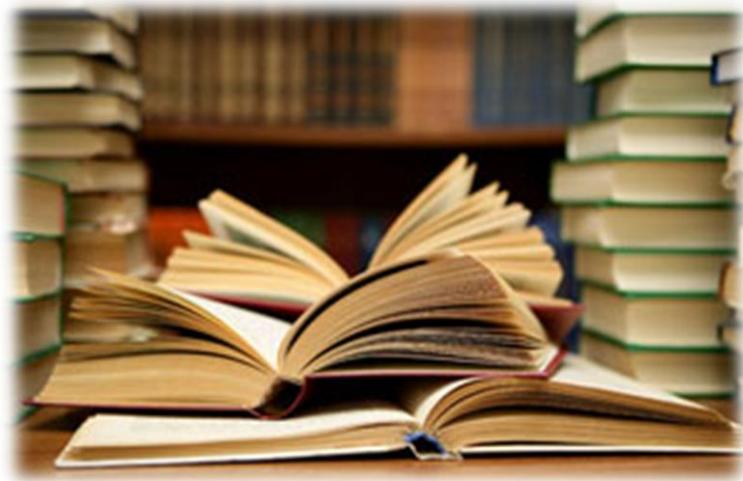
Tasa (de exposición, de dosis, etc.) Para cada magnitud, relación entre el incremento que ésta experimenta y el intervalo de tiempo en que se ha producido dicho incremento. La tasa de desintegración se mide en desintegraciones por segundo (dps); la de exposición en roentgen por hora (R/h); la de dosis absorbida en gray por hora; la de dosis equivalente y dosis efectiva en sievert por hora (Sv/h) o sievert por año (Sv/a); etc.

Titulación química Es un proceso por el que se mide la cantidad o la concentración de una sustancia en una muestra. Puede ser de varios tipos y también se llama análisis volumétrico.

V

Vida media Es el promedio de vida de un núcleo antes de desintegrarse. Se representa con la letra griega τ (Tau).

BIBLIOGRAFÍA



Bibliografía:

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ATSDR (2004), Toxicological Profile for Strontium, Estados Unidos. 1-256.
2. Aguilar R., Pujol L., de Pablo M. A. (2007). Puesta a punto de un método para la determinación de la actividad de ^{90}Sr en muestras de agua. *Ingeniería Civil*, 148: 125-134.
3. Alcalde-Molina, M., Ruiz-Jiménez, J., Luque de Castro, M.D. (2009). Automated determination of mercury and arsenic in extracts from ancient papers by integration of solid-phase extraction and energy dispersive X-ray fluorescence detection using a lab-on-valve system. *Anal. Chim. Acta*, 652: 148-153.
4. Ali, A.M., Thariat, J., Bensadoun, R. J., Thyss, A., Rostom, Y., El-Haddad, S., Gérard, J.P. (2011). The role of radiotherapy in the treatment of pterygium: A review of the literature including more than 6000 treated lesions. *Cancer/Radiothérapie*, 15: 140-147.
5. Amorim, C.G., Souza, R.C., Araujo, A.N., Montenegro, M.C.B.S.M., Silva V.L. (2010). SI lab-on-valve analysis of histamine using potentiometric detection for food quality control. *Food Chemistry*, 122: 871-876.
6. Anaya Garduño, M., Martínez, J.J. (2009) Calidad y normatividad del agua para el consumo humano. Centro Internacional sobre Demostración y Capacitación en Aprovechamiento del Agua de Lluvia del Colegio de Postgraduados (CIDECALLI-CP).
7. Araujo, P. W., Brereton, R. G. (1996). Experimental design I. Screening. *Trends Anal. Chem.*, 15: 26-31.

8. Araujo, P. W., Brereton, R. G. (1996). Experimental design II. Optimization. *Trends Anal. Chem.*, 15: 63-70.
9. Atwood, D.A. 2010. Strontium. David A. Atwood. *Radionuclides in the Environment*. Wiley & Sons.
10. Avivar, J., Ferrer, L., Casas, M., Cerdà, V. (2011). Lab on valve-multisyringe flow injection system (LOV-MSFIA) for fully automated uranium determination in environmental samples. *Talanta*, 84: 1221-1227.
11. Azparren, J.E., Fernandez-Rodriguez, A., Vallejo, G. (2003). Diagnosing death by drowning in fresh water using blood strontium as an indicator. *Forensic Science International*, 137: 55-59.
12. Azparren, J.E., Perucha, E., Martínez, P., Muñoz, R., Vallejo, G. (2007). Factors affecting strontium absorption in drownings. *Forensic Science International*, 168: 138-142.
13. Barrento, S., Marquez, A., Teixeira, B., Carvalho, M. L., Vaz-Pires, P., Nunes, M. L. (2009). Accumulation of elements (S, As, Br, Sr, Cd, Hg, Pb) in two populations of *Cancer pagurus*: Ecological implications to human consumption. *Food and Chemical Toxicology*, 47: 150-156.
14. Barron, L., Nesterenko, P.N., Diamond, D., O'Toole, M., Lau, K.T., Paull, B. (2006). Low pressure ion chromatography with a low cost paired emitter–detector diode based detector for the determination of alkaline earth metals in water samples. *Anal. Chim. Acta*, 577: 32-37.
15. Becerra, E., Caldera, A., Cerdà, V. (1999). *Lab. Rob. Autom.*, 11: 131-140.

-
16. Bergman, C., Pettersson, B.G. (1994). Aplicaciones de las radiaciones y gestión de desechos: Adopción de medidas definitivas. Boletín OIEA, 1:36-40.
17. Boss, C. B., Fredeen, K. J. (1997). Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Perkin Elmer, 2da, Estados Unidos.
18. Brasil, J.L., Martins, L.C., Ev, R.R., Dupont, J., Dias, S.L.P., Sales, J.A.A., Airoldi, C., Lima, É. C. (2005). Factorial design for optimization of flow-injection preconcentration procedure for copper(II) determination in natural waters, using 2-aminomethylpyridine grafted silica gel as adsorbent and spectrophotometric detection. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 85: 475-491.
19. Brow, T. J., Bide, T., Walters, A. S., Idoine, N. E., Shaw, R. A., Hannis, S. D., Lusty, P. A. J., Kendall, R. (2005-09). *World Mineral Production*. British Geological Survey: 89.
20. Cerdà, V., Estela, J.M., Forteza, R., Cladera, A., Becerra, E., Altimira, P., Sitjar, P. (1999). Flow techniques in water analysis. *Talanta*, 50: 695-705.
21. Chuvilin, D. Yu., Meister, J. D., Abalin, S.S., Ball, R.M., Grigoriev, G. Yu., Khvostionov, V.E., Markovskij, D.V., Nordyke, H.W., Pavshook, V.A. (2003). An interleaved approach to production of ^{99}Mo and ^{89}Sr medical radioisotopes. *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 257: 59-63.
22. Detcheva, A., Daskalova, N., Velichkov, S., Havezov, I. (2003). Analysis of single crystals based on strontium–lithium–titanium oxides by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 58: 1481-1488.

