



**Universitat de les
Illes Balears**

Facultat de Ciències

Memòria del Treball de Fi de Grau

Evaluación del tratamiento de matrices sólidas para la determinación de uranio y torio mediante ICP-MS

Maria Barceló Riera

Grau de Química

Any acadèmic 2017-18

Treball tutelat per Laura Ferrer Trovato

*Departament de Química

S'autoritza la Universitat a incloure aquest treball en el Repositori Institucional per a la seva consulta en accés obert i difusió en línia, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació	Autor		Tutor	
	Sí	No	Sí	No
	X		X	

Paraules clau del treball:

Digestión ácida, matrices sólidas, uranio, torio, ICP-MS

Resumen

Hoy en día, la contaminación ambiental se controla mediante la determinación de una gran variedad de elementos o compuestos considerados contaminantes presentes en muestras ambientales, tales como el agua, el aire, el suelo y la biota. Para llevar a cabo el análisis de muestras con matriz sólida, es un requisito indispensable realizar una extracción de los contaminantes, siendo la etapa más laboriosa del análisis. La determinación de los analitos de interés se realiza mediante la técnica instrumental más adecuada en cada caso.

En los últimos años, la actividad industrial y la producción de energía nuclear han incrementado el uso de radionúclidos. En particular, el uranio y el torio han cobrado relevancia ambiental, debido a su amplia distribución en los diferentes compartimentos.

Para la determinación de uranio y torio, el uso del ICP-MS ha ganado terreno debido a los bajos límites de detección alcanzados. El uso de esta técnica instrumental exige que los analitos de interés estén en disolución, para lo cual son extraídos de la muestra sólida mediante una digestión ácida asistida por microondas, ya que presenta una serie de ventajas respecto a otros digestores.

En este trabajo, se presenta un estudio de diferentes tipos de digestiones ácidas aplicadas a cuatro tipos de matrices sólidas de diferente composición (suelo, sedimento, fosfoyeso y cenizas vegetales). Los ácidos utilizados fueron nítrico, clorhídrico y fluorhídrico (usado para alcanzar una digestión total de la muestra), además se ha añadido peróxido de hidrógeno a uno de los tratamientos para aumentar el poder oxidante.

Con el objetivo de evaluar los diferentes tratamientos, se analizaron muestras de referencia provenientes de ejercicios de intercomparación, y una muestra de referencia certificada, con diferentes contenidos de uranio y torio.

Una vez obtenidas las señales analíticas de muestras y patrones se ha llevado a cabo un análisis estadístico de los resultados, incluyendo el análisis de regresión de las rectas de calibración, los cálculos de los límites de detección y de cuantificación, y pruebas t para determinar si hay o no diferencias significativas entre la concentración de referencia y el resultado obtenido.

Los resultados no son concluyentes para todas las muestras analizadas. Sin embargo, se ha encontrado que en el caso de la determinación de uranio para la muestra de fosfoyeso todas las digestiones han resultado válidas, por lo que se aconseja llevar a cabo la más sencilla (solo ácido nítrico). En el caso de la determinación de torio en suelo se recomienda el uso de una digestión con HNO_3 y HCl , mientras que para la muestra de sedimento se alcanzó un resultado satisfactorio con el uso de una digestión con HNO_3 y HF .

Abstract

Nowadays, environmental contamination is controlled by determining a great variety of elements or compounds considered to be pollutant in environmental samples such as water, air, soil and biota. In order to carry out solid matrix sample analysis, an extraction of the contaminants is mandatory, being the most laborious step of the analysis. The determination of the analyte of interest is done by means of the most adequate instrumental technique in each case.

In the last years, industrial activity and production of nuclear power have increased the use of radionuclides. Particularly, uranium and thorium began to have major relevance, due to their wide environmental distribution.

For uranium and thorium determination, the use of ICP-MS has gained importance because of its lower detection limits. The use of this technique demands that the analytes of interest are in dissolution, for which they are extracted from the solid sample through an acid digestion assisted by microwaves, since it presents a series of advantages regarding other digestion methods.

In this work, different types of acid digestions applied to four types of solid samples (soil, sediment, phosphogypsum and vegetable ashes) have been studied. The acids used were nitric, hydrochloric and hydrofluoric (used to reach a total digestion of the sample). In addition, peroxide of hydrogen has been added to one of the treatments to increase the oxidising power.

With the objective to evaluate the different treatments, reference samples from intercomparison exercises, and a certified reference sample, were analysed containing different levels of uranium and thorium.

Once analytical results were obtained from samples and standards, a statistical analysis of the results has been carried out, including regression analysis of calibration graphs, limits of detection and quantification, and t tests to determine significant differences between reference concentration and the obtained values.

Results are not conclusive for all the analysed samples. Nevertheless, in the case of the determination of uranium in phosphogypsum sample, all digestions have turned out to be valid. Thus, the simplest digestion that only use nitric acid is recommended. In case of the determination of thorium in soil, a digestion with HNO₃ and HCl is suggested, whereas for the sediment sample a satisfactory result was reached using HNO₃ and HF digestion.

Contenido

1.	Introducción.....	5
1.1.	Analitos de interés.....	5
1.2.	Digestión ácida	6
1.3.	ICP-MS	7
2.	Objetivo	9
3.	Materiales y métodos.....	9
3.1.	Reactivos y materiales.....	9
3.2.	Muestras.....	10
3.3.	Condiciones de trabajo del digestor.....	11
3.4.	Condiciones de trabajo del ICP-MS	12
3.5.	Análisis estadístico ²¹	12
3.5.1.	Curva de calibración	12
3.5.2.	Límite de detección	12
3.5.3.	Límite de cuantificación	13
3.5.4.	Cálculo de concentración	13
3.5.5.	Prueba t para la comparación de las medias con el valor real.....	14
4.	Resultados y discusión.....	14
4.1.	Curva de calibración	14
4.2.	Límite de detección	16
4.3.	Límite de cuantificación	17
4.4.	Concentraciones de U y Th en las muestras.....	17
4.5.	Prueba t para la comparación de las medias con el valor real.....	22
5.	Conclusiones.....	24
6.	Bibliografía.....	25

Índice de tablas

Tabla 1. Isótopos del uranio presentes en la naturaleza, su masa atómica y su abundancia relativa. ..	5
Tabla 2. Isótopos del torio presentes en la naturaleza, su masa atómica y su abundancia relativa.	6
Tabla 3. Reactivos utilizados indicando el proveedor, sus características técnicas y los pictogramas de seguridad.....	10
Tabla 4. Contenido de uranio y torio en las muestras de referencia.....	11
Tabla 5. Parámetros de operación del ICP-MS ²⁰	12
Tabla 6. Análisis de regresión lineal de la curva de calibración de uranio.....	15
Tabla 7. Análisis de regresión lineal de la curva de calibración del torio.....	16
Tabla 8. Análisis del límite superior de linealidad de las curvas de calibración.....	16
Tabla 9. Cálculo de los límites de detección para U y Th.	16
Tabla 10. Cálculo de los límites de cuantificación para U y Th.....	17
Tabla 11. Concentraciones halladas de U y Th en la muestra de suelo.	18
Tabla 12. Cálculo de las concentraciones de U y Th en la muestra de sedimentos.....	19
Tabla 13. Cálculo de las concentraciones de U y Th en la muestra de fosfoyeso.	20
Tabla 14. Cálculo de las concentraciones de U y Th en la muestra de cenizas vegetales.....	21
Tabla 15. Distintos valores de t_{cri} para diferentes grados de libertad (números de réplicas -1) ²¹	22
Tabla 16. Resultados prueba t.....	22
Tabla 17. Resumen de los resultados obtenidos para los cuatro tipos de muestra analizados.	23

1. Introducción

En la actualidad, la contaminación ambiental es controlada abarcando una gran variedad de contaminantes en todos los compartimentos ambientales, como por ejemplo en el agua, aire, suelo y biota. En este marco, el análisis de muestra sólidas es de suma importancia, siendo la extracción de los contaminantes un paso obligado antes de la utilización de una técnica instrumental, convirtiéndose de hecho, en la parte más dificultosa del análisis¹.

La extracción de los analitos de interés puede llevarse a cabo de diferentes maneras, dependiendo del análisis a realizar y de la técnica instrumental a utilizar, siendo la extracción con disoluciones acuosas la más usada para determinar los iones presentes en la muestra. Así, se consigue poner en disolución los analitos de interés, aunque inevitablemente conducirá a la co-extracción de otros compuestos.

