

# Procedimiento para la preparación de muestras de agua para determinar la actividad de emisores gamma. Retención de yodo y extracción selectiva de cesio

# CSN



**Colección**  
**Informes Técnicos 11. 2007**  
Serie  
Vigilancia Radiológica  
Ambiental  
**Procedimiento 1.13**

Procedimiento para la preparación de muestras de agua para determinar la actividad de emisores gamma.

Retención de yodo y extracción selectiva de cesio



# **Procedimiento para la preparación de muestras de agua para determinar la actividad de emisores gamma. Retención de yodo y extracción selectiva de cesio**

Autores: A. Baeza, Universidad de Extremadura,  
coordinador  
A. Alonso, Geocisa  
R. García-Tenorio, Universidad de Sevilla  
M.C. Heras, Ciemat  
M. Pozuelo, Ciemat  
I. Vallés, Universidad Politécnica de Cataluña

Colección  
Documentos Técnicos 11. 2007  
Serie Vigilancia Radiológica Ambiental



Agradecemos la colaboración de las instituciones y laboratorios citados en este documento, y de las personas que desarrollan en ellos su labor, gracias a las cuales se dispone de los procedimientos elaborados.

© Copyright 2007, Consejo de Seguridad Nuclear

Edita y distribuye:  
Consejo de Seguridad Nuclear  
Pedro Justo Dorado Dellmans, 11. 28040 Madrid. España  
[www.csn.es](http://www.csn.es)  
[peticiones@csn.es](mailto:peticiones@csn.es)

Maquetación:  
Impresión:  
I.S.B.N.: 84-95341-41-7  
Depósito legal:

# Índice

|                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Prólogo                                                                                                     | 6  |
| 2. Introducción y justificación                                                                                | 7  |
| 3. Campo de aplicación                                                                                         | 9  |
| 4. Sistemática de trabajo                                                                                      | 10 |
| 5. Desarrollo del procedimiento                                                                                | 12 |
| 5.1. <i>Sobre el tratamiento para la medida directa de muestras de pequeño volumen de agua</i>                 | 12 |
| 5.1.1. <i>Desarrollo procedimental</i>                                                                         | 13 |
| 5.2. <i>Sobre el tratamiento para la medida de muestras de pequeño volumen de agua previamente concentrada</i> | 14 |
| 5.2.1. <i>Concentración genérica sin retención de yodo</i>                                                     | 14 |
| 5.2.2. <i>Concentración genérica con retención de yodo</i>                                                     | 16 |
| 5.3. <i>Sobre el tratamiento para la medida de radiocesios en muestras de gran volumen de agua</i>             | 20 |
| 5.3.1. <i>Concentración por coprecipitación con fosfomolibdato amónico</i>                                     | 21 |
| 5.3.2. <i>Concentración en gel de sílice con fosfomolibdato amónico</i>                                        | 23 |
| 6. Referencias                                                                                                 | 29 |
| I. Anexo: Encuesta                                                                                             | 31 |

## 1. Prólogo

El presente documento informa sobre los objetivos fijados, los procesos seguidos y los contenidos esenciales que el Subgrupo de Conservación y Preparación de Muestras estima deben formar parte del procedimiento a seguir para determinar la actividad de emisores gamma en muestras de agua a partir de su correspondiente análisis espectrométrico.

En el presente documento se describen los objetivos establecidos, los criterios aplicados, los procesos seguidos y los contenidos esenciales que se estima deben recogerse en un procedimiento, que englobe los posibles tipos de tratamiento que deben aplicarse a una muestra de agua, tras ser colectada, recepcionada y conservada en el laboratorio (ITT, 2007) y antes de su análisis espectrométrico gamma, dependiendo de la finalidad del mismo: determinación simultánea multielemental o focalizada en la presencia de radiocesios. Las etapas incluidas en este procedimiento, comienzan con la puesta a disposición de la muestra para su preparación previa a su análisis espectrométrico gamma y finalizan justo en el momento en que se encuentra la muestra ya preparada para proceder a la medida de su contenido radiactivo mediante la citada técnica.

## 2. Introducción y justificación

Variaciones en la forma de preparar y/o tratar radioquímicamente una muestra antes de la medida de su contenido radiactivo, pueden afectar considerablemente a los resultados que se obtengan del citado análisis.

Una vez recepcionada y convenientemente conservada en el laboratorio la muestra de agua (ITT, 2007), con el objetivo de determinar su contenido radiactivo a partir de su análisis espectrométrico gamma, debe sometérsela a una serie relativamente amplia y variable de procesos consecutivos. Dicha variabilidad de procesos depende de muchos factores, como pueden ser desde el o los isótopos que se desean cuantificar, hasta las actividades mínimas detectables que nos solicitan o deseamos alcanzar.

Así, en el caso de querer determinar la actividad presente en la muestra acuosa para un conjunto amplio de radionucleidos a partir de su análisis espectrométrico gamma, es frecuente encontrar autores que llevan a cabo la medida directa sobre una alícuota de la misma, siempre que el resultado así obtenido sea compatible con las actividades mínimas a detectar. Como alternativa, el citado análisis se puede efectuar sobre la muestra resultante de concentrar total o parcialmente, normalmente mediante desecación, los radionucleidos presentes en la muestra. En tal caso, surgen diversas variantes, como consecuencia de haber tenido en cuenta previamente la necesidad o no de cuantificar la actividad de los radionucleidos que puedan volatilizarse durante la precitada concentración por calor, como ocurre con los radioyodos existentes en la misma.

Por otra parte, la espectrometría gamma se utiliza también para la detección de extremadamente pequeños niveles de actividad de diversos radioelementos, como puede ser el caso de los radiocesios. En tal caso, es fácil encontrar distintos tratamientos radioquímicos para obtener su extracción selectiva de la matriz acuosa, antes de su cuantificación espectrométrica. Mediante estos tratamientos de extracción selectiva se consigue una gran concentración del radionucleido de interés y consecuentemente, se obtienen unas actividades mínimas detectables extremadamente bajas.

Por todo lo cual, y dado que la utilización de procedimientos consensuados entre los diferentes laboratorios permiten reducir en gran medida las posibles diferencias que pueden producirse en los resultados obtenidos, contribuyendo además con su utilización sistemática a asegurar un estándar de calidad, es conveniente proponer uno que englobando toda la casuística antes citada de objetivos a satisfacer con el análisis espectrométrico gamma de muestras de agua, contemple también todas aquellas variantes que siendo práctica habitual en los laboratorios, permitan lograr el nivel de calidad deseado.

La lógica conceptual del procedimiento que se desarrolla a continuación, se encuentra representada esquemáticamente en la figura 1. En ella se representan cualitativamente los órdenes de magnitud de las actividades mínimas alcanzables, AMD(i), en función de la variante del procedimiento que se utilice, que están estrechamente ligadas a los volúmenes de muestra acuosa del que se parte, y al propósito multielemental o monoelemental del análisis espectrométrico gamma que se lleve a

cabo. Todo ello, asumiendo constante las otras variables que intervienen en el cálculo del AMD, como es el tiempo de análisis o la eficiencia del detector utilizado. En la figura se asume que la espectrometría gamma directa sobre la muestra de agua se suele efectuar sobre volúmenes generalmente menores al tamaño de la muestra recolectada y normalmente inferiores a los tratados tras concentrar la muestra previa a su medida y siempre muy inferiores a los manejados en el tratamiento de la muestra acuosa para llevar a cabo el identificado como análisis espectrométrico gamma monoelemental.