-
23. Dogramaci, S. S., Herczeg, A. L. (2002). Strontium and carbon isotope constraints on carbonate-solution interaction and inter-aquifer mixing in groundwater of the semiarid Murray Basin, Australia. *J. Hidrol.*, 262: 50-67.
24. Dufailly, V., Noel, L., Frémy, J.M., Beauchemin, D., Guérin, T. (2007). Optimization by experimental design of an IEC/ICP-MS speciation method for arsenic in sea food following microwave assisted extraction. *J. Anal. At. Spectrom.*, 22: 1168-1173.
25. El accidente de Fukushima y su impacto Radiológico en Japón y México (2011). Sociedad Nuclear de México. <http://sociedadnuclear.org.mx/es/wp-content/uploads/2011/04/El-accidente-de-Fukushima-y-su-impacto-radiol%C3%B3gico-en-Jap%C3%B3n-y-M%C3%A9xico-.pdf>
26. Empresa Química de Estroncio,
<http://www.qsrestroncio.com/pages/041main.html>
27. Environmental Protection Agency (EPA), 2011, Drinking Water Standards and Health Advisories. Estados Unidos. 9.
28. Fajardo, Y., Avivar, J., Ferrer, L., Gómez, E., Casas, M., Cerdà, V. (2010). Automation of radiochemical analysis by applying flow techniques to environmental samples. *Trends Anal. Chem.* In the press, 29: 1399-1408.
29. Fajardo, Y., Gomez, E., Mas, F., Garcias, F., Cerdà, V., Casas, M. (2004). Multisyringe flow injection analysis of stable and radioactive strontium in samples of environmental interest. *Appl. Radiat. Isot.*, 61: 273-277.
30. Farías, S. S., Casa, V.A., Vázquez, C., Ferpozzi, L., Pucci, G.N., Cohen, I.M. (2003). Natural contamination with arsenic and other trace elements in

-
- ground waters of Argentine Pampean Plain. *Sci. Tot. Environ*, 309 : 187-199.
31. Ferrer, L., Armas, G., Miró, M., Estela, J. M., Cerdà, V. (2005). Interfacing in-line gas-diffusion separation with optrode sorptive preconcentration exploiting multisyringe flow injection analysis. *Talanta*, 68: 343-350.
32. Frei, K.M., Frei, R., Mannering, U., Gleba, M., Nosch, M.L., Lyngstrøm, H. (2009). A pilot study evaluating the strontium isotope system in wool. *Archaeometry*, 51, 2: 252-276.
33. Gaca, J., Wejnerowska, G. (2005). Determination of propane chloroderivatives in environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, 540: 55-60.
34. Gallignani, M., Ayala, C., Brunetto, M. R., Burguera, J. L., Burguera, M. (2005). A simple strategy for determining ethanol in all types of alcoholic beverages based on its on-line liquid-liquid extraction with chloroform, using a flow injection system and Fourier transform infrared spectrometric detection in the mid-IR. *Talanta*, 68: 470-479.
35. General Electric Healthcare, <https://www2.gehealthcare.com>, search, Metastron.
36. Gilli, A., Hodell, D.A., Kamenov, G.D., Brenner, M. (2009). Geological and archaeological implications of strontium isotope analysis of exposed bedrock in the Chicxulub crater basin, northwestern Yucatán, Mexico. *Geological Society of America*, 37: 723-726.

-
37. Grate, J.W., Fadeff, S.K., Egorov, O. (1999). Separation-optimized sequential injection method for rapid automated analytical separation of ^{90}Sr in nuclear waste. *Analyst* (Cambridge, UK), 124: 203-210.
38. Grate, J.W., Strebin, O.B. R., Janata, J., Egorov, O., Ruzicka, J. (1996). Automated Analysis of Radionuclides in Nuclear Waste: Rapid Determination of ^{90}Sr by Sequential Injection Analysis. *Anal. Chem.*, 68: 333-340.
39. Herranz, M., Romero, L. M., Idoeta, R., Olondo, C., Valiño, F., Legarda, F. (2011). Inventory and vertical migration of ^{90}Sr fallout and $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ ratio in Spanish mainland soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102: 987-994.
40. Hong, K.H., Cho, Y.H., Lee, M.H., Choi, G.S., Lee, C.W. (2001). Simultaneous measurement of ^{89}Sr and ^{90}Sr in aqueous samples by liquid scintillation counting using the spectrum unfolding method. *Applied Radiation and Isotopes*, 54: 299-305.
41. ISO (1993/1995), Guide to the expression of uncertainty in measurement. Ginebra.
42. Lam, W.M., Pan, H.B., Fong, M.K., Cheung, W.S., Wong, K.L., Li, Z.Y., Luk, K.D.K., Chan, W. K., Wong, C. T., Yang, C., Lu, W. W. (2011). In Vitro characterization of low modulus linoleic acid coated strontium substituted hydroxyapatite containing PMMA bone cement. *J. Biomedical Materials Research* 96B: 76-83.
43. Lam, W.M., Pan, H.B., Fong, M.K., Cheung, W.S., Wong, K.L., Li, Z.Y., Luk, K.D.K., Chan, W. K., Wong, C. T., Yang, C., Lu, W. W. (2011). In Vitro characterization of low modulus linoleic acid coated strontium substituted

-
- hydroxyapatite containing PMMA bone cement. *J. Biomedical Materials Research* 96B: 76-83.
44. Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F.C., Reis, B.F., Santos, J.L.M., Zagatto, E.A.G. (2002). Multi-pumping in flow analysis: concepts, instrumentation, potentialities. *Anal. Chim. Acta*, 466: 125-132.
45. Leardi, R. (2009). Experimental design in chemistry: A tutorial. *Anal. Chim. Acta*, 652: 161-172.
46. Lee, M.H., Chung, K.H., Choi, G.K., Lee, C.W. (2002). Measurement of ^{90}Sr in aqueous samples using liquid scintillation counting with full spectrum DPM method. *Applied Radiation and Isotopes*, 57: 257-263.
47. Leelasattarathkul, T., Liawruangrath, S., Rayanakorn, M., Oungpipat, W., Liawruangrath, B. (2006). The development of sequential injection analysis coupled with lab-on-valve for copper determination. *Talanta*, 70: 656-660.
48. Llauradó, M., Vallés, I., Abelairas, A., Alonso, A., Díaz, M. F., de Lucas, M.J., García, R., y Suárez-Navarro, J.A. 2005, Colección Informes Técnicos, Consejo de Seguridad Nuclear, 11: 10-56.
49. Long, G. L., Winefordner, J. D. (1983). Limit of detection: A closer look at the IUPAC definition. *Anal. Chem.* 55: 712-724 A.
50. Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nystrom, A., Pettersen, J., Bergman, R. (1998). Experimental design and optimization. *Chemometr. Intell. Lab.*, 42: 3-40.