Entre las técnicas instrumentales disponibles, la espectrometría atómica (AAE, ICP-OES e ICP-MS) es la más comúnmente utilizada para iones metálicos. La selección de la más adecuada dependerá en gran medida de las concentraciones presentes en las muestras y de las posibles interferencias que presente la matriz de las mismas.

Debido al gran incremento, sobre todo en actividades industriales en general, y en las relacionadas con la obtención de energía nuclear en particular, el uranio y torio han cobrado relevancia ambiental debido a su condición de elementos radioactivos, por un lado, y a su amplia distribución en el ambiente, por el otro². De manera, que hoy en día están incluidos en gran parte de los planes de vigilancia ambiental, y se determinan en una gran variedad de muestras, incluidas las matrices sólidas.

En cuanto a la determinación de estos analitos, en los últimos años, el ICP-MS ha ganado terreno en la determinación de radionúclidos de larga vida media, como el uranio y el torio, debido a sus bajos límites de detección para la determinación simultánea a concentraciones traza y ultra-traza, y permitiendo además la posibilidad de realizar el análisis isotópico de estos elementos².

Considerando lo expuesto, y debido a la gran variedad en la composición de matrices sólidas, surge la necesidad de encontrar el tratamiento más adecuado para cada tipo de matriz dependiendo de su composición y de los requisitos instrumentales, como veremos a continuación.

1.1. Analitos de interés

El uranio³ es un elemento radioactivo que se encuentra de manera natural (entre 0.5 y 4.7 ppm), pero en pequeñas cantidades en suelo, rocas, agua, plantas, animales y en los seres humanos. Es el elemento natural más pesado, con número atómico 92, que en estado puro es un metal pesado de color plateado casi tan denso como el plomo.

El uranio natural (el que se puede encontrar en la naturaleza) se compone por tres isótopos: ²³⁴U (0.0055%), ²³⁵U (0.7204%) y ²³⁸U (99.2742%), siendo el isótopo ²³⁴U un producto de desintegración del ²³⁸U (Tabla 1)⁴.

Tabla 1. Isótopos del uranio presentes en la naturaleza, su masa atómica y su abundancia relativa.

Isótopo	Vida media	Masa atómica	Abundancia relativa (%)
²³⁴ U	2.453E+05 años	234.04095	0.0055
²³⁵ U	7.03E+08 años	235.04393	0.7204
²³⁸ U	4.47E+09 años	238.005079	99.2742

En la naturaleza, el uranio se puede encontrar como óxido, principalmente en el mineral uraninita de color verde oliva que contiene mayoritariamente dióxido de uranio (UO₂) y trazas de trióxido de uranio (UO₃)³. El uranio que se utiliza como combustible en la producción de energía nuclear suele ser dióxido de uranio.

El torio es un elemento radioactivo que se encuentra de manera natural en pequeñas cantidades en la corteza terrestre (alrededor de 10 ppm), en suelo, rocas, aguas subterráneas, plantas y animales⁵. Es aproximadamente tres veces más abundante que el uranio, el plomo o el molibdeno. Es el elemento natural con número atómico 90, que en estado puro es un metal pesado de color blanco-plateado casi tan denso como el plomo, y si está pulverizado puede inflamarse espontáneamente (piroforicidad). Cuando se calienta en el aire, se enciende y se quema con una intensa luz blanca. El torio natural se compone por dos isótopos: ²³⁰Th (0.02%) y ²³²Th (99.98%) (Tabla 2)⁶.

Tabla 2. Isótopos del torio presentes en la naturaleza, su masa atómica y su abundancia relativa.

<i>Isótopo</i>	<i>Vida media</i>	<i>Masa atómica</i>	<i>Abundancia relativa (%)</i>
²³⁰ Th	7.65E+04 años	230.03313	0.02
²³² Th	1.40E+10 años	232.03806	99.98

El torio natural se puede encontrar en los minerales torita (silicato de torio) y *torianita* (óxidos mixtos de uranio y torio). El principal uso del torio es en la preparación de la capa *Welsbach* que se utiliza para recubrir las linternas portátiles de gas. También se usa en una aleación con magnesio para recubrir el cable de tungsteno en los equipos eléctricos.

1.2. Digestión ácida

En general, la digestión es un método tradicional utilizado en la preparación de varios tipos de muestras, para ser analizadas en forma líquida. La digestión por vía húmeda se basa en la descomposición de la materia orgánica y/o inorgánica de la muestra utilizando disolventes inorgánicos. La digestión ácida, en particular, rompe la matriz de la muestra destruyendo la materia orgánica, y dejando a los elementos que se desean analizar disueltos. La temperatura máxima varía según la muestra, produciendo una degradación parcial o completa de la misma. El resultado de la digestión es una disolución acuosa ácida a la que llamaremos extracto que posteriormente se puede diluir y analizar.

Entre los diferentes tratamientos¹ para la extracción de los analitos de una muestra sólida, la digestión ácida asistida por microondas tiene una serie de ventajas, entre las que caben destacar: la adecuada descomposición de la matriz, la retención de los elementos volátiles, la reducción de la contaminación cruzada, el control de la energía, la reducción de la cantidad de reactivos que se deben utilizar, además de un modo de trabajo en un sistema cerrado y rápido. Estas ventajas hacen que la digestión por microondas haya ganado terreno sobre la digestión manual. En un digestor manual no se pueden controlar la presión, ni la temperatura. Además, el tiempo de digestión se reduce de manera considerable.

Según los objetivos del análisis y el tipo de muestra se pueden utilizar oxidantes, por ejemplo, ácido nítrico y peróxido de hidrógeno (en las digestiones con microondas está prohibido el uso de ácido

¹ Según la IUPAC, la digestión se considera un tratamiento de la muestra, dejando el uso del término pre-tratamiento para referirse a las etapas que se realizan en el lugar de recogida de la muestra y a una serie de procesos (por ejemplo, secar, tamizar, diluir) llevados a cabo antes del tratamiento analítico de la muestra²³.

sulfúrico y perclórico), y ácidos no oxidantes, como el ácido fluorhídrico y el clorhídrico, solos o combinados. Las mezclas más usadas son agua regia (1 HNO₃ : 3 HCl) para análisis de metales y aleaciones, 4 HNO₃ : 1 H₂O₂ para muestras con elevado contenido orgánico debido a su elevado poder oxidante, y 4 HNO₃ : 1 HCl en muestras inorgánicas para atacar parcialmente a los silicatos.

En el caso de muestras de suelo, sedimento o material particulado en suspensión, donde el contenido de materia orgánica es bajo, habitualmente se usa un ácido o combinación de ácidos dependiendo del objetivo del análisis. Si se desean estudiar los elementos asociados a la matriz en las fracciones más lábiles, por ejemplo, adsorbidos a la superficie, unidos a materia orgánica y a carbonatos, se llevará a cabo una digestión parcial, normalmente con ácido nítrico solo o mezclado con ácido clorhídrico. Si, por el contrario, se desea conocer el contenido total de los elementos, se usará ácido fluorhídrico combinado con alguno de los anteriores, ya que, al disolver los silicatos, se extraerán incluso los componentes de la red cristalina. Para muestras orgánicas, donde se necesita un poder oxidante aún mayor, usualmente se combinan ácidos con peróxido de hidrógeno, consiguiendo en cualquier caso la digestión total de la muestra.

En este trabajo se ha utilizado un digestor de microondas *Microwave Digestion System. Multiwave GO* de la compañía Anton Paar⁷, capaz de digerir muestras ambientales con matrices sólidas (Figura 1). La ventilación utilizada asegura las altas temperaturas de digestión y una alta calidad de digestión. Este digestor se puede utilizar para digestiones y lixiviaciones rutinarias con diferentes cantidades de muestra, tanto de matrices inorgánicas como orgánicas.