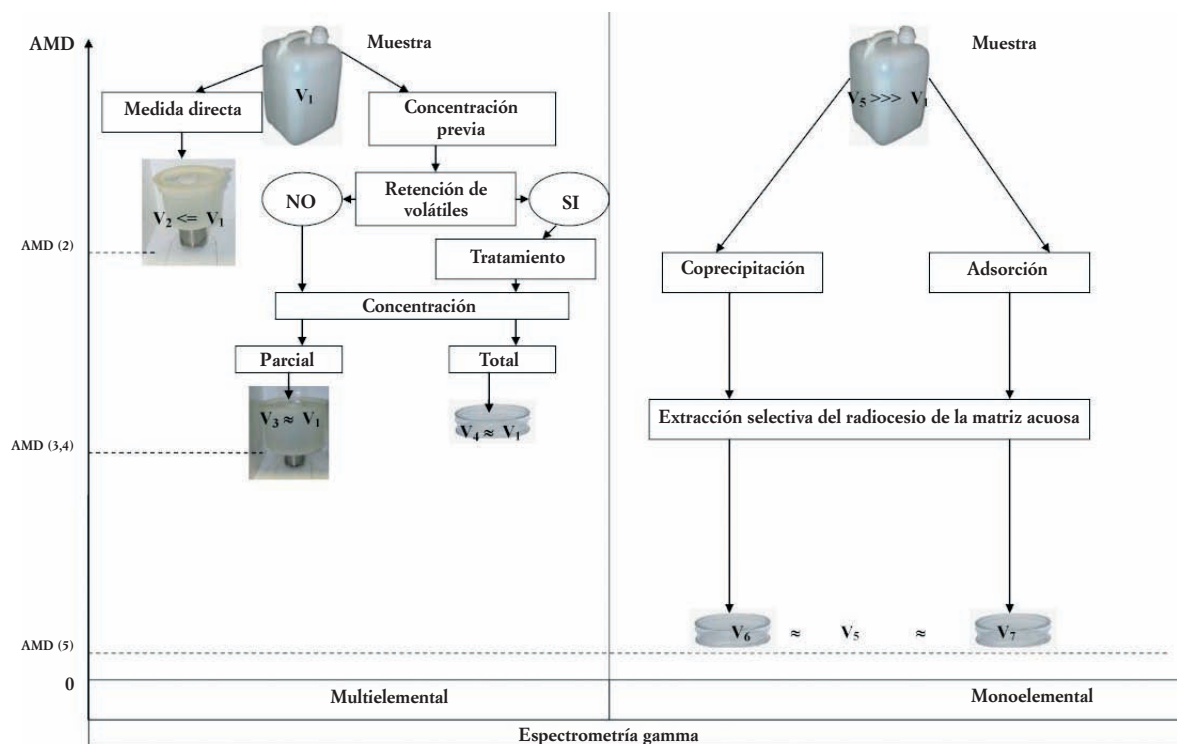


Figura 1. Esquema conceptual de los procedimientos descritos previos al análisis espectrométrico de una muestra de agua



### 3. Campo de aplicación

El procedimiento que aquí se describe es aplicable a cualquier tipo de muestra de agua en la que deseemos determinar su contenido radiactivo en radionucleidos emisores gamma, con tal de que aquel se sitúe dentro del rango de valores calificable de habitual en muestras ambientales.

El procedimiento elaborado es aplicable en todo laboratorio que precise efectuar la medida de alguno o todos los componentes radiactivos emisores gamma, bien de origen natural o artificial, existentes en la muestra de agua objeto de estudio.

El único prerequisite a tener en cuenta es que dichos contenidos radiactivos deben, previsiblemente, ser calificables de ambientales, es decir, del orden de magnitud de los que normalmente se detectan en aguas no especialmente contaminadas o con contenidos radiactivos naturales no enriquecidos. Si dicho prerequisite no se cumpliera, algunos aspectos del procedimiento propuesto en este documento no serían directamente aplicables. Concretamente, estaríamos en esa situación cuando sea previsible que las actividades de uno o varios de los radionucleidos a determinar superen los valores de exención establecidos por el Consejo de Seguridad Nuclear en la Instrucción IS/05 (BOE03) derivada del Real Decreto 1836/1999 (BOE99). En las restantes situaciones, no será preciso adoptar medidas adicionales a las que ya se tienen en cuenta en el procedimiento aquí elaborado, para la protección del personal del laboratorio contra las radiaciones ionizantes, (BOE01), durante la manipulación de dichas muestras, ni para evitar la transferencia en el propio laboratorio de cantidades mesurables de contaminación radiactiva, a través de los materiales y equipos utilizados.

## 4. Sistemática de trabajo

Para la redacción del presente documento y procedimiento, se han seguido diversas fases en su desarrollo, partiendo de la constitución del equipo responsable de su ejecución.

El paso inicial para la elaboración de un primer borrador del procedimiento consistió en la recopilación sistemática y distribución, entre los miembros del subgrupo, de las normas y de los procedimientos de diversos rangos accesibles para los mismos. Se decidió analizar todos los documentos que tuvieran que ver con el procedimiento a desarrollar, aunque tan sólo fuera de manera tangencial. Al final de este documento, se ofrece una lista de parte de la documentación consultada, utilizando como criterio de selección su especial relevancia o utilidad, bien para que el lector pueda obtener una información adicional a la que aquí se aporta, bien para aclarar aspectos complementarios al presente procedimiento, o bien para fundamentar alguna de las decisiones que finalmente se han adoptado.

Paralelamente, y dada la previsible variabilidad de tratamientos, en principio igualmente válidos, que los diferentes laboratorios pueden aplicar para el tratamiento de una muestra acuosa previo a su análisis espectrométrico gamma, dependiendo de los objetivos de medida (multi- o mono-elemental) y de las actividades mínimas detectables requeridas, confeccionamos una encuesta que se distribuyó entre los responsables de todos los laboratorios españoles con alguna relación analítica con el Consejo de Seguridad Nuclear. Una copia de la misma se incluye como anexo I de este documento. Como se desprende de su lectura, la encuesta se dividió en dos grandes apartados:

1. Espectrometría gamma en muestras de pequeño volumen de agua con y sin retención de yodo.
2. Determinación de la actividad del radiocesio en muestras de gran volumen de agua.

La variable semicuantitativa utilizada en la encuesta fue el volumen de la muestra de agua a tratar, ya que éste normalmente condiciona claramente el tratamiento a aplicar antes del análisis y el objetivo multi- o mono-elemental del mismo. A continuación consideraremos que con el calificativo de muestras de pequeño volumen de agua identificamos a aquellas que o bien pueden medirse directamente o bien, que al poseer un tamaño no muy superior a 25 l, requieren para su concentración, normalmente por desecación, un tiempo no superior a las 1 o 2 semanas. Por el contrario, consideraremos como muestras de gran volumen aquellas en las que es preciso medir mucho más de 25 l, para poder determinar niveles netos de actividad para el o los radionucleidos de interés, tras ser extraídos de la muestra por el correspondiente procedimiento de separación y concentración.

El número de encuestas distribuidas fue 38, habiéndose obtenido tan sólo un 24% de respuestas. A pesar de ello, se pueden extraer diversas conclusiones de las respuestas y se irán detallando a lo largo de los diferentes apartados del presente documento.

Posteriormente, se redactó un primer texto, como base de discusión y se procedió a su análisis por todos los miembros del equipo, para localizar sus posibles puntos débiles, llegándose finalmente a la elaboración consensuada del citado primer borrador. Tanto este primer borrador, como las sucesivas versiones que del mismo se han ido elaborando, han sido consecuencia del proceso de análisis crítico de los comentarios recibidos por la difusión de todas las sucesivas versiones a sectores cada vez más amplios de personas, laboratorios o entidades, directamente implicadas en la protección radiológica ambiental en nuestro país. La incorporación de dichas modificaciones al texto del documento redactado ha sido siempre fruto del acuerdo unánime de los integrantes del equipo de trabajo.

## 5. Desarrollo del procedimiento

A continuación, se abordan los grandes apartados en los que hemos dividido el contenido del presente documento, incluyendo al principio de cada uno de ellos una explicación y, en su caso, justificación del contenido. Seguidamente, en cada uno de los apartados, se describe de forma escueta el desarrollo concreto del procedimiento.

### 5.1. *Sobre el tratamiento para la medida directa de muestras de pequeño volumen de agua*

A continuación, vamos a detallar el desarrollo procedimental previo a la medida directa de una muestra de agua, mediante espectrometría gamma, generalmente en estas condiciones con un propósito de determinación multielemental.

El análisis de las respuestas aportadas por los diferentes laboratorios a la encuesta remitida en su día, nos permite concluir que la espectrometría gamma directa de la muestra de agua a analizar no es la opción mayoritaria de los mismos, ya que el 67 % de éstos efectúan algún tipo de concentración previa a dicho análisis. No obstante, los que llevan a cabo dicha medida directa, lo hacen sistemáticamente cuando el agua es de tipo residual o cuando sospechan la presencia en la misma de radionucleidos volátiles o de vida corta. En estos casos, se intenta siempre maximizar el tamaño de la muestra a situar sobre el detector, introduciéndolas en geometrías tipo Marinelli, de volumen variable, pero siempre inferior a 5 l. Por el contrario, no se puede deducir de sus respuestas, la conveniencia o no de filtrar la muestra como paso previo a su medida, ya que éstas van desde que nunca se las filtra, a que se las filtra cuando interesa medir por separado las dos fracciones así obtenidas. Tampoco es unánime la respuesta obtenida sobre si con la medida directa de la muestra de agua se pueden satisfacer las actividades mínimas detectables requeridas por el Consejo de Seguridad Nuclear en sus programas de vigilancia radiológica ambiental, dependiendo lógicamente del tiempo de medida utilizado en la recolección del espectro gamma, que en alguna forma viene también condicionado por la existencia o no en la muestra de agua analizada de emisores de muy corta vida.