51. Luque de Castro, M.D., Ruiz-Jiménez, J., Pérez-Serradilla, J.A. (2008). Lab-on-valve: a useful tool in biochemical analysis. *Trends Anal. Chem.*, 27: 118-126.
52. Mateos, Joan J., Gómez, E., Garcías, F., Casas, M., Cerdà, V. (2003). Implementation of a sequential injection pre-treatment method for simultaneous Radium and Strontium determination. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 83: 515-521.
53. Miller, J., C. Miller, J. N. (2005). Calibration methods: regression and correlation. *Statistics for Analytical Chemistry*, 5th Ed. Pearson Education Limited 2000. Edinburg, England. 107-135.
54. Miró, M., Gómez, E., Estela, J.M., Casas, M., Cerdà, V. (2002). Sequential Injection ^{90}Sr Determination in Environmental Samples Using a Wetting-Film Extraction Method. *Anal. Chem.*, 74: 826-833.
55. Miró, M., Hansen, E. H. (2007). Miniaturization of environmental chemical assays in flowing systems: The lab-on-a-valve approach vis-à-vis lab-on-a-chip microfluidic devices. *Anal. Chim. Acta*, 600: 46-57.
56. Montgomery, D.C., *Design and Analysis of Experiments*, 7th edition. International Student Version. Wiley & Sons, Inc, 2009.
57. Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-1994), Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación del 3 de febrero de 1995. México, D.F.

-
58. O'Brien, R.C., Ambrosi, R.M., Bannister, N.P., Howe, S.D., Atkinson, H.V. (2008). Safe radioisotope thermoelectric generators and heat sources for space applications. *Journal of Nuclear Materials*, 37: 506-521.
59. Organización Mundial de la Salud (OMS), Guías para la calidad del agua, 1 (2006).
60. Pennisi, M., Bianchini, G., Muti, A., Kloppmann, W., Gofiantini, R. (2006). Behavior of boron and strontium isotopes in groundwater-aquifer interactions in the Cornia Plain (Tuscany, Italy). *Appl. Geochem.*, 21: 1169-1183.
61. Pérez-Cárceles, M.D., Sibón, A., Gil del Castillo, M.L., Vizcaya, M.A., Osuna, E., Casas T., Romero, J.L., Luna, A. (2008). Strontium Levels in Different Causes of Death: Diagnostic Efficacy in Drowning. *Biol Trace Elem Res*, 126: 27-37.
62. Poole, C. F. (2003). New trends in solid-phase extraction. *Trends Anal. Chem.*, 22: 362-373.
63. Real, B.D., Ortiz, M.C., Sarabia, L.A. (2007). Analysis of interferents by means a D-optimal screening design and calibration using partial least squares regression in the spectrophotometric determination of Cr(VI). *Talanta*, 71: 1599-1609.
64. Reis, B.F., Giné, M.F., G Zagatto, E.A., Lima, J.L.F.C., Lapa, R.A. (1994). Multicommutation in flow analysis. Part 1. Binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests. *Anal. Chim. Acta*, 293: 129-138.

-
65. Rodrigues, J. L., Batista, B. L., Nunes, J. A., Passos, C. J. S., Barbosa Jr, F. (2008). Evaluation of the use of human hair for biomonitoring the deficiency of essential and exposure to toxic elements. *Sci. Tot. Environ*, 405: 370-376.
66. Ruzicka, J. (2000). Lab-on-valve: universal microflow analyzer based on sequential and bead injection. *Analyst*, 125: 1053-1060.
67. Ruzicka, J., Hansen E. H. (1975). Flow injection analyses: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. *Anal. Chim. Acta*, 78: 145-157.
68. Ruzicka, J., Marshall, G. D. (1990). Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays. *Anal. Chim. Acta*, 237: 329-343.
69. Salomon, J., Vance, J.E., Baase, W.A. (1969). Spectrophotometric and visual titrations of milligram amounts of strontium with EDTA. *Anal. Chem*, 41: 1864-1866.
70. Seccia, Fidente, S. P., Barbini, D. A., Morrica, P. (2005). Multiresidue determination of nicotinoid insecticide residues in drinking water by liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 553: 21-26.
71. Singh, A.K., Saxena, P., Mehtab, S., Gupta, B. (2006). Strontium(II)-selective electrode based on a macrocyclic tetraamide. *Talanta*, 69: 521-526.
72. Sinha, B.C., Roy, S.K. (1973). Indirect complexometric titration of barium and strontium after stepwise precipitation as sulphate from homogeneous solution. *Analyst*, 98: 289-292.

-
73. Skeggs, L. (1957). An automatic method for colorimetric analysis. *Am. J. Clin. Pathol*, 28: 311-322.
74. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R. (2004). *Espectrometría Atómica*. Cabañas, R y Castrejon, A. (Eds). *Fundamentos de Química Analítica*, Thomson 8a. México, D. F. pp. 851-870.
75. Strontium. Advameg, Inc., 2010. Web. 8 Nov. 2010. <http://www.chemistryexplained.com/elements/P-T/Strontium.html>.
76. Torres, J.M., Tent, J., Llauradó M., Rauret, G. (2002). A rapid method for ^{90}Sr determination in the presence of ^{137}Cs in environmental samples. *Journal of Environmental Radioactivity*, 59: 113-125.
77. TRISKEM INTERNATIONAL, FRANCE, www.triskem-international.com
78. Tsoufanidis N., *Measurement and Detection of Radiation*, Taylor & Francis 2a (1995).
79. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, UNSCEAR (2008), *Sources and effects of ionizing radiation*, Report to the General Assembly, Vol 1, Estados Unidos. 1-20.
80. Vaca, F., Manjón, G., Cuéllar, S., García-León, M. (2001). Factor of merit and minimum detectable activity for ^{90}Sr determinations by gas-flow proportional counting or Cherenkov counting. *Applied Radiation and Isotopes*, 55: 849-851.
81. Wang, Y., Liu, Z., Hu, X., Cao, J., Wang, F., Xu, Q., Yang, Ch. (2009). On-line coupling of sequential injection lab-on-valve to differential pulse anodic