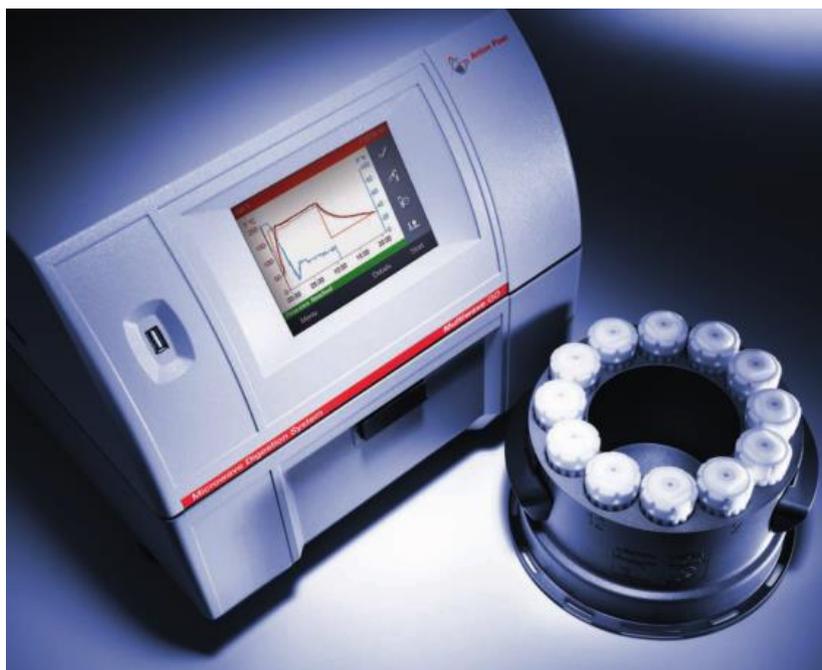


Figura 1. Digestor de microondas *Multiwave GO* de la compañía Anton Paar.

1.3. ICP-MS

La espectrometría de masas por acoplamiento inductivo de plasma (ICP-MS), es una técnica muy sensible que es capaz de cuantificar de manera selectiva casi todos los elementos de la tabla periódica que tengan un potencial de ionización menor al del argón (15.7596eV⁸, Figura 2) alcanzando la determinación de concentraciones de partes por billón (ppb). El plasma de acoplamiento inductivo es un método para generar iones que luego son separados y detectados gracias al espectrómetro de masas.

En el ICP, la muestra en estado líquido se introduce hasta un nebulizador a través de una bomba peristáltica, donde con la ayuda de una corriente de argón se transforma en aerosol. Este aerosol es transportado a la zona de ionización donde se genera un plasma cuando el flujo de argón gas se somete a un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia.

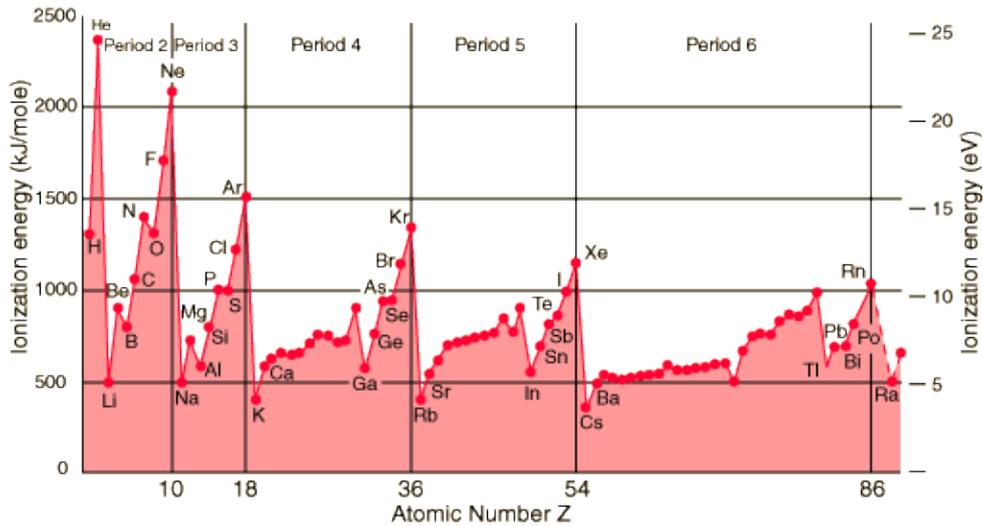


Figura 2. Energías de ionización de los elementos en kJ/mol⁹.

Se pueden llegar a alcanzar unos 8000 K en el interior del plasma. Cuando la muestra llega a la llama, es ionizada y los iones se separan según la relación carga/masa en el interior de un cuadrupolo o filtro de masas cuadrupolar, luego estos iones llegan al detector dando una señal¹⁰. En la Figura 3 se puede observar el esquema básico del funcionamiento del ICP-MS.

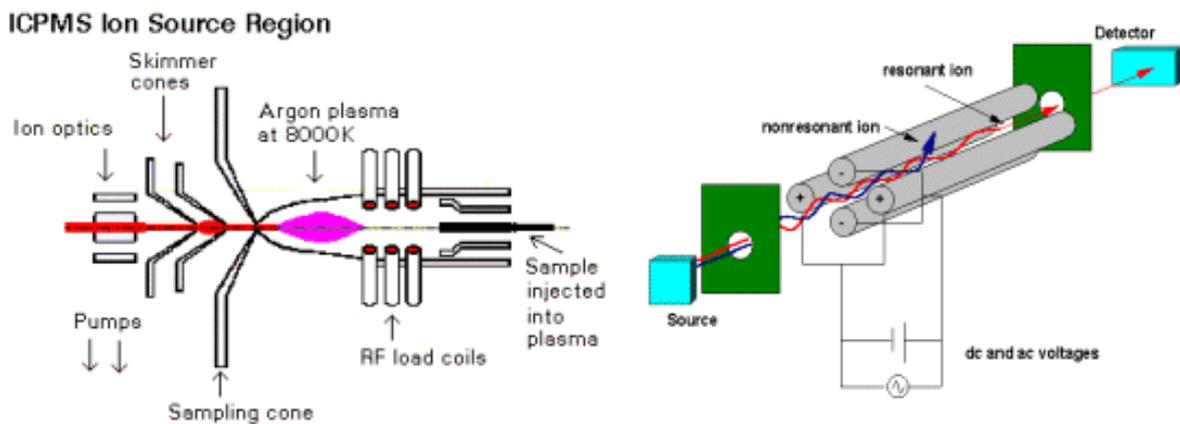


Figura 3. A la izquierda se puede observar el esquema del sistema de ionización de plasma (ICP) y a la derecha se puede observar el esquema del filtro cuadrupolar (MS)¹¹.

Con el objeto de mantener el buen funcionamiento del ICP-MS es necesario controlar la presencia de sólidos en suspensión, para lo cual una vez obtenido el extracto, éste se filtra previamente por un filtro de 0.45 μm . Además, la concentración de sólidos disueltos totales (SDT) debe mantenerse por debajo de 100-200 ppm para que no haya obstrucción en los colectores del ICP-MS.

En este trabajo se ha optado por la determinación mediante un ICP-MS, ya que algunas de las muestras a analizar tienen un contenido muy bajo de ambos elementos. Se utilizó un ICP-MS modelo Elan DRC-e de la marca Perkin Elmer (Figura 4).



Figura 4. ICP-MS Perkin Elmer Elan DRC-e utilizado en este trabajo¹².

2. Objetivo

El objetivo de este trabajo de fin de grado es evaluar diferentes digestiones para cuatro tipos de muestra sólida con distinta composición, que se analizan usualmente para la monitorización de uranio y torio en el ambiente. Para ello se utilizará un digestor asistido por microondas y detección mediante ICP-MS.

La metodología de trabajo propuesta para alcanzar el objetivo propuesto es:

- Selección de los disolventes que se utilizarán en cada digestión
- Establecimiento de los parámetros de calibración instrumental (recta de calibración, rango lineal de trabajo, límites de detección y cuantificación)
- Tratamiento de muestras de referencia y cuantificación de los analitos de interés
- Análisis estadístico de los resultados

3. Materiales y métodos

3.1. Reactivos y materiales

En la Tabla 3 se presentan los reactivos utilizados, sus características y los correspondientes pictogramas de seguridad. Se han seguido todas las normas de seguridad de acuerdo con el grado de peligrosidad de cada reactivo.

Para realizar las curvas de calibración se han utilizado patrones de U y Th de concentración $1001 \mu\text{g mL}^{-1}$ y $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente, adquiridos a Scharlau. También se ha utilizado agua de calidad MiliQ, con una conductividad aproximada de $0.8 \mu\text{s cm}^{-1}$.