A continuación adoptaremos un criterio general sobre el filtrado o no de la muestra acuosa previo a su medida, que es consecuente con lo indicado en el documento *Procedimiento sobre muestreo, recepción y conservación de aguas en el laboratorio* (ITT, 2007) y está inspirado, por un lado, en lo indicado en la norma (ISO, 1997) y, por otro, en una perspectiva de protección radiológica, en la que se considera como principal vía de impacto del contenido radiactivo de las aguas su consumo. Por ello, asumiremos que antes de su análisis, las aguas potables no se filtran, ya que tampoco se realiza normalmente este proceso en los hogares previo a su ingesta. Por el contrario, a los restantes tipos de agua sí se les debe aplicar este tratamiento.

No obstante lo anterior, para determinados estudios radioecológicos y algunos radionucleidos, suele ser singularmente interesante el cuantificar la actividad presente en las fracciones soluble y particulada de la muestra acuosa objeto de análisis. Evidentemente, los volúmenes de agua a tratar en

tales casos suelen ser bastantes grandes, para obtener actividades superiores a los respectivos AMD. Éstos a su vez vienen condicionados por múltiples factores, que deben ser tenidos cuidadosamente en cuenta durante el diseño del estudio. A modo de ejemplo citamos los siguientes:

- a) El grado de solubilidad del ión radiactivo a analizar. Es conocida la alta solubilidad en agua que tienen algunos elementos químicos con radionucleidos frecuentemente analizados, tal es el caso del Cs, por lo que la medida de la fracción particulada de este elemento es mucho más dificultosa que la de las fracciones no solubles del radio o del torio, entre otros.
- b) El tamaño del poro del filtro a emplear, que viene condicionado, tanto por los radios iónicos de los elementos de interés, como por el contenido en materia particulada en general, que posee el agua a estudiar.
- c) Un largo etcétera (técnica de análisis, tiempo de medida,...).

### 5.1.1. Desarrollo procedimental

#### *Materiales y reactivos*

- Probetas graduadas de volumen adecuado: 1 l, 0.5 l,...
- Embudo.
- Envases plásticos, tipo Marinelli u otros, de volumen adecuado al propósito de la medida: 4 l, 1 l,...
- Material de uso normal en el laboratorio: productos de limpieza, etiquetas autoadhesivas, guantes, rotuladores indelebles, etc.

#### *Procedimiento<sup>1</sup>*

1. Coger un recipiente tipo Marinelli u otro, limpio y seco, en el que se haya verificado previamente que no tiene fugas para líquidos, con el volumen adecuado al propósito de la medida. Como regla general, éste será el máximo posible.
2. Trasvasar al recipiente seleccionado, con ayuda de una probeta graduada y en su caso un embudo, el volumen de agua sobre el que realizar la espectrometría. El espectrómetro gamma debe haber sido previamente calibrado en eficiencias para la citada geometría.

<sup>1</sup> Previamente debe verificarse que la muestra de agua ha recibido una adecuada conservación (ITT, 2007). Entre otros aspectos implica que ha sido en su caso, convenientemente filtrada (aguas no potables) y con posterioridad acidulada, con HCl en el supuesto de que se desee cuantificar o se sospeche la presencia en la muestra de radioyodos y con HNO<sub>3</sub> en el caso contrario (ISO, 1997).

3. Cerrar el recipiente, verificando de nuevo la no existencia de fugas, etiquetarlo convenientemente y trasladarlo al laboratorio de medida para efectuar el análisis espectrométrico gamma<sup>2</sup>.

## **5.2. Sobre el tratamiento para la medida de muestras de pequeño volumen de agua previamente concentrada**

El tratamiento a aplicar en este caso a las muestras de agua, previamente a su análisis espectrométrico gamma, difiere drásticamente de que se deba considerar o no la existencia de radionucleidos volátiles en la muestra, típicamente radioyodos.

Con respecto del análisis de las respuestas obtenidas en la encuesta distribuida, debemos señalar lo siguiente:

- El 78% de los laboratorios que han respondido a estas cuestiones indican que llevan a cabo la concentración mediante la aplicación de calor a la muestra acuosa, sin tener previamente consideración alguna sobre si en ella pueden existir o no radioyodos.
- Por el contrario, dos laboratorios indican que tienen en cuenta dicha posibilidad cuando “el origen del agua hace prever la existencia de radioyodos”, no aportando indicación alguna sobre el procedimiento de concentración entonces seguido.
- En cuanto al volumen de la muestra acuosa concentrada, es relativamente variable, en todos los casos inferior a los 15 l y la mayoría, en torno a los 5 l. De esta forma, y con condiciones estándar de medida (de uno a dos días para la realización de las correspondientes espectrometrías), la totalidad de las respuestas coinciden en la no existencia de problemas para satisfacer las actividades mínimas detectables exigidas por el Consejo de Seguridad Nuclear en sus programas de vigilancia radiológica ambiental.

### **5.2.1. Concentración genérica sin retención de yodo**

De nuevo en este supuesto, aparecen diversas alternativas en los resultados obtenidos de la encuesta realizada. Así, en primer lugar, y aunque mayoritariamente (en un 78% de las respuestas obtenidas), se indica que no se filtra la muestra antes de su concentración, sea cual sea su origen, a continuación mantendremos el criterio expuesto en el apartado anterior, consecuencia de lo establecido en el procedimiento de conservación de las aguas (ITT, 2007), por los motivos ya reseñados.

Otras variantes surgen en la metodología seguida para la concentración de la muestra por aplicación de calor, pues ésta se aplica bien hasta obtener su residuo seco o bien hasta un volumen no-

---

<sup>2</sup> Con frecuencia, se introduce el recipiente que contiene la muestra para su medida en una bolsa plástica para garantizar aún más si cabe la no contaminación del espectrómetro gamma por pérdida de la muestra líquida que contiene. En este caso debe garantizarse escrupulosamente que la geometría muestra – detector resultante, no se ha modificado en absoluto con respecto a la disposición utilizada para el calibrado en eficiencias del mismo.

toriamente inferior al de partida. No existen a nuestro entender ventajas netas significativas de una a otra variante, siempre y cuando con la muestra resultante se consigan las actividades mínimas detectables exigidas. Por ello, es factible el uso de cualquiera de ellas en función de los usos operativos de cada laboratorio, o más concretamente, en función de las geometrías para las que se posee calibrado los espectrómetros gamma.

### *Desarrollo procedimental*

#### *a) Equipos*

- Estufa o placa calefactora.

#### *b) Materiales y reactivos*

- Probetas graduadas de volumen adecuado: 1 l, 0,5 l,...
- Vasos de precipitados de volumen adecuado: 5 l, 1 l,...
- Embudo.
- Agua destilada acidulada con  $\text{HNO}_3$  hasta  $\text{pH} \approx 1$ .
- Bandejas de cristal, metálicas o cerámicas de volumen entre 2 y 3 l.
- Envases plásticos para contener la muestra resultante: envases tipo Marinelli de volumen adecuado al propósito de la medida: 1 l, 0,5 l,...; envases tipo cápsula petri de diámetro: 6,7 cm, 8,5 cm,...; u otros.
- Material de uso normal en el laboratorio: plástico termoresistente, papel de filtro estándar de laboratorio, productos de limpieza, etiquetas autoadhesivas, guantes, rotuladores indelebles, etc.

#### *c) Procedimiento<sup>3</sup>*

1. Reducir mediante calentamiento, en torno a los 110 °C, el volumen de agua que se desee analizar, bien hasta un volumen final notoriamente inferior al de partida o bien hasta obtener un residuo totalmente seco.

<sup>3</sup> Previamente debe verificarse que la muestra de agua ha recibido una adecuada conservación (ITT, 2007). Entre otros aspectos implica que ha sido en su caso, convenientemente filtrada (aguas no potables) y con posterioridad acidulada con  $\text{HNO}_3$  (ISO, 1997).