-
- stripping voltammetry for determination of Pb in water samples. *Talanta*, 77: 1203-1207.
82. Wang, Y., Liu, Z., Yao, G., Zhu, P., Hu, X., Yang, C., Xu, Q. (2009). An electrochemical assay for the determination of Se (IV) in a sequential injection lab-on-valve system. *Anal. Chim. Acta*, 649: 75-79.
83. Webb, E., Amarasiriwardena, D., Tauch, S., Green, E. F., Jones, J., Goodman, A. H. (2005). Inductively coupled plasma-mass (ICP-MS) and atomic emission spectrometry (ICP-AES): Versatile analytical techniques to identify the archived elemental information in human teeth. *Microchemical Journal*, 81: 201-208.
84. Xu, B., Wang, Z., Gao, D., Dong, Y., Li, W., Li, Y. (2011). Experimental design in the analysis of interferential effects for the determination of Sr in high Ca/Sr ratio brine by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy technique. *Int. J. Environ. Anal. Chem*, 91: 291-301.
85. Yu, Y. L., Jiang, Y., Chen, M., Wang, J. (2011). Lab-on-valve in the miniaturization of analytical systems and sample processing for metal analysis. *Trends Anal. Chem.*, 30: 1649-1658.
86. Zamani, H.A. (2008). Construction of Strontium PVC-Membrane Sensor Based on Salicylaldehyde Thiosemicarbazone. *Anal. Lett.*, 41: 1850-1866.

ANEXOS





Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta



Automated total and radioactive strontium separation and preconcentration in samples of environmental interest exploiting a lab-on-valve system

Rogelio Rodríguez^a, Jessica Avivar^b, Laura Ferrer^b, Luz O. Leal^{a,*}, Victor Cerdà^c

^a Renewable Energy and Environmental Protection Department, Advanced Materials Research Center (CIMAV) S.C., Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih. 31109, Mexico

^b Environmental Radioactivity Laboratory, University of the Balearic Islands, Cra. Valldemossa km 7.5, 07122 Palma, Spain

^c Department of Chemistry, University of the Balearic Islands, Cra. Valldemossa km 7.5, 07122 Palma, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Available online xxx

Keywords:
Strontium
LOV
Environmental samples
Solid phase extraction
ICP-OES
Low background proportional counter

ABSTRACT

A novel lab-on-valve system has been developed for strontium determination in environmental samples. Miniaturized lab-on-valve system potentially offers facilities to allow any kind of chemical and physical processes, including fluidic and microcarrier bead control, homogenous reaction and liquid–solid interaction. A rapid, inexpensive and fully automated method for the separation and preconcentration of total and radioactive strontium, using a solid phase extraction material (Sr-Resin), has been developed. Total strontium concentrations are determined by ICP-OES and ⁹⁰Sr activities by a low background proportional counter. The method has been successfully applied to different water samples of environmental interest. The proposed system offers minimization of sample handling, drastic reduction of reagent volume, improvement of the reproducibility and sample throughput and attains a significant decrease of both time and cost per analysis. The LLD of the total Sr reached is 1.8 ng and the minimum detectable activity for ⁹⁰Sr is 0.008 Bq. The repeatability of the separation procedure is 1.2% ($n = 10$).

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Strontium has four stable isotopes and several that are radioactive. The most significant strontium radioisotopes in the environment are ⁸⁹Sr and ⁹⁰Sr (beta emitters), because both are fission products with longer half-lives than the other radioisotopes. The main source of radiostrontium in the environment was atmospheric nuclear weapons testing. Strontium isotopes have biological significance because they are alkaline earth metals, and chemical analogs of calcium. Therefore, strontium can replace calcium in the biosphere and, through the food chain, reach humans, in whom it has a long residence time [1]. Thus, once strontium is assimilated, it is mainly accumulated in the bones. Stable and radioactive isotopes have been the subject of many investigations related to the treatment of bones [2], forensic science [3], archeology [4], the understanding of marine life [5] and cancer studies since radiostrontium damages the genetic material (DNA) [6], so its determination is of great interest not only in environmental samples but also in many other areas of knowledge.

In order to reduce the risk in the manipulation of radioisotopes in environmental samples, to improve the analysis time and to decrease the sample and reagent consumption, and so the

radioactive waste generation, flow-analysis techniques have been widely and successfully applied to determine radioactive elements [7]. The combination of classical methods with modern instrumentation makes possible the total or partial automation of many conventional analytical methods in the radiochemical field, which, in practice, leads to simplicity, reliability and an improvement of the safety of the analyst. In particular, lab-on-valve (LOV) [8,9] brings to flow-based analysis the third generation, which significantly facilitates integration of various analytical units in the valve and provides great potential for miniaturization of the entire instrumentation. Moreover, its flexible fluid manipulation is suitable for delivering beads in flow-based manifolds (i.e. precise fluid manipulation by the LOV system and the channel configuration also make it a powerful platform for bead injection (BI)). In combination with the renewable surface concept, BI has been widely exploited for separation and preconcentration of analytes in the presence of complex matrix components [8]. Most importantly, the automated transport of solid materials in such a system allows their renewal at will and thus provides a high degree of repeatability.

The inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) technique which offers fast multi-elemental analysis suffers from a poor sensitivity, because the concentration of some metals in environmental samples is below the detection limit of ICP-OES. To solve this problem, preconcentration separation procedures have been proposed [10]. ICP-OES is a detection technique that allows measuring total strontium (stable and radioactive) and possible interfering metals, being a useful screening tool.

* Corresponding author.

E-mail address: luz.leal@cimav.edu.mx (L.O. Leal).