Tabla 3. Reactivos utilizados indicando el proveedor, sus características técnicas y los pictogramas de seguridad.

Reactivo	Proveedor	Características ¹³	Pictogramas ¹⁴
HNO_3	Scharlau	<ul style="list-style-type: none"> ❖ CAS: 7697-37-2 ❖ Concentración: 65% ❖ PM: 63.0 g mol⁻¹ 	
HCl	Scharlau	<ul style="list-style-type: none"> ❖ CAS: 7647-01-0 ❖ Concentración: 37% ❖ PM: 36.6 g mol⁻¹ 	
HF	Scharlau	<ul style="list-style-type: none"> ❖ CAS: 7664-39-3 ❖ Concentración: 48% ❖ PM: 20 g mol⁻¹ 	
H_2O_2	Scharlau	<ul style="list-style-type: none"> ❖ CAS: 7722-84-1 ❖ Concentración: 30% ❖ PM: 34.01 g mol⁻¹ 	

Todo el material utilizado en este trabajo es de vidrio, el cual ha sido sometido a un procedimiento de limpieza mediante baño de nítrico al 5% durante un mínimo de 24 horas, y posteriormente, varios enjuagues de agua MilliQ.

3.2. Muestras

Con el objetivo de evaluar los diferentes tratamientos, se analizaron tres muestras de referencia provenientes de ejercicios de intercomparación, y una muestra de referencia certificada, con diferentes composiciones:

- 1) Suelo. Muestra de referencia: Ejercicio de intercomparación de la Comisión Europea 2009. Composición: materia orgánica (aproximadamente el 7 %) e inorgánica
- 2) Sedimentos. Muestra de referencia certificada del *Institute for Reference Materials and Measurements* (IRMM) 320R. Composición: materia orgánica (aproximadamente el 3.5 %) e inorgánica
- 3) Fosfoyeso. Muestra de referencia: Ejercicio de intercomparación del Consejo Seguridad Nuclear CSN-CIEMAT 2008. Composición: materia inorgánica (95 % de sulfato cálcico dihidratado y 5 % de otros sulfatos)
- 4) Cenizas vegetales. Muestra de referencia: Ejercicio de intercomparación Consejo Seguridad Nuclear CSN-CIEMAT 2005. Composición: materia orgánica

A excepción de la muestra de referencia certificada, cuyos contenidos de uranio y torio natural vienen dados en mg kg⁻¹, los contenidos en las muestras de referencia se expresan en concentración de actividad para los radionúclidos ²³⁸U y ²³²Th (Tabla 4). Considerando que, para ambos radionúclidos la abundancia relativa es superior al 99%, se asumieron, con fines prácticos, como los contenidos de U

natural y Th natural, respectivamente. Para expresar los contenidos en masa a partir de una actividad, se utilizan las actividades específicas para cada radionúclido, según:

$$\text{Contenido (Bq kg}^{-1}\text{ muestra)} \xrightarrow{\text{Actividad específica (Bq g}^{-1}\text{ radionucleido)}} \text{Contenido (mg g}^{-1}\text{ muestra)}$$

Siendo la actividad específica la radiactividad por unidad de masa que posee un radionúclido, expresada en Bq g⁻¹ ¹⁵.

Tabla 4. Contenido de uranio y torio en las muestras de referencia.

Muestra		Contenido ²³⁸ U (Bq kg ⁻¹)	Contenido U (mg kg ⁻¹)	Contenido ²³² Th (Bq kg ⁻¹)	Contenido Th (mg kg ⁻¹)
1	Suelo ^a	26 ± 1	2.13 ± 0.08	20.5 ± 2.7	5.04 ± 0.66
2	Sedimentos ^b	-	1.56 ± 0.20	-	5.30 ± 0.40
3	Fosfoyeso ^a	55 ± 10	4.50 ± 0.82	6.1 ± 1.2	1.50 ± 0.29
4	Cenizas vegetales ^a	7.5 ± 0.9	0.61 ± 0.07	-	-

^aLos valores están expresados como media ± incertidumbre (k=2).

^bLos valores están expresados como media ± desviación estándar (k=2).

3.3. Condiciones de trabajo del digestor

Se han ensayado cuatro digestiones diferentes, que incluyen diferentes tipos de ácidos o mezclas, utilizando diferentes rampas de temperatura y presión.

- Digestión A¹⁶: Se trata de una digestión solo con HNO₃. Se pesaron 0.25 g de muestra, se le añadieron 5 mL de HNO₃, y después de 10 min se cerraron los recipientes. Se inició una rampa de temperatura de 10 min hasta llegar a los 165 °C, que se mantuvieron durante 20 min.
- Digestión B¹⁷: Se trata de una digestión con HNO₃ y HCl. Se pesaron 0.25 g de muestra, se le añadieron 9 mL de HNO₃ y 3 mL de HCl y se cerraron los recipientes. Se inició una rampa de temperatura de 5.5 min hasta llegar a los 175 °C que se mantuvieron durante 4.5 min.
- Digestión C¹⁸: Se trata de una digestión con HNO₃ y HF. Se pesaron 0.25 g de muestra, se le añadieron 9 mL de HNO₃ y 3 mL de HF y se cerraron los recipientes. Se inició una rampa de temperatura de 5.5 min hasta llegar a los 180 °C que se mantuvieron durante 9.5 min.
- Digestión D¹⁹: Se trata de una digestión con HNO₃ y H₂O₂. Se pesaron 0.25 g de muestra, se le añadieron 5 mL de HNO₃ y 1 mL de H₂O₂ y se cerraron los recipientes. Se inició una rampa de temperatura de 40 min hasta llegar a los 200 °C que se mantuvieron durante 20 min.

Una vez se realizaron las digestiones, los extractos se llevaron a sequedad, y se disolvió el residuo seco con ácido nítrico al 2 %. En el caso de la digestión C, que contiene HF se llevó a sequedad dos veces para evitar que quedasen residuos de ácido fluorhídrico en el extracto que puedan dañar el ICP-MS.

3.4. Condiciones de trabajo del ICP-MS

Las condiciones de trabajo del ICP-MS se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros de operación del ICP-MS²⁰.

Radiofrequency power	Forward	1100 W
Gas Flow	Plasma	15 L min ⁻¹
	Auxiliary	1.2 L min ⁻¹
	Nebulizer	0.98 L min ⁻¹
Acquisition parameters (all analysis)	Dwell time	0.05 s
	Scan mode	Peak hopping-Steady state conditions
	Sweeps per reading	20
	MCA channels per spectral peak	1
	Resolution/amu 10% peak maximum	0.7
	Signal processing	Spectral peaks: average
	Readings per replicate	1
	Replicates	3
Isotopes measured	²³⁴ U, ²³⁵ U, ²³⁸ U y ²³² Th	

3.5. Análisis estadístico²¹

Una vez se han obtenido las señales analíticas correspondientes a los diferentes patrones de concentración conocida y de las muestras, todas ellas expresadas en cuentas por segundo (cps), se procedió al análisis estadístico de los datos, como se detalla a continuación.

3.5.1. Curva de calibración

Se ha utilizado la macro "Regresión" del Excel para llevar a cabo el análisis de regresión lineal de la curva de calibración, obteniéndose los coeficientes de la recta de calibración y sus límites de confianza, y el análisis de los residuos y el límite superior de linealidad. Para este último se seguirá el criterio del 3 %, el cual se basa en el cálculo del porcentaje del residuo del patrón más concentrado respecto a su pronóstico. Si este porcentaje es superior al 3 %, el punto deberá ser descartado de la recta de regresión lineal.

$$\frac{\text{Residuo}}{\text{Pronóstico}} * 100 \begin{cases} < 3\% \text{ Punto que pertenece a la recta} \\ > 3\% \text{ Punto que no pertenece a la recta} \end{cases}$$

3.5.2. Límite de detección

El límite de detección (LDD), definido como la concentración que proporciona una señal instrumental (y_{LDD}) significativamente distinta de la señal del blanco, se calculó según:

$$y_{LDD} = \bar{y}_{Blanco} + 3 \cdot s_{Blanco}$$

Considerando que la concentración de la señal (y_{LDD}) se calcula a partir de una recta de calibración:

$$y = a + bx$$

Se igualan las dos ecuaciones:

$$\bar{y}_{Blanco} + 3 \cdot s_{blanco} = a + b \cdot LDD$$

Y, teniendo en cuenta que \bar{y}_{Blanco} es la concentración del blanco al igual que a , y que b es la pendiente de la recta, la ecuación se puede simplificar:

$$LDD = \frac{3 \cdot s_{blanco}}{b}$$

El s_{Blanco} se puede estimar a partir de $s_{y/x}$ (error típico) de la curva de calibración.