#### Alternativas y precauciones:

- En el caso de reducir sólo parcialmente el volumen, situando la muestra de agua en un vaso de precipitados o similar, sobre una placa calefactora o equipo análogo, es conveniente dotar de agitación a la muestra durante dicho proceso y en cualquier caso, arrastrar mediante agua destilada convenientemente acidulada y con el auxilio de una varilla de vidrio todo el residuo que se haya adherido a sus paredes. Para utilizar esta alternativa debe garantizarse que la muestra resultante sobre la que efectuar el análisis espectrométrico gamma es homogénea y estable, al menos hasta que finalice el mismo. Es decir, dicha muestra, no debe poseer partículas en suspensión, ni se deben ir formando cristales que puedan precipitar en la base del recipiente que la contiene antes de concluir el proceso de medida, ya que en caso contrario se alteraría la geometría de la muestra. Este aspecto es particularmente importante en muestras de aguas muy salinas, condicionándose en estos casos extraordinariamente el grado de concentración que podemos alcanzar.
  - En el caso de llevar a desecación total la muestra para medir el residuo seco producido, es necesario garantizar que se recoge éste en su totalidad. Frecuentemente, esta desecación total se lleva a cabo sobre una lámina plástica termoresistente, siendo entonces conveniente verificar la no existencia de poros en la misma. Para ello, se suele situar un papel de filtro estándar de laboratorio, a modo de testigo, entre el citado plástico y la bandeja (de vidrio, metálica o cerámica) usada como soporte durante el calentamiento.
2. Si la muestra finalmente obtenida por concentración, es acuosa, trasvasarla al contenedor tipo Marinelli u otro, de volumen adecuado y para el que se ha calibrado en eficiencias el espectrómetro gamma, adicionando todas las aguas aciduladas empleadas para el lavado de los depósitos producidos. En caso contrario, ir al punto 4.
  3. Cerrar el recipiente, verificando de nuevo la no existencia de fugas, etiquetarlo convenientemente y trasladarlo al laboratorio de medida para efectuar el análisis espectrométrico gamma<sup>4</sup>.
  4. Si la muestra finalmente obtenida por concentración, es un residuo totalmente seco, hay que hacer que ésta adopte la geometría para la que se ha calibrado el espectrómetro. Normalmente se suele introducir el residuo seco así producido en cápsulas tipo petri.
  5. Cerrar el recipiente que contiene la muestra, etiquetarlo convenientemente y trasladarlo al laboratorio de medida para efectuar el análisis espectrométrico gamma.

#### 5.2.2. Concentración genérica con retención de yodo

Existe en la bibliografía un espectro de procedimientos relativamente amplio, suficientemente probados, para el aislamiento selectivo del yodo presente en una muestra acuosa, para su posterior medida. Sin ánimo de realizar una revisión exhaustiva de los mismos, basta, a modo de ejemplo, se-

<sup>4</sup> Con frecuencia, se introduce el recipiente que contiene la muestra para su medida en una bolsa plástica para garantizar aún más, si cabe, la no contaminación del espectrómetro gamma por pérdida de la muestra líquida que contiene. En este caso debe garantizarse escrupulosamente que la geometría muestra – detector no se ha modificado en absoluto con respecto a la disposición utilizada para el calibrado en eficiencias del mismo.

ñalar la existencia de una norma (ASTM, 1985) en la que se detallan tres métodos para la extracción del citado radioelemento: uno mediante intercambio catiónico, otro por destilación fría del yodo elemental y un tercero por extracción de la muestra acuosa mediante tetracloruro de carbono. Por su parte, diversos autores (Howe, 1991, Krupp, 1999), lo extraen del agua mediante una resina aniónica, en forma de  $\text{Cl}^-$ , convenientemente acondicionada y por último, mediante filtros acondicionados con determinados metales (Yepimakhov, 1998).

Sin embargo, en el supuesto de que se desee cuantificar la posible presencia de los radioyodos en una muestra de agua simultáneamente a la de los restantes radionucleidos emisores gamma que pudieran estar presentes en la citada muestra, o se realiza la medida directa de una alícuota de la misma, normalmente de pequeño volumen, ver apartado 1 de este documento, con lo que las actividades mínimas detectables serán relativamente elevadas, o debe garantizarse que los radioyodos no se evaporan durante la concentración producida por aplicación de calor a la muestra, hecho que sí ocurre si se utiliza el procedimiento detallado en el apartado 5.2.1. de este documento.

En caso de optar por la concentración genérica con retención de yodo, la norma (ISO, 1997) detalla un procedimiento por el que se garantiza la formación de un precipitado térmicamente estable que contiene la totalidad del yodo estable más el radiactivo que pudiera estar presente en el agua, así como el yodo estable incorporado como portador en el proceso. Procedimiento que parece va a permanecer inalterado, en lo que a este aspecto hace referencia, en la nueva revisión que se está actualmente realizando de la precitada norma (ISO, 2006). La utilización de este procedimiento debe estar prevista desde el momento de planificar el correspondiente muestreo, fundamentalmente por dos razones:

- a) La acidulación de la muestra acuosa debe llevarse a cabo con HCl en lugar de con  $\text{HNO}_3$ , que es el método estándar a seguir en los dos apartados precedentes (ITT, 2007);
- b) Dado el relativamente pequeño periodo de semidesintegración de gran parte de los radioisótopos del yodo (a modo de ejemplo, el  $T_{1/2}({}^{131}\text{I}) = 8.04 \text{ d}$ ), es conveniente planificar el proceso de concentración, para minimizar en lo posible el lapsus temporal entre la recolección de la muestra de agua y su análisis.

Para producir la precipitación estable del yodo, siguiendo el proceso descrito en la norma (ISO, 1997) debe transformarse el medio ácido en el que inicialmente se encuentra la muestra acuosa a medio básico,  $\text{pH} = 9$ , mediante la adición de una solución saturada de carbonato sódico. Sin embargo se ha observado (Soletto, 2002) que en el momento en que el contenido salino de las aguas es apreciable, del orden de los valores típicos existentes en las aguas superficiales de gran parte de nuestras cuencas fluviales, se produce una importantísima cantidad de precipitados, de forma que para muestras acuosas con volúmenes de partida entre 5 a 10 l, con gran frecuencia es preciso utilizar para la correspondiente medida espectrométrica, geometrías relativamente poco eficientes, como son los contenedores Marinelli. Es por ello por lo que para este tipo de aguas, seguidamente también se propone una sencilla variante de la norma (ISO, 1997), extraída de entre los posibles tratamientos alternativos existentes (Baeza, 2004), que minimiza el precitado problema.

### ***Desarrollo procedimental***

#### *a) Equipos*

- Estufa o placa calefactora.
- Agitador magnético.

#### *b) Materiales y reactivos*

- Probetas graduadas de volumen adecuado: 1 l, 0,5 l,...
- Vasos de precipitados con volumen adecuado: 10, 5, 1 l,...
- Embudo.
- Bandejas de cristal, metálicas o cerámicas de volumen entre 2 y 3 l.
- Envases plásticos para contener la muestra resultante: envases tipo Marinelli, de volumen adecuado al propósito de la medida: 1 l, 0,5 l,... ; o tipo cápsula petri de diámetro: 6,7 cm, 8,5 cm,...
- Material de uso normal en el laboratorio: plástico termoresistente, papel de filtro estándar de laboratorio, productos de limpieza, etiquetas autoadhesivas, guantes, rotuladores indelebles, etc.
- Disolución de yoduro potásico, 1.3 g/l.
- Sulfito sódico anhidro, riqueza mínima 98%.
- Ácido clorhídrico concentrado.
- Ácido sulfúrico concentrado.
- Disolución de nitrato de plata, 3,2 g ( $\text{AgNO}_3$ ) / 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  acidulada con 0,1 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado.
- Disolución de peróxido de hidrógeno, 0,3 g ( $\text{H}_2\text{O}_2$  al 35%) / 1 l ( $\text{H}_2\text{O}$ ).
- Solución saturada de carbonato sódico.
- Disolución de hidróxido sódico, 4M.

*c) Procedimiento<sup>5</sup>*

1. Colocar la muestra en un vaso de precipitados de volumen adecuado, sometiéndola a agitación, mientras se le adicionan los siguientes reactivos:
  - a) 10 ml de la disolución de yoduro potásico por litro de muestra acuosa, actuando el yodo estable introducido como portador de los posibles radioyodos existentes en la muestra acuosa.
  - b) 0,5 g de sulfito sódico por litro de muestra acuosa, para provocar la reducción del yodo a su estado aniónico, necesario para la posterior formación del precipitado de yoduro de plata.
  - c) 5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado por litro de muestra acuosa.
2. Mantener en agitación al menos durante 5 minutos.
3. Continuando con la agitación de la muestra, incorporar los siguientes reactivos:
  - a) 10 ml de la disolución de nitrato de plata por litro de muestra acuosa, momento en el que se producirá el precipitado de AgI.
  - b) 10 ml de la disolución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por litro de agua
  - c) Ajustar el pH de la muestra a 9. Para ello puede utilizarse una disolución saturada de carbonato sódico y preferiblemente para aguas de salinidad igual o superior a alta (Catalán, 1990), una disolución 4 M de hidróxido sódico.
4. Reducir mediante calentamiento, en torno a los 110 °C, el volumen de la muestra acuosa y su precipitado hasta obtener un residuo seco.