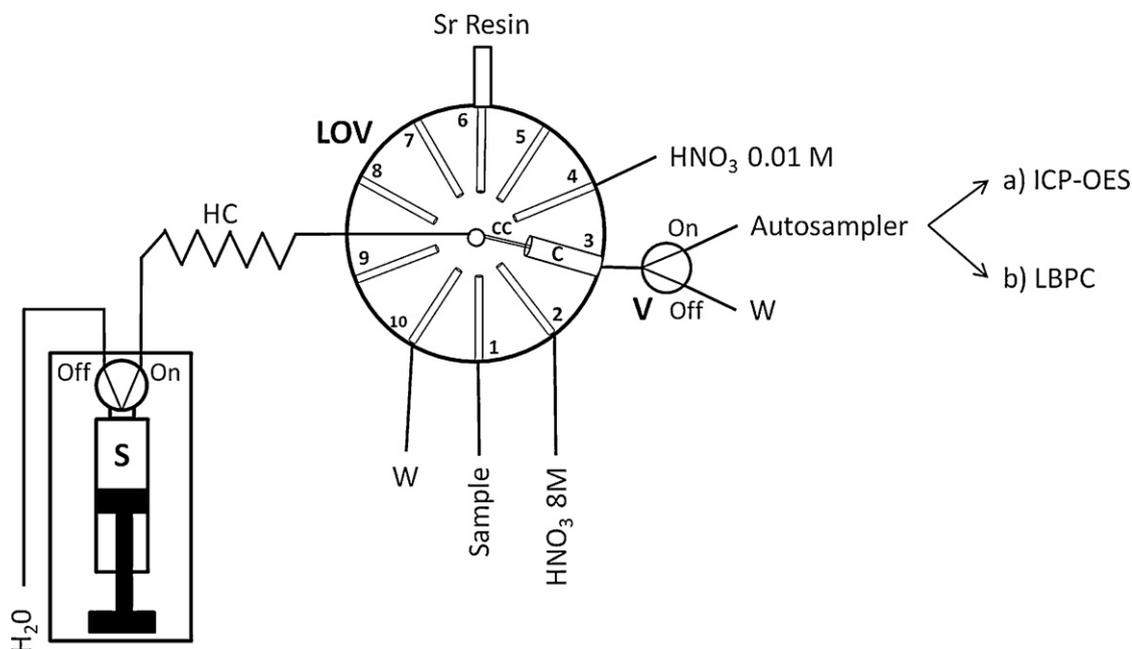


Fig. 1. Lab-on-valve system for strontium isolation and preconcentration: (a) ICP-OES total Sr determination and (b) low background proportional counter (LBPC) ^{90}Sr determination. S, syringe; LOV, lab-on-valve; HC, holding coil; V, solenoid valve; C, column; CC, central conduit; W, waste.

Low background proportional counters are an excellent detection technique for radioactive isotopes of strontium. However, this technique is rarely used for direct radiometric detection of beta emitters, because of its low capacity to discriminate between different beta particles. Since, beta particles from a single isotope are emitted with a range of energies, giving a spectrum that overlaps with those of other beta-emitting radioisotopes. So, beta emitters normally have to be previously isolated [7].

Solid phase extraction (SPE) is a widely used technique for the isolation and preconcentration of compounds or species from liquid samples, due to the short time required for extraction and the ease of handling [11]. Sr-Resin was selected as solid phase extraction material in the present work, since this resin is a high selective chromatographic material for Sr. Strontium extraction mechanism is based on nitrate complex formation.

Thus, the main aim of this work was the development of a rapid, selective, sensitive and automated method for the separation and preconcentration of total and radioactive strontium. Therefore, in this paper, a LOV system exploiting a solid phase extraction material (Sr-Resin) is presented.

2. Experimental

2.1. Reagents and standard solutions

All solutions were prepared from analytical grade reagents with Millipore quality water. Stock strontium standard solutions were prepared from $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 99%, Merck by appropriate dilution with $8 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$.

Reagents and materials included HNO_3 65% Scharlau (Barcelona, Spain), $203.1 \pm 0.3 \text{ Bq g}^{-1} \text{ }^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ in equilibrium secular, prepared in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, certified by CIEMAT (Madrid, Spain, ref.1375/85298/99/MRI99N66). Sr-Resin 50–100 μm from Triskem Industries (France) and glass fiber prefiltrations from Millipore (Madrid, Spain).

All glassware were carefully cleaned, soaked in 10% (v/v) HNO_3 during 24 h and rinsed with Millipore water.

2.2. Samples

All water samples, mineral water, tap water, well water and seawater, were prepared in a final solution of $8 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$. Groundwater and seawater were filtered through a membrane of 0.45 μm .

2.3. Manifold and software

The LOV system used is shown in Fig. 1. The LOV microconduit (Sciware, Palma de Mallorca, Spain), fabricated from methacrylate encompassing ten integrated microchannels (1.5 mm i.d./16.0 mm length, excepting the bead column channel made of 3.2 mm i.d.), was mounted atop of a ten-port multiposition selection valve (Crison Instruments, Barcelona, Spain).

The central port of the valve in the LOV system was connected to a 10 mL glass syringe (Hamilton, Switzerland) via a holding coil. The extraction system is a column located at the channel 3 of the LOV. The column is packed with 0.11 g of Sr-Resin (particle size 50–100 μm), achieving an adequate compaction grade to avoid overpressures in the system. To contain the sorbent within the cavity of the LOV module and prevent it from escaping, the outlet of the column was furnished with a glass fiber prefilter (Millipore) retaining the beads while allowing the solution to flow freely. The suspension of extraction chromatographic resin was contained in a 5 mL plastic syringe, which was mounted vertically on port 6 of the integrated microsystem. Peripheral port configuration was: port 2 ($8 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$), port 4 ($0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$), port 1 (sample) and port 10 (waste).

Port 3 is connected to a solenoid commutation valve V (MTV-3-N 1/4 UKG; Takasago, Japan) which helps drive the flow in the desired way (on: in line flow to sample collector; off: to waste).

The glass syringe is used as liquid driver and is mounted in a multi-syringe burette (BU4S; Crison Instruments, Barcelona, Spain) with programmable flow rates. The syringe has a three-way solenoid valve (N-Research, Caldwell, NJ, USA) at the head, which facilitates

the application of multicommutation schemes (on: in-line flow; off: to reservoir).

The flow network is constructed with 0.8 mm internal diameter PTFE tubing. The holding coil is constructed with 1.5 mm internal diameter PTFE tubing, corresponding to a volume of 8.5 mL. All connections are made by means of PVDF connectors.

The method and all instruments used to perform the extraction are automatically controlled by the software package AutoAnalysis 5.0 (Sciware, Palma de Mallorca, Spain)¹ [12]. The distinctive feature of this software based on dynamic link libraries (DLLs) at 32 bits is the possibility of using a single and versatile application without further modification for whatever instrumentation and detection system needed. It involves a basic protocol which allows the implementation of specific and individual DLLs, addressing the configuration of the assembled flow analyzer.