3.5.3. Límite de cuantificación

El límite de cuantificación (LDQ) es la concentración mínima de la que se puede obtener medidas cuantitativas en la matriz de estudio con una precisión aceptable²².

Razonando de la misma manera que en el apartado anterior, el LDQ se puede calcular mediante la ecuación siguiente:

$$LDQ = \frac{10 \cdot s_{blanco}}{b}$$

Donde la s_{Blanco} se puede estimar a partir de $s_{y/x}$ (error típico de la curva de calibración) y la b es la pendiente de la recta.

3.5.4. Cálculo de concentración

Para el cálculo de concentración de los analitos de interés se procede primero a restar la señal del blanco de digestión (el promedio de las réplicas, $n=4$) a las señales de las diferentes réplicas de las muestras.

Una vez obtenidos los valores de señal neta de las muestras, se interpolan en la recta de calibración para determinar la concentración de U y Th en los extractos. En este punto, se tiene que considerar si la concentración obtenida en cada extracto está por encima del límite de cuantificación correspondiente. Si la concentración está por debajo del LDQ, no se tendrá en cuenta para futuros cálculos porque el error de estas medidas es muy elevado como para considerarlos.

Finalmente, para calcular la concentración en cada muestra se consideran los pesos de muestra, y las diluciones realizadas, obteniéndose la concentración en mg kg^{-1} de muestra seca.

$$\frac{x \text{ mg } U_{nat}}{1000 \text{ mL extracto}} \cdot \frac{100 \text{ mL extracto}}{10 \text{ mL dió madre}} \cdot \frac{250 \text{ mL dió madre}}{y \text{ g muestra}} \cdot \frac{1000 \text{ g muestra}}{1 \text{ kg muestra}} = \frac{z \text{ mg } U_{nat}}{\text{kg muestra}}$$

$$\frac{x \text{ mg } Th_{nat}}{1000 \text{ mL extracto}} \cdot \frac{100 \text{ mL extracto}}{10 \text{ mL dió madre}} \cdot \frac{250 \text{ mL dió madre}}{y \text{ g muestra}} \cdot \frac{1000 \text{ g muestra}}{1 \text{ kg muestra}} = \frac{z \text{ mg } Th_{nat}}{\text{kg muestra}}$$

Con las concentraciones de U y Th en las muestras, se calculan las medias, la desviación estándar y la desviación estándar relativa. La desviación estándar relativa se calcula con la ecuación siguiente:

$$\%RSD = \frac{\text{desviación estándar}}{\text{media}} * 100$$

3.5.5. Prueba t para la comparación de las medias con el valor real

Este tipo de ensayo se utiliza para comparar la media obtenida en cada digestión con el valor real (de referencia) de concentración de la muestra.

La hipótesis nula que se plantea es que la media obtenida y el valor de referencia son iguales, esto es $H_0: \bar{x} = \mu_0$. Como hipótesis alternativa (H_1) considerará que la media obtenida y el valor de referencia son distintos, es decir $H_1: \bar{x} \neq \mu_0$. Por ello, se trabajará con valores de t crítico de 2 colas.

El objetivo de este ensayo es comprobar si existe o no una diferencia estadísticamente significativa entre el valor real y las medidas obtenidas. Se asumirá que si no existen diferencias (aceptación de H_0) será debido a que las digestiones son adecuadas para recuperar los analitos.

El estadístico t experimental (t_{exp}) se calcula según la siguiente fórmula:

$$t_{exp} = \left| (\bar{x} - \mu) \cdot \frac{\sqrt{n}}{s} \right|$$

Los valores de t críticos (t_{cri}), se obtendrán para un nivel de significación $\alpha=0.05$, y n-1 grados de libertad (siendo n= al número de réplicas).

La hipótesis nula será aceptada o rechazada, según:

$$\begin{cases} t_{exp} < t_{cri} & \text{aceptar } H_0 \\ t_{exp} > t_{cri} & \text{aceptar } H_1 \end{cases}$$

4. Resultados y discusión

4.1. Curva de calibración

En la Figura 5 se presenta la curva de calibración de uranio. En el eje **x** se presenta la concentración de U natural, expresada en $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que en el eje **y** se presenta la señal analítica, expresada en cps, del canal correspondiente al ^{238}U .

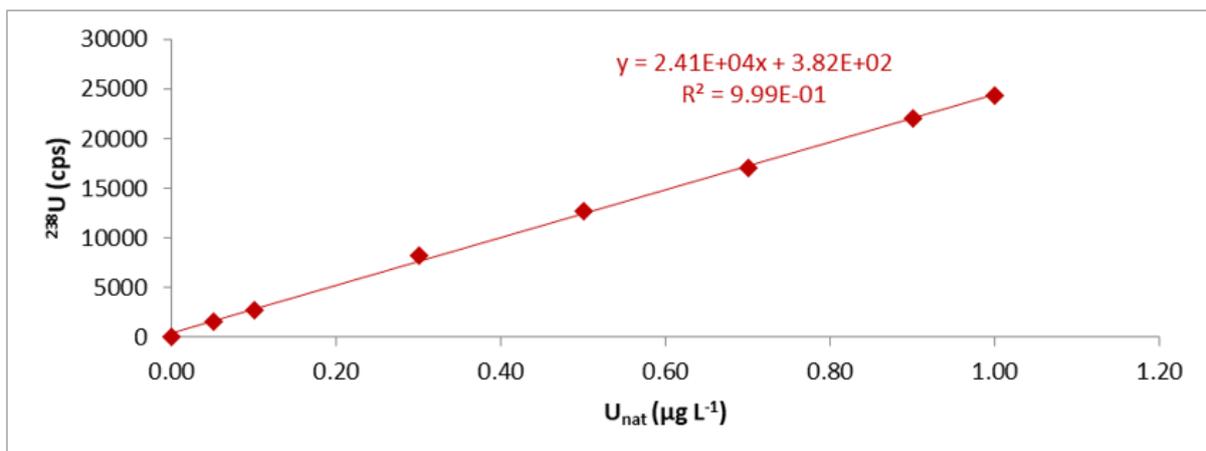


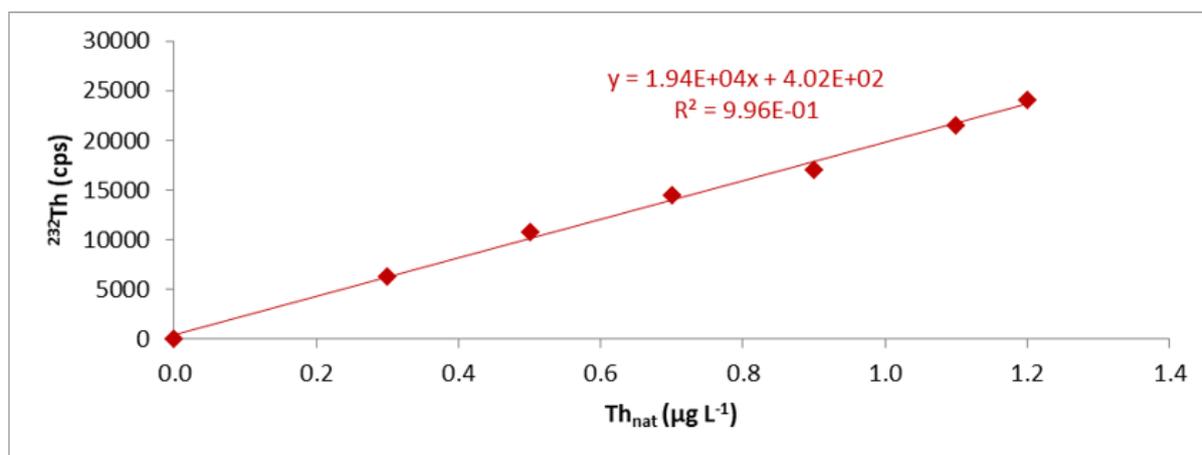
Figura 5. Curva de calibración de uranio.