*Alternativas y precauciones en el paso 4*

- Cuando se realiza la reducción del volumen de la muestra resultante del proceso anterior, situándola en un vaso de precipitados o similar, sobre una placa calefactora o equipo análogo, es conveniente dotar de agitación a la muestra durante dicho proceso y en cualquier caso, arrastrar con agua destilada a  $\text{pH} > 9$  y con el auxilio de una varilla de vidrio, todo el residuo que se haya adherido a sus paredes.

<sup>5</sup> Previamente debe verificarse que la muestra de agua ha recibido una adecuada conservación (ITT, 2007). Entre otros aspectos implica que ha sido en su caso convenientemente filtrada (aguas no potables) y con posterioridad acidulada con HCl (ISO, 1997). Así mismo, debe habilitarse el oportuno procedimiento de organización interna del laboratorio, para reducir en la medida de lo posible el tiempo transcurrido entre la toma de la muestra y el presente proceso de concentración de la misma.

- En el momento de llevar a desecación total la muestra para medir el residuo seco producido, es necesario garantizar que se recoge éste en su totalidad. Frecuentemente, esta desecación total se lleva a cabo sobre una lámina plástica termoresistente, siendo entonces conveniente verificar la no existencia de poros en la misma. Para ello, se suele situar un papel de filtro estándar de laboratorio, a modo de testigo, entre el citado plástico y la bandeja (de vidrio, metálica o cerámica) usada como soporte.
5. Dependiendo del tamaño del residuo obtenido, introducirlo en un contenedor (tipo Marinell, petri,... ) de volumen adecuado y para el que se ha calibrado en eficiencias el espectrómetro gamma.
  6. Cerrar el recipiente, verificando de nuevo la ausencia de fugas, etiquetarlo convenientemente y trasladarlo a la mayor brevedad posible al laboratorio de medida para efectuar el análisis espectrométrico gamma<sup>6</sup>.

### **5.3. Sobre el tratamiento para la medida de radiocesios en muestras de gran volumen de agua**

En algunas ocasiones, por requerimiento del organismo regulador o por necesidades técnicas, es necesario determinar la actividad de un radionucleido, como sucede con el cesio existente en muestras de agua con muy bajos niveles o, en su defecto, alcanzar unos límites de detección calificables de muy bajos. En estos casos es necesario, como primer paso, trabajar con grandes volúmenes iniciales de agua, que hacen impracticable la medida directa de la muestra de partida, y tampoco resulta operativa la técnica de evaporación o reducción por calor del volumen inicial de la muestra de agua. En este supuesto, los procedimientos descritos en los apartados 1 y 2 no son aplicables.

Una alternativa para concentrar el radionucleido de interés, es llevar a cabo su extracción selectiva, en este caso del cesio existente en la matriz acuosa. La bibliografía describe diferentes métodos analíticos para llevar a cabo esta extracción y preconcentración. Algunos se basan en la precipitación e intercambio iónico (HASL; 1972) o en la precipitación de este elemento como cloroplatinato (EPA, 1980). Otros se basan en la utilización de hexacianoferrato sobre diversos soportes sólidos, como la celulosa (Remez, 1996) o los filtros de algodón (Roos, 1994). Así mismo, en otros se promueve la concentración con fosfomolibdato amónico (AMP), bien por coprecipitación (Yamagata, 1963), bien impregnando gel de sílice (Terada, 1970).

Con los datos obtenidos a partir de la encuesta distribuida (solamente un laboratorio ha completado e informado las preguntas relativas a esta determinación) y con los conocimientos adicionales que al respecto se posee, podemos afirmar que la práctica totalidad de los laboratorios en nuestro país utilizan la concentración del cesio con AMP, por lo que será éste el procedimiento que se va a contemplar el presente documento, en dos de sus variantes.

<sup>6</sup> El laboratorio debe dotarse del correspondiente procedimiento interno por el que se pueda establecer la necesaria prioridad de medida para este tipo de muestras, al poder existir en ella radionucleidos de vida relativamente corta.

### 5.3.1. Concentración por coprecipitación con fosfomolibdato amónico

En caso de optar por la concentración con fosfomolibdato amónico por coprecipitación son varias las consideraciones previas que hay que tener en cuenta:

- En primer lugar, el tamaño de la muestra de partida, que va a depender del origen del agua: agua de mar, de río o lago, o agua potable, así como de la actividad mínima detectable que se quiera alcanzar. En base a dicho origen, el volumen de la muestra puede variar entre 100 y 1.000 l de agua.
- En segundo lugar, el procedimiento interno de cada laboratorio en el que debe especificarse si para calcular el rendimiento individual de cada proceso de concentración del cesio, se utiliza un trazador estable o radiactivo, así como los casos en los que se emplea uno u otro. Así mismo, y en el supuesto de que no se usen trazadores, deben aportarse las pruebas necesarias, obtenidas en los ensayos de calibración del método, por las que se acote la variabilidad del rendimiento y se garantice que éste es del orden del 100% ( Molero, 1993).
- Una vez decidido el tamaño de la muestra y de acuerdo a las características particulares de cada agua, hay que optimizar la cantidad de portador de cesio y la cantidad de AMP que se utilizará.

A continuación se describe el método procedimental a aplicar, asumiendo que se desea extraer el  $^{137}\text{Cs}$  presente en una muestra acuosa de entre 100 a 900 l, en función la actividad mínima detectable que se quiera obtener. El análisis por espectrometría gamma del precipitado de AMP producido, en donde se ha coprecipitado el cesio presente en la muestra acuosa, permite obtener para el  $^{137}\text{Cs}$ , en el supuesto de que el volumen de agua tratado sea de 900 l, valores del AMD del orden de 0,2 mBq/m<sup>3</sup>, con tiempos de medida del espectro gamma del orden de cinco días.

#### *Desarrollo procedimental*

##### *a) Equipos*

- Recipiente adecuado para contener la muestra de agua.
- Mecanismo de agitación.
- Sistema de filtrado.

##### *b) Materiales y reactivos*

- $\text{HNO}_3$  o  $\text{HCl}$  concentrado.
- Fosfomolibdato amónico (AMP).
- Disolución de cesio estable, portador.

- Disolución de trazador de  $^{134}\text{Cs}$ , con actividad conocida, si fuera necesario.
- Filtros de celulosa tipo Whatman 42 o equivalente.



**Figura 2.- Dispositivo experimental para la extracción del cesio de una muestra acuosa mediante su coprecipitación con AMP**

### *c) Procedimiento*

1. Recoger el volumen de agua con el que se va a trabajar en el recipiente.
2. Acidificar la muestra a pH 1,5, añadiendo el volumen de ácido necesario en función del tipo de ácido del que se disponga.
3. Comenzar la agitación de la muestra.
4. Añadir, en su caso, una alícuota de la disolución de portador de Cs estable. El volumen a añadir y la concentración de la disolución de cesio se habrán optimizado previamente. Una concentración típica para el cesio estable es de unos pocos miligramos de cesio por cada 100 l de agua.
5. Si se ha optado por utilizar un trazador radiactivo, normalmente  $^{134}\text{Cs}$ , el volumen y la actividad específica a utilizar se habrá optimizado previamente.
6. Añadir el AMP a un vaso de precipitados con unos 100 ml de agua destilada y agitar hasta que se distribuya homogéneamente. Incorporar la mezcla al agua del recipiente. La cantidad de AMP se habrá optimizado previamente. En cualquier caso, las cantidades de AMP normalmente empleadas son del orden de 15 g por cada 100 l de agua de mar o por cada 300 l de agua potable.
7. Agitar enérgicamente la muestra de 3 a 5 horas.

8. Dejar decantar la muestra, de forma que todo el precipitado se deposite en el fondo del recipiente (5-6 horas mínimo).
9. Transcurrido el tiempo de decantación extraer la mayor cantidad posible del líquido sobrenadante.
10. Trasvasar el contenido del precipitado a un vaso de precipitado y dejar decantar la muestra durante 2-3 horas. Extraer de nuevo el máximo posible del líquido sobrenadante.
11. Filtrar el precipitado.
12. Colocar el filtro con el precipitado en un portamuestras o un vidrio de reloj y secar en una estufa hasta peso constante.
13. Traspasar la muestra al recipiente adecuado para su medida por espectrometría gamma. Cerrar el recipiente que contiene la muestra, etiquetarlo convenientemente y trasladarlo al laboratorio de medida.
14. Si fuera necesario, calcular el rendimiento químico del proceso, puede hacerse a partir de una alícuota del sobrenadante o sobre el propio precipitado. La técnica a emplear puede ser por espectrometría de absorción atómica o por espectroscopia de plasma acoplado inductivamente, si debe cuantificarse la concentración de cesio estable en la misma, o por espectrometría gamma, si debe determinarse a partir de la actividad del  $^{134}\text{Cs}$  en alguna de las precipitadas dos fracciones.