The detectors used in this work were an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES, Optima 5300 DV, Perkin Elmer® Inc.) equipped with a Gem Tip Cross-flow pneumatic nebulizer (Waltham, MA, USA) and a low background proportional counter (Tennelec LB 4100) equipped with eight detectors, for total and radioactive strontium, respectively. Determination of total strontium was carried out by ICP-OES using next instrumental operating conditions: RF generator power 1300 W, frequency of RF generator 40 MHz, plasma argon flow 15 L min⁻¹, nebulizer argon flow 0.8 L min⁻¹, auxiliary argon flow 0.5 L min⁻¹, integration time 5 s and aspiration rate 1.5 mL min⁻¹. Wavelength (nm) for intensity measurements was 407.7 nm. All measurements were run in triplicate. While for the measurement of radioactive strontium a voltage of 1600 volt and a counting time of 1000 min were used.

2.4. Column conditioning

The extractant of the Sr-Resin is a crown-ether (4,4'(5')-di-*t*-butylcyclohexano-18-crown-6) diluted in octanol [13,14]. It forms nitrate complexes with strontium. The formation of these complexes depends on the concentration of nitrate in the sample solution. The functionality of this resin has allowed its application to isolate and preconcentrate strontium in a variety of systems [15].

The resin needs to be conditioned with nitric acid of the same concentration as the sample medium. Optimal acid concentration for the retention of strontium is 8 mol L⁻¹, according to a previous work [16] and specifications of the manufacturer [15]. Thus, the resin is left at the syringe mounted as a bead reservoir in port 6 of the LOV with 8 mol L⁻¹ HNO₃ solution. Once the resin is ready, on-column extraction and isolation of strontium are carried out automatically, ensuring high repeatability between replicates.

2.5. Analytical procedure

The complete operational sequence for strontium isolation and preconcentration is listed in Table 1, and summarized as follows:

1. Load of resin: the column is automatically loaded with resin. First, resin is loaded into the HC from the resin reservoir (port 6) which contains a saturated solution of the resin and dispensed at port 3 with V-off (to waste) to fill the column.
2. Conditioning of Sr-Resin: the CC is connected to port 2 to aspirate 2 mL of 8 mol L⁻¹ HNO₃ into the HC. Then it moves to port 3 and the HNO₃ is propelled toward the column at a flow rate of 2 mL min⁻¹. V is deactivated (V-off, to waste).

Table 1
Automated procedure for strontium separation and preconcentration.

Step	Flow rate (mL min ⁻¹)	LOV position	V
Resin loading			
(a) Loading beads into HC	5	6	Off
(b) Filling the column	2	3	Off
Conditioning of Sr-Resin			
(a) Loading 2 mL of 8 mol L ⁻¹ HNO ₃ into HC	5	2	Off
(b) Rinsing 2 mL on the column	2	3	Off
Sample loading			
(a) Loading X mL sample into HC	5	1	Off
(b) Rinsing X mL on the column	0.6	3	Off
Elimination of interferences			
(a) Loading 0.5 mL of 8 mol L ⁻¹ HNO ₃ into HC	5	2	Off
(b) Rinsing 0.5 mL on the column	2	3	Off
Elution of strontium			
(a) Loading 5.125 mL of 0.01 mol L ⁻¹ into HC	5	4	Off
(b) Rinsing on the column	2	3	On
Change of sample			
(a) Loading 1 mL of new sample into HC	5	1	Off
(b) Discarding 2 mL to the waste	5	10	Off
Beads replacing			
(a) Loading old beads into HC	5	3	Off
(b) Discarding old beads	5	10	Off
(c) Loading new beads into HC	5	6	Off
(d) Filling the column	2	3	Off

3. Sample loading: once the column is ready, X mL of standard or sample (port 1) is dispensed toward the column (port 3) at a flow rate of 0.6 mL min⁻¹.
4. Elimination of interferences: the CC is connected to port 2 to aspirate 0.5 mL of 8 mol L⁻¹ HNO₃ into the HC. Then it moves to port 3 and the HNO₃ is propelled toward the column at a flow rate of 2 mL min⁻¹.
5. Elution of Sr: at this point all the strontium retained on the column is eluted. 5.125 mL of 0.01 mol L⁻¹ HNO₃ (port 4) are loaded into the HC and V is activated (V-on) to propel the eluent (5.125 mL of 0.01 mol L⁻¹ HNO₃) through the column (port 3) at a flow rate of 2 mL min⁻¹.
6. Change of sample: in order to avoid memory effects, 1 mL of the new sample is aspirated (port 1), and 2 mL are discarded toward waste (port 10).
7. Change of the resin: applicable when required depending on the sample matrix. The column is regenerated by replacing the resin automatically. First, the old resin is loaded into the HC and sent to waste (port 10), then new resin is loaded into the HC from the resin reservoir (port 6) which contains a saturated solution of the resin and dispensed at port 3 with V-off (to waste) to fill the column.

3. Results and discussion

3.1. Flow system set-up

Some advantages of this "lab-on-valve" system are compactness and the permanent rigid position of the sample processing channels that ensure repeatability of microfluidic manipulations. The LOV system has a glass syringe for driving fluids. A three-way solenoid valve is placed at the head of the syringe, allowing load and dispense of solutions due to its bidirectional operation. The external solenoid valve directs the liquid to the collector (on position) or to the waste bottle (off position), with great precision and reproducibility. This allows drastic reduction of reagents consumption, waste generation, reduction of resin consumption and time saving in relation to manual methodologies, whose operations can last days against an

¹ The software used in this work can be obtained on request. <http://www.sciware-sl.com/>.

injection frequency of 3–5 injection h^{-1} , depending on the sample volume. Besides, the proposed LOV system is able to renew the solid phase extraction at will in a fully automated way, without requiring the analyst intervention, resulting in higher reproducibility and repeatability.

Regarding detectors, on the one hand, in this work, the ICP-OES is used as a screening tool for total Sr determination in environmental samples, which allows to find out quickly the existence and content of total Sr, avoiding unnecessary and time consuming operations when not required. On the other hand, in order to obtain specifically the activity of ^{90}Sr a low background proportional counter is used after the separation procedure, the eluted fraction is evaporated over a stainless-steel planchet, for further determination of ^{90}Sr beta activity.

3.2. Optimal working conditions

In order to find the best operational conditions for separation and preconcentration of ultra-trace levels of strontium with the proposed LOV system, optimization steps were performed using multivariate techniques.

The optimization was carried out with the statistical software Minitab® 15. All measurements in the experimental design were made for total strontium by ICP-OES.

The optimization methodology started with a screening to study the independent variables and their possible interactions by a full factorial design [17]. In all cases, three center points were included, to identify any irregularities, such as loss of linearity in the center of the interval. The independent factors studied were: eluent volume (1–6 mL), eluent concentration (0.01–0.05 mol L^{-1}) and elution flow rate (0.6–2 mL min^{-1}). Results showed that the curvature and two of the three variables studied, volume and concentration of the eluent, were significant.