En la Tabla 6 se presenta el análisis de regresión de la curva de calibración del uranio, en la que se observa un coeficiente de correlación satisfactorio, y el análisis de los residuales.

Tabla 6. Análisis de regresión lineal de la curva de calibración de uranio.

Resumen Regresión Uranio								
Estadísticas de la regresión								
	Coefficiente de correlación múltiple	0.99944489						
	Coefficiente de determinación R ²	0.99889008						
	R ² ajustado	0.9987051						
	Error típico	340.391673						
	Observaciones	8						
ANÁLISIS DE VARIANZA								
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F			
Regresión	1	6.257E+08	6.257E+08	5.400E+03	4.275E-10			
Residuos	6	6.952E+05	1.159E+05					
Total	7	6.264E+08						
	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Intercepción	382.19	188.85	2.02	0.09	-79.91	844.28	-79.91	844.28
Variable X 1	24100.31	327.97	73.48	0.00	23297.79	24902.82	23297.79	24902.82
Análisis de los residuales								
Observación	Pronóstico para Y	Residuos						
1	382.19	-382.19						
2	1587.20	-3.37						
3	2792.22	-113.77						
4	7612.28	606.49						
5	12432.34	284.10						
6	17252.40	-264.66						
7	22072.46	5.89						
8	24482.49	-132.49						

En la Figura 6 se presenta la curva de calibración de torio. En el eje *x* se presenta la concentración de Th natural, expresada en $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que en el eje *y* se presenta la señal analítica, expresada en cps, del canal correspondiente al ^{232}Th .


Figura 6. Curva de calibración del Th.

En la Tabla 7 se presenta el análisis de regresión de la curva de calibración de torio, en la que se observa un coeficiente de correlación satisfactorio, y el análisis de los residuales.

Tabla 7. Análisis de regresión lineal de la curva de calibración del torio.

Resumen Regresión Torio							
Estadísticas de la regresión							
Coefficiente de correlación múltiple	0.99791634						
Coefficiente de determinación R ²	0.99583702						
R ² ajustado	0.99500442						
Error típico	597.893094						
Observaciones	7						
ANÁLISIS DE VARIANZA							
	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>		
Regresión	1	4.276E+08	4.276E+08	1.196E+03	3.802E-07		
Residuos	5	1.787E+06	3.575E+05				
Total	6	4.294E+08					
	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i> <i>Superior 95.0%</i>
Intercepción	401.78	439.48	0.91	0.40	-727.94	1531.51	-727.94 1531.51
Variable X 1	19415.07	561.39	34.58	0.00	17971.98	20858.16	17971.98 20858.16
Análisis de los residuales							
<i>Observación</i>	<i>Pronóstico para Y</i>	<i>Residuos</i>					
1	401.78	-401.78					
2	6226.31	84.83					
3	10109.32	614.61					
4	13992.34	535.60					
5	17875.35	-887.27					
6	21758.36	-260.59					
7	23699.87	314.60					

En la Tabla 8 se presentan los valores utilizados en la evaluación del límite superior de linealidad, dando como resultado que en ambas curvas de calibración los últimos puntos pertenecen a las rectas.

Tabla 8. Análisis del límite superior de linealidad de las curvas de calibración.

	<i>Pronóstico para Y</i>	<i>Residuo</i>	<i>%</i>	<i>Resultado</i>
Curva de calibración U	24482	-132.486	0.541	<3% Valor aceptable
Curva de calibración Th	23699	314.598	1.327	<3% Valor aceptable

4.2. Límite de detección

A partir de los datos de las curvas de calibración, el error típico y la pendiente se calcularon los límites de detección para cada analito. En la Tabla 9 se presentan los valores usados en los cálculos y los límites de detección obtenidos.

Tabla 9. Cálculo de los límites de detección para U y Th.

	<i>U_{nat}</i>	<i>Th_{nat}</i>
Curva de calibración (y)	2.41E+04x+3.82E+02	1.94E+04x+4.02E+02
Error típico (s_{y/x})	3.404E+02	5.979E+02
Pendiente (b)	2.410E+04	1.942E+04
LDD (µg L⁻¹)	4.24E-02	9.24E-02

4.3. Límite de cuantificación

A partir de los datos de las curvas de calibración, el error típico y la pendiente se calcularon los límites de cuantificación. En la Tabla 10 se presentan los valores usados en los cálculos y los límites de cuantificación obtenidos.

Tabla 10. Cálculo de los límites de cuantificación para U y Th.

	U_{nat}	Th_{nat}
Curva de calibración (y)	2.41E+04x+3.82E+02	1.94E+04x+4.02E+02
Error típico ($s_{y/x}$)	3.404E+02	5.979E+02
Pendiente (b)	2.410E+04	1.942E+04
LDQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.41E-01	3.08E-01

4.4. Concentraciones de U y Th en las muestras

Para calcular las concentraciones de U y Th en las muestras se efectuaron los siguientes pasos:

- 1) Se llevó a cabo la interpolación en las correspondientes curvas de calibración (dentro del rango lineal de trabajo establecido entre el LDQ y el límite superior de linealidad para cada curva de calibración) y se calcularon las concentraciones en los extractos
- 2) Se descartaron los análisis cuyas concentraciones en el extracto fuesen menores que los correspondiente LDQ
- 3) Se calcularon las concentraciones de los analitos en cada muestra teniendo en cuenta el peso de muestra seca analizado, y las diluciones realizadas
- 4) Se calcularon la media y la desviación estándar de las réplicas para cada muestra
- 5) Se llevó a cabo el análisis estadístico de comparación de medias (prueba T) entre el valor de referencia y el valor obtenido en los análisis.

En las Tablas 11, 12, 13 y 14 se presentan las señales analíticas netas de las diferentes réplicas de cada muestra, las concentraciones en los extractos, el peso de las muestras y la concentración de U y Th en las muestras.

Tabla 11. Concentraciones halladas de U y Th en la muestra de suelo.

Muestra 1: SUELO							
Digestión	cps netas	U_{nat} extracto ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Peso muestra (g)	U_{nat} muestra (mg kg^{-1})			
				réplicas	media	desviación estándar	RSD (%)
A	3149	1.15E-01	0.252	< LDQ			
	3396	1.25E-01	0.253	< LDQ	---	---	---
	3544	1.31E-01	0.263	< LDQ			
B	3097	1.13E-01	0.252	< LDQ			
	3244	1.19E-01	0.249	< LDQ	---	---	---
	2840	1.02E-01	0.251	< LDQ			
C	3720	1.39E-01	0.250	< LDQ			
	3652	1.36E-01	0.247	< LDQ			
	3692	1.37E-01	0.250	< LDQ	---	---	---
	3619	1.34E-01	0.250	< LDQ			
D	3139	1.14E-01	0.247	< LDQ			
	2709	9.66E-02	0.248	< LDQ			
	2843	1.02E-01	0.250	< LDQ	---	---	---
	2903	1.05E-01	0.247	< LDQ			
Digestión	cps netas	Th_{nat} extracto ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Peso muestra (g)	Th_{nat} muestra (mg kg^{-1})			
				réplicas	media	desviación estándar	RSD (%)
A	8973	4.42E-01	0.252	4.38			
	9688	4.79E-01	0.253	4.73			
	9772	4.83E-01	0.263	4.59	4.55	0.15	3
	9082	4.47E-01	0.249	4.49			
B	9590	4.74E-01	0.249	4.76			
	8791	4.32E-01	0.251	4.31	4.4	0.3	7
	8529	4.19E-01	0.251	4.17			
C	4556	2.14E-01	0.250	< LDQ			
	5611	2.69E-01	0.247	< LDQ			
	4611	2.17E-01	0.250	< LDQ	---	---	---
	5137	2.44E-01	0.250	< LDQ			
D	9042	4.45E-01	0.247	4.51			
	8296	4.07E-01	0.248	4.10			
	8848	4.35E-01	0.250	4.35	4.28	0.19	4
	8345	4.09E-01	0.247	4.14			

Tabla 12. Cálculo de las concentraciones de U y Th en la muestra de sedimentos.