### 5.3.2. Concentración en gel de sílice con fosfomolibdato amónico

De manera menos frecuente que con el procedimiento descrito en el apartado anterior de coprecipitación con fosfomolibdato amónico, pero igualmente efectivo, algunos laboratorios de nuestro país utilizan alternativamente el procedimiento que a continuación se describe y que consiste en la concentración del cesio existente en el agua, al hacerla fluir a través de una columna de fosfomolibdato amónico impregnado sobre gel de sílice (AMP-gel de sílice). Este procedimiento puede aplicarse a la determinación de radiocesios en muestras de agua de mar y aguas continentales (Vallés, 2000), (Terada, 1970), (Camacho, 2004).

Como también sucedía en el método anterior de coprecipitación del cesio presente en las muestras acuosas, en este procedimiento, las características concretas de aplicabilidad del mismo, dependen de las características de la determinación que se desea llevar a cabo. Entre otras, citamos las siguientes, que condicionan en alguna medida los datos concretos del procedimiento:

- I) El tipo de agua;
- II) El presumible nivel de actividad del radiocesio existente en la muestra de agua a analizar;
- III) El tener previsto la verificación o no de la eficiencia del proceso de concentración en función de la tipología del agua; etc.

Todos estos aspectos pueden condicionar el tamaño de la muestra, la velocidad con la que ésta se hace fluir por la columna para la óptima concentración del cesio y el uso o no de trazadores, bien estables o radiactivos, los cuales deben ser convenientemente verificados por cada laboratorio, antes de fijar las condiciones óptimas para las características concretas de la muestra a analizar. En cualquier caso, ha de señalarse que se ha comprobado que el método puede aplicarse para un rango relativamente amplio de flujos, hasta 6 l/h, cantidades de resina sobre la que fluir, hasta 30 g y para distintos volúmenes de muestra de agua, hasta 600 l.

Por ello, a continuación se describe el método procedimental a aplicar, asumiendo que se desea extraer el  $^{137}\text{Cs}$  presente en una muestra acuosa de entre 100 – 600 l, en función de la actividad mínima detectable que se quiera obtener. El análisis por espectrometría gamma de 30 g de resina, después de la circulación de 600 l de agua, permite obtener una AMD inferior a 20 mBq/m<sup>3</sup> para el  $^{137}\text{Cs}$ , para un tiempo de medida de unos 2 días.

Para su mejor comprensión, dividiremos este procedimiento en tres etapas:

- Etapa I: fabricación de la resina AMP – gel de sílice.
- Etapa II: preparación de la columna.
- Etapa III: extracción del cesio de la muestra acuosa.

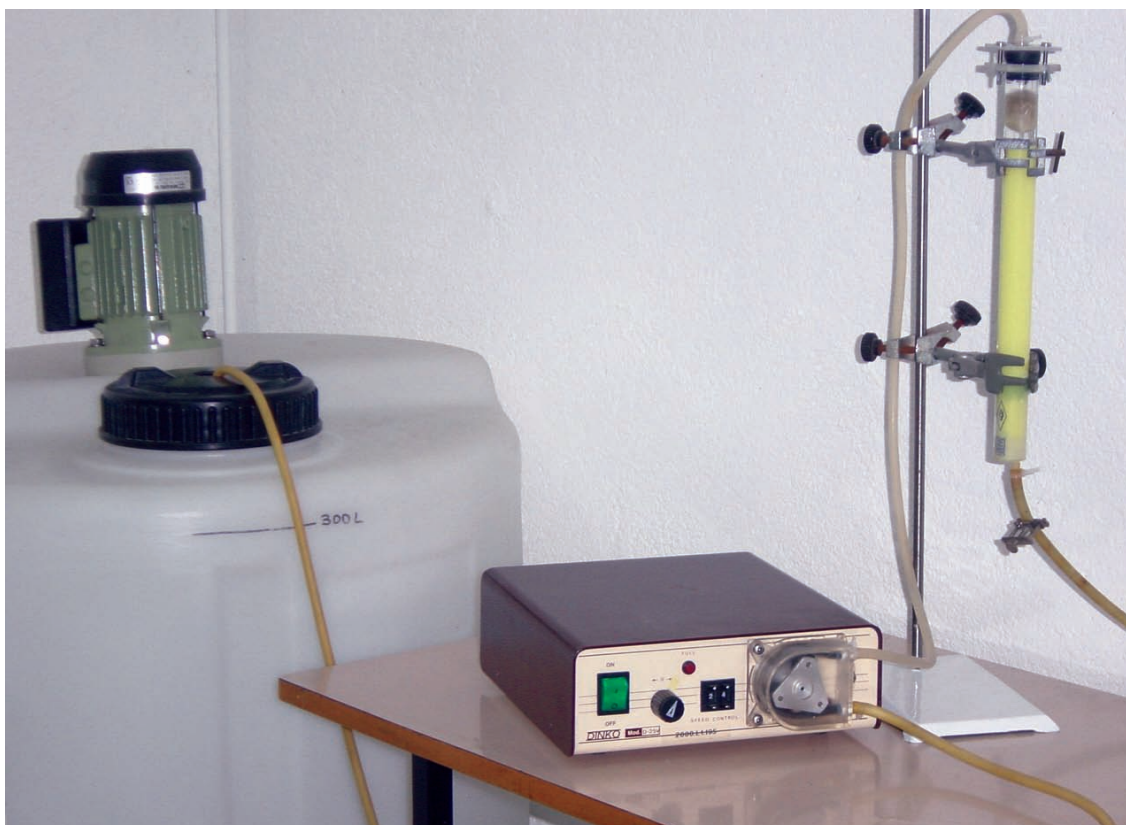


Figura 3.- Dispositivo experimental para la extracción del cesio de una muestra acuosa mediante su adsorción en una columna de AMP - gel de sílice

### ***Desarrollo procedimental***

#### *a) Equipos*

- Aparato de agitación magnética con calefacción.
- Agitador magnético.
- Aparato de agitación mecánica.
- Balanza de precisión 0,001 g.
- Bomba peristáltica.
- Columna de vidrio o de metacrilato de 2 cm de diámetro y 30 cm de altura.
- Baño de agua.
- Lámpara de infrarrojos.
- Estufa.
- pHmetro.
- Recipiente de volumen adecuado para almacenar el agua a analizar.

#### *b) Materiales y reactivos*

- Filtros de celulosa.
- Varilla de vidrio.
- Lana de vidrio.
- Cápsula Petri.
- Vasos de precipitados.
- Ácido nítrico al 69%.
- Agua desionizada o destilada.
- Ácido nítrico 3M.
- Nitrato amónico.

- Molibdato amónico.
- Fosfato dibásico de amonio.
- Sílica gel, de 60-100 mallas.
- Cloruro de Cs.
- Disolución de concentración de actividad certificada de  $^{137}\text{Cs}$ .

Todos los reactivos que se empleen deben ser de calidad para análisis.

*c) Preparación para una muestra de agua*

- Etapa I: fabricación de la resina AMP – gel de sílice.
  1. Pesar 40 g de molibdato amónico y 2,4 g de fosfato dibásico de amonio y situarlos en un vaso de precipitados de 2 l.
  2. Añadir 160 ml de agua destilada y agitar el conjunto en un agitador magnético calentando suavemente hasta su disolución y dejar enfriar hasta temperatura ambiente.
  3. Añadir 100 g de sílica gel (secada previamente a 105 °C y almacenada en desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente) y remover con una varilla de vidrio hasta observar que la pasta formada es homogénea.
  4. Dejar reposar durante 2 horas.
  5. Calentar en estufa a 105 °C durante tres días.
  6. Disolver 4 g de nitrato amónico en 120 ml de  $\text{HNO}_3$  3M.
  7. Verter la disolución preparada en el punto anterior sobre la resina y remover con una varilla de vidrio. En este paso, la pasta de color blanco se torna de color amarillo intenso al contacto con la disolución de nitrato amónico.
  8. Poner la resina a calentar en un baño de agua a una temperatura de 80 °C durante 3 horas agitando ocasionalmente.
  9. Dejar enfriar y realizar al menos 12 lavados de 600 ml cada uno con agua destilada. Los lavados se realizan vertiendo el agua sobre la resina, agitando un tiempo de aproximadamente 1 minuto y dejando decantar un tiempo similar antes de eliminar el sobrenadante, que es de color amarillo intenso en los primeros lavados, aunque a medida que se van realizando éstos va perdiendo tonalidad.