Then, these significant variables were optimized with a response surface design [18], using a face centered central composite design. A total of 11 experimental runs were conducted to optimize the experimental conditions. Critical values were obtained for these two variables, eluent concentration – 0.01 mol L^{-1} and eluent volume – 5.125 mL, which were used for further assays.

3.3. Analytical parameters

A mass calibration curve for total strontium (absolute intensity versus mass in ng Sr), with a statistically satisfactory fit was obtained ($y = 3484x + 17,294$, $R^2 = 0.9987$, $n = 10$). Under the optimum conditions described above the mass calibration curve is linear over the range 0–500 ng Sr.

The limit of detection achieved is 1.8 ng for total Sr, calculated from three times the standard deviation of ten replicates of the blank divided by the slope of the calibration curve [19,20]. So with this method, the Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) [6] reference value for total strontium could be easily measured. The minimum detectable activity (MDA) of 0.008 Bq for ^{90}Sr was calculated according to the recommendations of ISO 11929 [21] for a confidence level of 95%. So the World Health Organization (WHO) reference value of ^{90}Sr can be also easily measured [22].

The proposed method is effective even for a sample volume of 8 mL having a recovery above 90%. Thus, the present system is able to work in a wide range of concentrations, since the loaded sample volume can vary from 0.1 to 8 mL, allowing the analysis of samples with Sr content between 0.2 and 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$.

The preconcentration factor for the low background proportional counter is 8, and for ICP-OES is 1.6. Despite not being very

Table 2
Analytical parameters of the proposed method.

Analytical parameters	
Detection limit	1.8 ng
Regression coefficient ($n = 10$)	0.9987
Repeatability ($n = 10$)	1.2%
Reproducibility ($n = 5$)	2.6%
Resin durability	30 injections
Sample volume	0.1–8 mL
Sensitivity	3484 IU ng^{-1}
Linear working range	0–500 ng
Sample concentration range	0.2–5000 $\mu\text{g L}^{-1}$
Injection throughput	3–5 h^{-1}

Table 3
Analysis of water samples by ICP-OES (total strontium).

Sample	Added Sr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Found Sr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recovery (%)
Tap water 1	0	708 \pm 17	94
	50	755 \pm 14	
Tap water 2	0	416 \pm 22	92
	50	461 \pm 16	
Mineral water	0	33.3 \pm 0.8	105
	50	87.3 \pm 2.0	
Groundwater	0	305 \pm 8	90
	50	351 \pm 6	

Results are expressed as the mean value \pm standard deviation ($n = 3$). Samples are prepared in nitric acid 8 mol L^{-1} .

high, is an added advantage to the isolation of Sr. Table 2 shows the analytical figures of merit of the present work.

The functional lifetime of the column depends on the repeatability of the methodology, i.e. the number of tests or injections that can be done with the same resin present in the column without affecting its functionality. Results obtained in more than 100 analyses revealed an analyte recovery higher than 90% over the first 30 injections with a RSD of 4%. Therefore, replacing the resin after 30 injections is recommended to prevent a deficiency in its functionality.

The proposed LOV system is able to renew the solid phase extraction at will in a fully automated way, without requiring the analyst intervention, resulting in a high reproducibility and repeatability. The reproducibility of the method, RSD 2.6%, was determined from results obtained on different working days, changing the packing of the resin column and using a solution which contained 50 ng of total strontium, so the resin replacement effect is included in the RSD given.

3.4. Interferences

The interfering elements studied were selected taking into account a previous work [16] and the characteristics of the resin, since active sites of the resin can be affected and retention can be reduced [15]. Thus, Ca (0–400 mg L^{-1}), Mg (0–50 mg L^{-1}), K

Table 4
Analysis of water samples by low background proportional counter for ^{90}Sr .

Sample	Added ^{90}Sr (Bq)	Found ^{90}Sr (Bq)	Recovery (%)
Tap water	0	<MDA	94
	0.050	0.047 \pm 0.006	
Groundwater	0	<MDA	100
	0.050	0.050 \pm 0.006	
Seawater	0	<MDA	94
	0.050	0.046 \pm 0.006	

Results are expressed as the activity \pm uncertainty. Water samples are prepared in nitric acid 8 mol L^{-1} .

Table 5
Comparison with previous works based on flow analysis-SPE.

Flow technique	Injection throughput (h ⁻¹)	Resin used ^c (g)	Resin durability (injections)	Sample used (mL)	MDA ⁹⁰ Sr (Bq)	LODSr (μg L ⁻¹)	Refs.
SIA	1.5	0.1155	15	0.1 ^b	2.62	NA	[27]
SIA	2.7	0.2739	30	0.1 ^b	4.17	NA	[28]
MSFIA	2	0.1000	30	2	0.01	10	[16]
LOV	3–5 ^a	0.1100	30	0.1–8 ^a	0.008	1.8	Proposed method

^a Depending on sample volume to preconcentrate.

^b Nuclear power plant waste.

^c Sr-Resin by Triskem International, France.

(0–400 μg L⁻¹), Ba (0–100 μg L⁻¹) and Pb (0–100 μg L⁻¹) were considered, as they are common metallic cations found in environmental samples. Interferences are considered significant when the analytical signal variation is greater than ±10%.

Results showed no significant interference in the ranges of concentration studied for K, Ba and Pb, while Mg and Ca cause interference above 20 mg L⁻¹ and 30 mg L⁻¹, respectively.

3.5. Application to natural samples

The developed method was evaluated by analyzing different water matrices. Results of analysis for three replicates ($n=3$) for total Sr by ICP-OES are shown in Table 3, while the results of ⁹⁰Sr using a low background proportional counter are shown in Table 4.

In the case of total Sr, water samples were prepared in 8 mol L⁻¹ HNO₃, and a known concentration of strontium (50 μg L⁻¹), obtained from the corresponding standard, was added. Results reveal a positive recovery, over 90% in all cases. Results obtained of total Sr in water matrices agree with the values normally found, up to 1 mg L⁻¹ in drinking water [6] and ppm (mg L⁻¹) levels in groundwater [23,24]. Seawater sample showed significant interferences when determining total Sr by ICP-OES. These interferences could be caused by the proximity between the wavelengths of Ca and Sr.