Muestra 2: SEDIMENTOS							
Digestión	cps netas	U_{nat} extracto ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Peso muestra (g)	U_{nat} muestra (mg kg^{-1})			
				réplicas	media	desviación estándar	RSD (%)
A	1932	6.43E-02	0.254	< LDQ			
	1867	6.17E-02	0.250	< LDQ			
	1926	6.41E-02	0.249	< LDQ	---	---	---
	1973	6.61E-02	0.259	< LDQ			
B	1950	6.51E-02	0.251	< LDQ			
	2003	6.73E-02	0.253	< LDQ			
	1893	6.27E-02	0.248	< LDQ	---	---	---
	2046	6.90E-02	0.259	< LDQ			
C	3374	1.24E-01	0.252	< LDQ			
	3420	1.26E-01	0.248	< LDQ	---	---	---
	3471	1.28E-01	0.247	< LDQ			
D	1958	6.54E-02	0.243	< LDQ			
	1855	6.11E-02	0.247	< LDQ			
	1865	6.15E-02	0.246	< LDQ	---	---	---
	1886	6.24E-02	0.248	< LDQ			
Digestión	cps netas	Th_{nat} extracto ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Peso muestra (g)	Th_{nat} muestra (mg kg^{-1})			
				réplicas	media	desviación estándar	RSD (%)
A	8153	4.00E-01	0.254	3.93			
	7840	3.83E-01	0.250	3.83			
	8264	4.05E-01	0.249	4.07	3.93	0.10	3
	8233	4.04E-01	0.259	3.90			
B	9330	4.60E-01	0.251	4.58			
	9404	4.64E-01	0.253	4.59			
	8822	4.34E-01	0.248	4.38	4.50	0.10	2
C	9333	4.60E-01	0.259	4.44			
	10925	5.42E-01	0.252	5.38	5.8	0.6	10
D	12205	6.08E-01	0.247	6.16			
	8610	4.23E-01	0.243	4.35			
	8300	4.07E-01	0.247	4.12			
	8220	4.03E-01	0.246	4.10	4.18	0.12	3
	8369	4.11E-01	0.248	4.14			

Tabla 13. Cálculo de las concentraciones de U y Th en la muestra de fosfoyeso.

Muestra 3: FOSFOYESO							
Digestión	cps netas	U_{nat} extracto ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Peso muestra (g)	U_{nat} muestra (mg kg^{-1})			
				Réplicas	media	desviación estándar	RSD (%)
A	12048	4.84E-01	0.252	4.80	4.7	0.4	8
	12535	5.04E-01	0.263	4.79			
	10279	4.11E-01	0.248	4.14			
	12837	5.17E-01	0.256	5.05			
B	11444	4.59E-01	0.255	4.50	4.34	0.20	5
	9992	3.99E-01	0.245	4.07			
	11171	4.48E-01	0.249	4.49			
	10944	4.38E-01	0.255	4.30			
C	11098	4.45E-01	0.251	4.43	4.46	0.15	3
	10691	4.28E-01	0.25	4.28			
	11490	4.61E-01	0.249	4.63			
	11276	4.52E-01	0.25	4.52			
D	11191	4.49E-01	0.25	4.49	4.34	0.17	4
	10414	4.16E-01	0.251	4.15			
	11080	4.44E-01	0.247	4.49			
	10538	4.21E-01	0.248	4.25			
Digestión	cps netas	Th_{nat} extracto ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Peso muestra (g)	Th_{nat} muestra (mg kg^{-1})			
				Réplicas	media	desviación estándar	RSD (%)
A	2588	1.13E-01	0.252	< LDQ	---	---	---
	2531	1.10E-01	0.263	< LDQ			
	2542	1.10E-01	0.256	< LDQ			
B	2338	9.98E-02	0.255	< LDQ	---	---	---
	1993	8.20E-02	0.245	< LDQ			
	2269	9.63E-02	0.249	< LDQ			
	2125	8.88E-02	0.255	< LDQ			
C	2292	9.75E-02	0.251	< LDQ	---	---	---
	2160	9.06E-02	0.25	< LDQ			
	2264	9.60E-02	0.25	< LDQ			
D	2325	9.91E-02	0.25	< LDQ	---	---	---
	2253	9.54E-02	0.251	< LDQ			
	2299	9.78E-02	0.247	< LDQ			
	2199	9.27E-02	0.248	< LDQ			

Tabla 14. Cálculo de las concentraciones de U y Th en la muestra de cenizas vegetales.

Muestra 4: CENIZAS VEGETALES							
Digestión	cps netas	U_{nat} extracto ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Peso muestra (g)	U_{nat} muestra (mg kg^{-1})			
				Réplicas	media	desviación estándar	RSD (%)
A	1084	2.92E-02	0.252	< LDQ			
	1065	2.84E-02	20.251	< LDQ			
	1034	2.71E-02	0.248	< LDQ	---	---	---
	966	2.42E-02	0.251	< LDQ			
B	938	2.31E-02	0.247	< LDQ			
	1050	2.77E-02	0.253	< LDQ			
	1009	2.60E-02	0.253	< LDQ	---	---	---
	1043	2.74E-02	0.251	< LDQ			
C	1185	3.33E-02	0.251	< LDQ			
	1216	3.46E-02	0.248	< LDQ			
	1203	3.41E-02	0.25	< LDQ	---	---	---
	1232	3.53E-02	0.251	< LDQ			
D	947	2.35E-02	0.25	< LDQ			
	964	2.42E-02	0.248	< LDQ			
	950	2.36E-02	0.247	< LDQ	---	---	---
	822	1.83E-02	0.246	< LDQ			
Digestión	cps netas	Th_{nat} extracto ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Peso muestra (g)	Th_{nat} muestra (mg kg^{-1})			
				Réplicas	media	desviación estándar	RSD (%)
A	2575	1.12E-01	0.252	1.11			
	2532	1.10E-01	0.251	1.09			
	2557	1.11E-01	0.248	1.12	1.08	0.06	5
	2337	9.98E-02	0.251	0.99			
B	2405	1.03E-01	0.247	1.05			
	2751	1.21E-01	0.253	1.20			
	2367	1.01E-01	0.253	1.00	1.11	0.10	9
	2728	1.20E-01	0.251	1.19			
C	2648	1.16E-01	0.251	1.15			
	3088	1.38E-01	0.248	1.40	1.32	0.14	11
	3134	1.41E-01	0.25	1.41			
D	2245	9.50E-02	0.25	0.95			
	2497	1.08E-01	0.248	1.09			
	2483	1.07E-01	0.247	1.09	1.00	0.10	10
	2082	8.66E-02	0.246	0.88			

4.5. Prueba t para la comparación de las medias con el valor real

En la Tabla 15 se pueden observar los valores de t críticos para diferentes grados de libertad.

Tabla 15. Distintos valores de t_{cri} para diferentes grados de libertad (números de réplicas -1)²¹.

Número de réplicas (n)	Grados de libertad (n-1)	$t_{cri} (\alpha=0.05)$
4	3	3.1824
3	2	4.3027
2	1	12.7062

En la Tabla 16 se presentan los resultados de las pruebas t realizadas para comparar las medias provenientes de las muestras analizadas y su valor de referencia.

Tabla 16. Resultados prueba t.

Muestra (analito)	Digestión	Conc. encontrada ($mg\ kg^{-1}$)		Valor ref. ($mg\ kg^{-1}$)	t_{exp}	t_{crit}	Resultado ($\alpha=0.05$)
		media	desviación estándar				
Suelo (Th)	A	4.55	0.15	5.04	6.53	3.18	Diferencias significativas
	B	4.4	0.3	5.04	3.52	4.30	No hay diferencias significativas
	D	4.28	0.19	5.04	8.00	3.18	Diferencias significativas
Sedimentos (Th)	A	3.93	0.10	5.3	27.40	3.18	Diferencias significativas
	B	4.50	0.10	5.3	16.00	3.18	Diferencias significativas
	C	5.8	0.6	5.3	1.21	12.71	No hay diferencias significativas
	D	4.18	0.12	5.3	18.67	3.18	Diferencias significativas
Fosfoyeso (U)	A	4.7	0.4	4.5	1.03	3.18	No hay diferencias significativas
	B	4.34	0.20	4.5	1.4	3.18	No hay diferencias significativas
	C	4.46	0.15	4.5	0.53	3.18	No hay diferencias significativas
	D	4.34	0.17	4.5	1.89	3.18	No hay diferencias significativas

En la Tabla 17 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Tabla 17. Resumen de los resultados obtenidos para los cuatro tipos de muestra analizados.