10. Secar totalmente la resina en estufa a unos 105 °C durante unas 12 h.
11. Pesar la resina una vez fría y anotar los gramos preparados. Trasvasar la resina preparada a un recipiente con cierre hermético.
- Etapa II: preparación de la columna.
  12. Pesar 30 g de la resina preparada como se ha indicado en la Etapa I.
  13. Introducir en el fondo de la columna de 2 cm de diámetro interno y 30 cm de longitud un trozo de lana de vidrio (aproximadamente 1 g) y a continuación los 30 g de resina<sup>7</sup>.
  14. Colocar un trozo de lana de vidrio (aproximadamente 1 g) en la parte superior de la resina.
  15. Pasar agua destilada, acidulada con ácido nítrico a un pH aproximado de 2, a través de la columna a una velocidad de flujo de 6 l/h hasta observar que el eluido de la misma es totalmente transparente, ya que al principio su tonalidad es ligeramente amarilla.
  16. Una vez pasada la cantidad suficiente de agua acidulada en el paso anterior, cerrar la columna manteniendo siempre el nivel de líquido contenido en la misma por encima de la lana de vidrio situada en la parte superior de la resina.
- Etapa III: extracción del cesio de la muestra acuosa
  17. Introducir la muestra de agua en un recipiente de volumen adecuado, provisto de un sistema de agitación mecánica y añadir HNO<sub>3</sub> concentrado hasta que el pH sea próximo a 2. En caso de que la muestra contenga material en suspensión filtrarla mediante filtros de celulosa antes de que atraviese la columna.
  18. Añadir 0,05 g de CsCl como portador.
  19. Pasar la muestra acuosa por la columna preparada como se detalla en la Etapa II, a una velocidad de flujo aproximada de 6 l/h. La velocidad de dicho flujo se controla por medio de una bomba peristáltica<sup>8</sup>.
  20. Una vez ha pasado toda la muestra por la columna, enjuagar el recipiente que la contenía con agua destilada acidulada con HNO<sub>3</sub> a pH 2 y pasar el líquido de lavado a través de la columna, a la misma velocidad de flujo que la muestra.
  21. Dejar que la columna llegue a sequedad total.

<sup>7</sup> Conviene emplear agua destilada acidulada con ácido nítrico a un pH aproximado de 2, para arrastrar toda la resina, compactarla y homogeneizarla en el interior de la columna.

<sup>8</sup> Si se observa una disminución significativa en la velocidad de paso, puede cambiarse la lana de vidrio de la parte superior de la columna.

22. Pesar una cápsula tipo Petri. Vaciar el contenido de la columna e introducir la resina en la cápsula Petri.
23. Secar la resina bajo lámpara de infrarrojos, hasta peso constante. Si la cápsula Petri es de plástico, hay que tener la precaución de mantener la distancia adecuada para no deformarla.
24. Pesar de nuevo la cápsula Petri para conocer, a través de la diferencia de peso con el valor de la Petri vacía, la cantidad de resina que se va a medir.
25. Remitir la cápsula Petri convenientemente sellada para su medida por espectrometría gamma<sup>9</sup>.

---

<sup>9</sup> Todas las cantidades arriba especificadas corresponden a una muestra acuosa máxima de 600 l.

## 6. Referencias

- (ASTM, 1985) *Standard test methods for radioactive iodine in water*. Norma n.º D.2334, American Society for Testing and Materials Standard.
- (Baeza, 2004) A. Baeza, C. Miró, C. Soletó. "Spectrometric determination of low activities of gamma emitters in water samples". *Applied Radiation and Isotopes* 61:203-206.
- (BOE, 1999) *Reglamento sobre Instalaciones Nucleares y Radiactivas*. Real Decreto 1836/1999. BOE n.º 313 de 31 de diciembre de 1999, pág. 46463-46482
- (BOE, 2001) *Reglamento sobre Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes*. Real Decreto 783/2001. BOE n.º 178 de 26 de julio de 2001, páginas 27284-27393
- (BOE, 2003) *Valores de exención para nucleidos según se establecen en las tablas A y B del anexo al Real Decreto 1836/1999*. Instrucción IS/05. BOE n.º 86 de 10 de abril de 2003, páginas 14221-14229
- (Camacho, 2004) A. Camacho, I. Vallés, X. Ortega. "<sup>137</sup>Cs Low level determination in drinking water using a silica gel impregnated with molybdophosphate (ASG adsorbent)". Extended abstracts. *6 International conference on Nuclear and Radiochemistry*. Aachen Germany, p 690-692. ISBN 3-89336-362-9. Editors S.M.Qaim and H.H.Coenen.
- (Catalán, 1990) J.G. Catalán Lafuente. *Química del agua*. Editorial el mismo autor, 2.ª edición. Madrid, 1990.
- (EPA, 1980) EPA-600. *Prescribed Procedures for Measurement of Radioactivity in Drinking Water. Section 3: Radioactive Cesium in Drinking Water*. Report EPA-600/4-80-032.
- (HASL, 1972) Harley J. H. Ed. *HASL Procedures Manual*. Department of Energy. HASL-300.
- (Howe, 1991) J.R. Howe y C. Bowl. "A rapid method for estimating <sup>125</sup>I in water samples using X-ray fluorescence for yield correction". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 152:347-357
- (ISO, 1997) International Standard. *Water quality, Determination of the activity concentration of radionuclides by high resolution gamma-ray spectrometry*. ISO 10703:1997(E)
- (ISO, 2006) International Standard. *Water quality - Determination of the activity concentration of radionuclides – Method by high resolution gamma-ray spectrometry*. ISO/DIS 10703:2006 en proceso de aprobación.

- (ITT, 2007) M.C. Heras, A. Alonso, A. Baeza, R. García-Tenorio, M. Pozuelo. *Procedimiento para la recepción y conservación de muestras de agua para la determinación de la radiactividad ambiental*. Colección de Informes Técnicos. Serie Vigilancia Radiológica Ambiental. Consejo de Seguridad Nuclear, 2007 (en preparación).
- (Krupp, 1999) G. Krupp y D.C. Aumann. "Iodine-129 in rainfall over Germany". *Journal of Environmental Radioactivity* 46:287-299
- (Molero, 1993) Molero, J., Moran, A., Sanchez-Cabeza, J.A., Blanco, M., Mitchell, PI, Vidal-QUadras, A. 1993. " Efficiency of Radiocesium concentration from large-volume natural-water samples by scavenging with Ammonium Molybdophosphate". *Radiochimica Acta*, 62 (3): 159-162].
- (Remez, 1996) V. Remez, Yu Sapozhnikov. "The rapid determination of caesium radionuclides in water system using composite sorbents". *Applied Radiation Isotopes* 47:885-886.
- (Roos, 1994) P. Roos, E. Holm, R. Persson. "Comparison of AMP precipitate method and impregnated Cu<sub>2</sub>(Fe(CN)<sub>6</sub>) filters for the determination of radiocesium concentrations in natural waters". *Nuclear Instruments and methods in Physics Research*. A 339:282-286.
- (Soletto, 2002) C. Soletto. *Desarrollo de diversos procedimientos radioquímicos para la cuantificación de las actividades de diferentes radionucleidos en muestras de agua*. Trabajo de Grado, Universidad de Extremadura, Cáceres, 2002.
- (Terada, 1970) K. Terada K, H. Hayakawa, K. Sawada and T. Kiba. "Silica Gel as a support for Inorganic Ion-Exchangers for the Determination of Caesium-137 in natural Waters". *Talanta*. 17:955-963.
- (Vallés, 2000) I. Vallés, A. Camacho, X. Ortega. "Desarrollo de una metodología para determinar muy bajas actividades de <sup>137</sup>Cs en aguas naturales". *XXVI Reunión Anual de la SNE*. León, 2000.
- (Yepimakhov, 1998) V.N. Yepimakhov y V.V. Chetverikov. "Radioiodine adsorption from aqueous solutions on metal containing membrane filters". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 232:167-170.



## Anexo I: Encuesta

### Espectrometría gamma en muestras de “pequeño volumen” de agua con y sin retención de yodo

1. ¿Haces medida espectrométrica gamma directa de la muestra de agua, sin someter a la muestra a ningún tipo de proceso de concentración?, SI / NO

**En el caso de que siempre el caso de que siempre concentres antes de la medida, pasa a la pregunta número 8**

2. ¿Cuándo utilizas la muestra acuosa sin concentrar para su análisis espectrométrico gamma?, tachar lo que no proceda:
  - Siempre.
  - Cuando sospecho la presencia de radionucleidos volátiles.
  - Cuando sospecho la presencia de radionucleidos de “vida corta”.
  - Cuando el origen del agua es de tipo (especificar) = .....
  - Otros casos (detallar) = .....
3. ¿Qué volumen de muestra sueles medir en estas circunstancias?,  $V(l)$  = .....
4. ¿Qué tipo de geometría o recipiente usas?
  - Marinelli.
  - Bote con tapadera (Duquesa o similar).
  - Otros recipientes (detallar) = .....
5. ¿Filtras o no la muestra antes de su medida?
  - Siempre
  - Nunca
  - Sólo cuando la muestra es de tipo (especificar) = .....
  - Otros casos (especificar) = .....