In order to validate the proposed method, water samples prepared in 8 mol L⁻¹ HNO₃ were also spiked with the certified ⁹⁰Sr standard with an activity of 0.05 Bq ⁹⁰Sr. Recoveries were satisfactory, over 90% in all cases. The Bateman equation was used at two different times for calculation of ⁹⁰Sr activity. That is to say, total beta activity (⁹⁰Sr activity and its daughter ⁹⁰Y) was measured at two different times: one along the first day after the separation process and another a week later; the solution of the Bateman equations allow to obtain the initial ⁹⁰Sr–⁹⁰Y activities [25]. Results are expressed as activity ± uncertainty. The uncertainty (95% confidence level, $k=2$) was calculated according to the recommendations of ISO [26]. In the case of ⁹⁰Sr, seawater sample could be satisfactorily analyzed, indicating the good performance of the SPE and that the interference problem cited above was due to the detector (ICP-OES).

3.6. Comparison with previous works based on flow analysis-SPE

A comparison of the main figures of merit of various representative works is presented in Table 5.

There are a few methods developed in a flow-based approach exploiting SPE for strontium determination, and only one was designed to perform both determinations, total and radioactive strontium, with the same system [16] like the proposed method.

The amount of resin consumed is similar to the SIA [27] and MSFIA methods and 2.5 times lower than in the other SIA method [28]. The resin can also be reused 30 times. The most prominent feature of the proposed method, inherent to the LOV technique, is the automated renewal of the resin, which is not present in previous works.

The injection throughput is up to two times higher than in previous flow-based works, and of course, much higher than in manual approaches for Sr separation.

The detection limit for total strontium is five times lower than the obtained in a previous MSFIA method [16]. The MDA for ⁹⁰Sr is similar to the one obtained in this MSFIA system and between 330 [27] and 500 [28] times smaller than in the remaining methods. It is also worth to highlight that the volume of sample required is quite low, and similar to the volume used at the methods applied to nuclear power plant waste.

4. Conclusions

The proposed procedure was successfully applied to total strontium determination at trace levels by ICP-OES and to ⁹⁰Sr activities by a low background proportional counter. The method has been applied to different water samples of environmental interest. Besides, with the proposed method it is possible to analyze total and radioactive Sr in drinking waters achieving the reference levels established by the ATSDR and the WHO.

The main achievements of the proposed method are the improved LOD and MDA with respect to previous works for total and radioactive strontium determination, the automation of the column replacement provided by the BI and the cost reduction per analysis due to the long durability of such small amount of resin.

Furthermore, among others advantages the proposed method offers high precision and reproducibility, reduction of the time spent, minimization of sample and reagents required in the analysis, and above all the improvement in the safety, what is of high relevance when manipulating radioactive isotopes.

Acknowledgements

This work was funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation through project CTQ2010-15541. R. Rodríguez acknowledges to the National Council of Science and Technology in Mexico (CONACYT) for the allowance of a grant.

References

- [1] D.A. Atwood, Radionuclides in the Environment, Wiley & Sons, 2010.
- [2] W.M. Lam, H.B. Pan, M.K. Fong, W.S. Cheung, K.L. Wong, Z.Y. Li, K.D.K. Luk, J. Biomed. Mater. Res. 96B (2011) 76–83.
- [3] M.D. Pérez-Cárceles, A. Sibón, M.L. Gil del Castillo, M.A. Vizcaya, E. Osuna, T. Casas, J.L. Romero, A. Luna, Biol. Trace Elem. Res. 126 (2008) 27–37.
- [4] K.M. Frei, R. Frei, U. Mannering, M. Gleba, M.L. Nosch, H. Lyngstrøm, Archaeometry 51 (2) (2009) 252–276.
- [5] M.R. Lowe, D.R. DeVries, R.A. Wright, S.A. Ludsin, B.J. Fryer, J. Fish. Aquat. Sci. 66 (2009) 2174–2188.
- [6] ATSDR, Toxicological profile for strontium Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Service, 2004.
- [7] Y. Fajardo, J. Avivar, L. Ferrer, E. Gómez, M. Casas, V. Cerdà, Trends Anal. Chem. 29 (2010) 1399–1408.
- [8] J. Ruzicka, Analyst 125 (2000) 1053–1060.
- [9] J. Wang, E.H. Hansen, Trends Anal. Chem. 22 (2003) 225–231.
- [10] R.J.C. Brown, M.J.T. Milton, Trends Anal. Chem. 24 (2005) 266–274.
- [11] C.F. Poole, Trends Anal. Chem. 22 (2003) 362–373.
- [12] E. Becerra, A. Caldera, V. Cerdà, Lab. Rob. Autom. 11 (1999) 131–140.

- [13] E.P. Horwitz, H.L. Dietz, D.E. Fisher, *Anal. Chem.* 63 (1991) 522–525.
- [14] E.P. Horwitz, R. Chiarizia, H.L. Dietz, *Solvent Extr. Ion Exch.* 10 (1992) 313–336.
- [15] Triskem International, France, <http://www.triskem-international.com/>.
- [16] Y. Fajardo, E. Gomez, F. Mas, F. Garcias, V. Cerdà, M. Casas, *Appl. Radiat. Isot.* 61 (2004) 273–277.
- [17] P.W. Araujo, R.G. Brereton, *Trends Anal. Chem.* 15 (1996) 26–31.
- [18] P.W. Araujo, R.G. Brereton, *Trends Anal. Chem.* 15 (1996) 63–70.
- [19] G.L. Long, J.D. Winefordner, *Anal. Chem.* 55 (1983) 712–724.
- [20] J.C. Miller, J.N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, 5th ed., Pearson Education Limited 2000, 2005.
- [21] ISO, International Organization for Standardization, Determination of the Detection Limit and Decision Threshold for Ionizing Radiation Measurements. Part 1, 2, 3, 4: ISO 11929, ISO, Geneva, 2000.
- [22] WHO, World Health Organization, Guidelines for Drinking – Water Quality, 3rd ed., 2008, Geneva.
- [23] S.S. Dogramaci, A.L. Herczeg, *J. Hydrol.* 262 (2002) 50–67.
- [24] M. Pennisi, G. Bianchini, A. Muti, W. Kloppmann, R. Gofiantini, *Appl. Geochem.* 21 (2006) 1169–1183.
- [25] J.J. Mateos, E. Gómez, F. Garcias, M. Casas, V. Cerdà, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 83 (2003) 515–521.
- [26] ISO, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 1993/1995, Geneva.
- [27] J.W. Grate, O.B.R. Strebin, J. Janata, O. Egorov, J. Ruzicka, *Anal. Chem.* 68 (1996) 333–340.
- [28] J.W. Grate, S.K. Fadeff, O. Egorov, *Analyst* 124 (1999) 203–210.