Muestra	Uranio	Torio
Suelo (1)	<ul style="list-style-type: none"> Todas las digestiones se encontraron por debajo del LDQ 	<ul style="list-style-type: none"> La digestión C presentó concentraciones por debajo del LDQ La digestión B no presenta diferencias significativas, considerándose la adecuada
Sedimentos (2)	<ul style="list-style-type: none"> Todas las digestiones se encontraron por debajo del LDQ 	<ul style="list-style-type: none"> Se han analizado las cuatro digestiones La digestión C no presenta diferencias significativas, considerándose la adecuada
Fosfoyeso (3)	<ul style="list-style-type: none"> Se han analizado las cuatro digestiones Todas digestiones son adecuadas (no presentan diferencias significativas) 	<ul style="list-style-type: none"> Todas las digestiones se encontraron por debajo del LDQ
Cenizas vegetales (4)	<ul style="list-style-type: none"> Todas las digestiones se encontraron por debajo del LDQ 	<ul style="list-style-type: none"> La muestra no tiene torio

5. Conclusiones

En este trabajo se han evaluado diferentes tipos de digestiones ácidas aplicadas a cuatro muestras sólidas con distintos tipos de matrices.

Los resultados no son concluyentes para todas las muestras analizadas. Sin embargo, se ha encontrado que en el caso de la determinación de uranio para la muestra de fosfoyeso todas las digestiones han resultado válidas, por lo que se aconseja llevar a cabo la más sencilla (solo ácido nítrico) para evitar el uso innecesario de reactivos. En el caso de la determinación de torio en suelo se recomienda el uso de una digestión con HNO₃ y HCl, mientras que para la muestra de sedimento se alcanzó un resultado satisfactorio con el uso de una digestión con HNO₃ y HF. Las diferencias entre las digestiones óptimas en cada caso sugieren diferentes grados de asociación entre los analitos de interés y las diferentes fracciones que componen cada tipo de matriz.

La cuantificación del uranio en las muestras de suelo, sedimento y cenizas vegetales no se ha podido realizar debido a que las concentraciones de los extractos se encontraron por debajo del LDQ, para todas las digestiones ensayadas. En el caso del torio, no se ha realizado la cuantificación en la muestra de fosfoyeso, ya que las concentraciones de los cuatro tratamientos estuvieron por debajo del LDQ. Si bien para torio en suelo, hubo una digestión cuyos extractos presentaron una concentración por debajo del LDQ, se ha realizado la evaluación debido a que los demás tratamientos pudieron ser cuantificados.

Con el objetivo de alcanzar la cuantificación de uranio y torio en todas las muestras y tratamientos, se realizó una segunda dilución del extracto, concretamente para aumentar al doble su concentración. Esta dilución se calculó para que la señal analítica de las muestras entre dentro del rango lineal de trabajo de las curvas de calibración y a su vez no supere el máximo establecido para los sólidos disueltos totales. Lamentablemente, no se ha podido llevar a cabo su determinación porque se dañó el ICP-MS.

Estas muestras también contenían un patrón interno de concentración conocida (1 µg L⁻¹ de ²⁰⁹Bi), ya que su uso es recomendado al trabajar en ICP-MS, con el fin de controlar la deriva instrumental (al principio de este trabajo, no se disponía de él).

En resumen, se ha podido evaluar el tratamiento óptimo para determinar uranio en fosfoyeso, y torio en suelo y sedimentos. Sin embargo, se considera necesaria la realización de los restantes tratamientos para completar los resultados obtenidos y poder llevar a cabo la evaluación completa de los mismos.

6. Bibliografía

- (1) Reeve, R. N. *Introduction to Environmental Analysis*; Wiley, 2002.
- (2) Lieser, K. H. *Nuclear and Radiochemistry. Fundamentals and Applications*; 1997.
- (3) U . S . Department of Energy Office of Environmental Management Depleted Uranium Hexafluoride Management Program Characteristics of Uranium and Its Compounds. **2001**, 1–4.
- (4) IUPAC. Uranium isotopes in Earth/planetary science [http://kcv.s.ca/isotopesmatter/iupacMaterials/javascript/Interactive Periodic Table of the Isotopes/HTML5/pdf-elements/uranium.pdf](http://kcv.s.ca/isotopesmatter/iupacMaterials/javascript/Interactive%20Periodic%20Table%20of%20the%20Isotopes/HTML5/pdf-elements/uranium.pdf) (accessed Jun 12, 2018).
- (5) Page, N.; Czuba, C. E. Empowerment: What Is It? *J. Ext.* **1999**, 37 (5).
- (6) IUPAC. Thorium isotopes in Earth/planetary science [http://kcv.s.ca/isotopesmatter/iupacMaterials/javascript/Interactive Periodic Table of the Isotopes/HTML5/pdf-elements/thorium.pdf](http://kcv.s.ca/isotopesmatter/iupacMaterials/javascript/Interactive%20Periodic%20Table%20of%20the%20Isotopes/HTML5/pdf-elements/thorium.pdf) (accessed Mar 28, 2018).
- (7) ANTON PAAR. *Clear Solutions in Sample Preparation Multiwave GO Microwave Digestion System with DMC Directed Multimode Cavity*; Amora, Portugal, 2014.
- (8) Elementos químicos ordenados por su energía de ionización <https://www.lenntech.es/tabla-periodica/energia-de-ionizacion.htm> (accessed Mar 26, 2018).
- (9) Ionization Energy <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Chemical/ionize.html> (accessed May 14, 2018).
- (10) Espectrometría de Masas de Plasma (ICP-MS) | Universidad de Burgos <http://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/espectrometria/espectrometria-de-masas-de-plasma-icp-ms> (accessed Mar 22, 2018).
- (11) Fernández Ruiz, R. La técnica de ICP-MS. https://www.uam.es/personal_pas/txrf/icpms.html (accessed Mar 28, 2018).
- (12) Used Products :: ICP Systems: Perkin Elmer Elan DRC-E with Autosampler, Computer/Software, Tested and Working http://southernscientificinstruments.com/store/index.php?dispatch=products.view&product_id=4595 (accessed Mar 28, 2018).
- (13) Fichas FISQ | Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) <http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.a82abc159115c8090128ca10060961ca/?vgnextoid=4458908b51593110VgnVCM10000dc0ca8c0RCRD> (accessed Jul 28, 2017).
- (14) Sistema Globalmente Armonizado de clasificación y etiquetado de productos químicos http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/postersTecnicos/ficheros/CARTEL_SGA.pdf (accessed Jul 28, 2017).
- (15) Radionuclide Data. In *Environmental Measurements Laboratory Procedures Manual*; US Department of Energy: New York, 1997; Vol. 5, p 44.
- (16) Feng, X.; Wu, S.; Wharmby, A.; Wittmeier, A. Microwave Digestion of Plant and Grain Standard Reference Materials in Nitric and Hydrofluoric Acids for Multi-Elemental Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14 (6), 939–946.
- (17) Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. In *Test Methods for Evaluating Solid Waste*; Washington, DC, 2007; pp 1–30.
- (18) Tobergte, D. R.; Curtis, S. Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, 53 (9), 1689–1699.

- (19) Wang, J.; Nakazato, T.; Sakanishi, K.; Yamada, O.; Tao, H.; Saito, I. Microwave Digestion with HNO₃/H₂O₂ Mixture at High Temperatures for Determination of Trace Elements in Coal by ICP-OES and ICP-MS. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *514* (1), 115–124.
- (20) Cerezo, J. A. Automated Flow Systems for Total and Isotopic Analysis of Thorium and Uranium in Samples of Environmental Interest, Universitat de les Illes Balears, 2012.
- (21) James N. Miller y Jane C. Miller. *Estadística y Quimiometría Para Química Analítica*; Prentice Hall, Ed.; 2002.
- (22) Kalra, K. Method Development and Validation of Analytical Procedures. In *Quality Control of Herbal Medicines and Related Areas*; Y. Shoyama, Ed.; 2011; p 15.
- (23) De Zorzi, P.; Barbizzi, S.; Belli, M.; Ciceri, G.; Fajgelj, A.; Moore, D.; Sansone, U. TERMINOLOGY IN SOIL SAMPLING (IUPAC Recommendations 2003) Terminology in Soil Sampling; 2003.