6. ¿Cuál es el tiempo de medida estándar que utilizas?,  $t(s) =$  .....
7. En estas condiciones, ¿tienes algún problema para alcanzar las actividades mínimas detectables requeridas por el CSN? = SI / NO.
- Comentario (si lo hay) = .....
8. ¿Filtras o no la muestra antes de su concentración por desecación?
- Siempre.
  - Nunca.
  - Sólo cuando la muestra es de tipo (especificar) =.....
  - Otros casos (especificar) = .....
9. Cuando concentras la muestra acuosa por desecación, ¿sigues el proceso hasta obtener su residuo salino seco o hasta un determinado volumen final?. Señalar lo que proceda
- Obtengo el residuo salino seco de la muestra
  - Finalizo la concentración, cuando ésta posee un volumen final de (l) = .....
  - Finalizo la concentración, cuando ésta se ha reducido en un porcentaje del (%) = .....  
.....
  - Otras posibilidades (detallar) = .....
10. ¿Tienes en cuenta la posible presencia de radioyodos en la muestra antes de concentrarla por desecación?
- Siempre.
  - Nunca.
  - Sólo cuando (detallar) = .....  
.....
11. ¿Sigues para la concentración de la muestra, algún procedimiento normalizado, o al menos hecho público en alguna publicación accesible ? SI / NO.
- En caso positivo:
- Referenciar cuál = .....
  - Lo utilizas tal cual, o has introducido alguna variante?, en caso positivo detallarla o indicar dónde está accesible:.....

12. ¿Qué volumen de muestra sueles preparar en estas circunstancias?,  $V(l) = \dots\dots\dots$

- Si depende de las circunstancias, detallarlas, indicando los respectivos volúmenes:  $\dots\dots\dots$

13. ¿Cuál es el tiempo de medida estándar que utilizas?,  $t(s) = \dots\dots\dots$

14. En estas condiciones, ¿tienes algún problema para alcanzar las actividades mínimas detectables requeridas por el CSN? = SI / NO.

Comentario (si lo hay) =  $\dots\dots\dots$

### **Determinación de la actividad del radiocesio en muestras de “gran volumen” de agua<sup>10</sup>**

15. La medida de la actividad del radiocesio la efectúas por su emisión beta o por su emisión gamma?:

- Emisión beta mediante centelleo líquido.
- Emisión beta mediante contadores proporcionales de flujo de gas.
- Emisión gamma.

16. En el caso de medida a partir de la emisión beta, cuales son<sup>11</sup>:

- El volumen (l) del agua de partida =  $\dots\dots\dots$
- El tiempo (min.) estándar de conteo =  $\dots\dots\dots$
- El AMD (Bq/m<sup>3</sup>) que en tales condiciones normalmente obtienes =  $\dots\dots\dots$

17. El procedimiento de extracción selectivo del radiocesio utilizado es<sup>11</sup>:

- Por coprecipitación.
- Por adsorción en una resina.
- Otros. Especificar  $\dots\dots\dots$

18. ¿Qué volumen de muestra sueles preparar en estas circunstancias?,  $V(l) = \dots\dots\dots$

- Si depende de las circunstancias, detallarlas, indicando los respectivos volúmenes:  $\dots\dots\dots$

<sup>10</sup> Lógicamente, si no utilizas este tipo de técnica, no es preciso cumplimentar esta parte de la encuesta.

<sup>11</sup> En las siguientes preguntas cumplimenta la respuesta o alternativa que sea de uso mas frecuente por tu parte.

19. ¿Filtras o no la muestra antes de aplicarle el procedimiento de extracción selectiva del cesio?
- Siempre.
  - Nunca.
  - Sólo cuando la muestra es de tipo (especificar) = .....
  - Otros casos (especificar) = .....
20. ¿Determinas el rendimiento del procedimiento de extracción en cada muestra?
- Nunca, lo asumo o he comprobado que es prácticamente analítico.
  - En un porcentaje de las muestras, a partir del uso de un patrón radiactivo de Cs.
  - En un porcentaje de las muestras, a partir del uso de un portador estable de Cs.
  - En la totalidad de las muestras, a partir del uso de un patrón radiactivo de Cs.
  - En la totalidad de las muestras, a partir del uso de un portador estable de Cs.
  - Otras posibilidades, detallar .....
21. ¿Mides la actividad exclusivamente para el Cs-137?
- Sí, siempre.
  - No, siempre intento medir simultáneamente la presencia del Cs-134.
  - Otras posibles respuestas, detallar .....
22. ¿Usas algún trazador radiactivo? En caso positivo, indicar el orden de magnitud que se incorpora a la muestra de agua:
- Sí, el Cs-134, con una actividad en Bq/l del orden de .....
  - Sí, el ....., con una actividad en Bq/l del orden de .....
  - No
  - Otras posibilidades, detallar .....
23. ¿Usas algún portador estable? En caso positivo, indicar el orden de magnitud del mismo que se incorpora a la muestra de agua para su tratamiento
- Si, el CsCl, con una concentración en mg/L del orden de .....
  - Si, el ....., con una concentración en mg/L del orden de .....



24. ¿Cuál es el producto base que utilizas para la extracción selectiva del cesio?

- El fosfomolibdato amónico.
- El hexacianocobalto de potasio.
- El hexacianoferrato de cobre II.
- Otros, detallar .....

25. ¿Sigues para la extracción selectiva del cesio, algún procedimiento normalizado, o al menos hecho público en alguna publicación accesible? SI / NO.

En caso positivo:

- Referenciar cuál = .....  
.....
- Lo utilizas tal cual, o has introducido alguna variante?, en caso positivo detallarla o indicar dónde está accesible:.....  
.....

26. En este caso de medida de la actividad del  $^{137}\text{Cs}$  por su emisión gamma, cuáles son:

- El tiempo (min.) estandar de medida = .....
- El AMD ( $\text{Bq/m}^3$ ) que en tales condiciones normalmente obtienes = .....

## Colección Informes Técnicos: Serie Vigilancia Radiológica Ambiental

- 1.1. *Procedimiento de toma de muestras para la determinación de la radiactividad en suelos: capa superficial.*  
CSN, 2003 (22 págs.)
- 1.2. *Procedimiento para la conservación y preparación de muestras de suelo para la determinación de la radiactividad.*  
CSN, 2003 (20 págs.)
- 1.3. *Procedimiento para la evaluación de incertidumbres en la determinación de la radiactividad ambiental.*  
CSN, 2003 (92 págs.)
- 1.4. *Selección, preparación y uso de patrones para espectrometría gamma.*  
CSN, 2004 (44 págs.)
- 1.5. *Procedimientos de determinación de los índices de actividad beta total y beta resto en aguas mediante contador proporcional.*  
CSN, 2004 (18 págs.)
- 1.6. *Procedimiento para la determinación de la concentración de Sr-89 y Sr-90 en suelos y sedimentos*  
CSN, 2005 (64 págs.)
- 1.7. *Procedimiento de toma de muestras de aerosoles y radioyodos para la determinación de la radiactividad.*  
CSN, 2005 (28 págs.)
- 1.8. *Procedimiento para la recepción, conservación y preparación de muestras de aerosoles en filtros de radioyodos en carbón activo para la determinación de la radiactividad ambiental.*  
CSN, 2005 (28 págs.)
- 1.9. *Procedimiento para la determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua. Métodos de coprecipitación y evaporación.*  
CSN, 2005 (32 págs.)
- 1.10. *Procedimiento de toma de muestras de sedimentos para la determinación de la radiactividad ambiental*  
CSN, 2007 (26 págs.)
- 1.11. *Procedimiento para la conservación y preparación de muestras de sedimento para la determinación de la radiactividad ambiental*  
CSN, 2007 (30 págs.)
- 1.12. *Procedimiento de toma de muestras de la deposición total para la determinación de la determinación de la radiactividad.*  
CSN, 2007 (28 págs.)
- 1.13. *Procedimiento para la preparación de muestras de agua para determinar la actividad de emisores gamma. Retención de yodo y extracción selectiva de cesio.*  
CSN, 2007 (36 págs.)

# **Procedimiento para la preparación de muestras de agua para determinar la actividad de emisores gamma. Retención de yodo y extracción selectiva de cesio**

**Colección Informes Técnicos 11. 2007**  
Serie Vigilancia Radiológica Ambiental  
**Procedimiento 1.13**

