

Procedimiento para la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables mediante el método de coprecipitación y medida en detectores de ZnS o en contador proporcional

CSN



Colección
Informes Técnicos 11.2014
Serie
Vigilancia Radiológica
Ambiental
Procedimiento 1.17

Procedimiento para la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables mediante el método de coprecipitación y medida en detectores de centelleo de ZnS o en contador proporcional

Procedimiento para la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables mediante el método de coprecipitación y medida en detectores de centelleo de ZnS o en contador proporcional

Autores: Montserrat Montaña Gurrera

Antonia Camacho García

Isabel Serrano Carreño

Isabel Vallés Murciano

Instituto de Técnicas Energéticas,
Universidad Politécnica de Cataluña

Agustina Sterling Carmona, supervisión

Consejo de Seguridad Nuclear

Colección
Informes Técnicos 11. 2014
Serie Vigilancia Radiológica Ambiental



Agradecemos la colaboración de las personas que desarrollan su labor en el Laboratorio de Análisis de Radiactividad (LARA) del Instituto de Técnicas Energéticas.

Agradecemos al Consejo de Seguridad Nuclear la financiación recibida a través del proyecto *Estudio de la problemática existente en la determinación del índice de actividad alfa total en agua potables. Propuesta de procedimientos.*

© Copyright 2014, Consejo de Seguridad Nuclear

Edita y distribuye:
Consejo de Seguridad Nuclear
C/ Justo Dorado, 11. 28040 Madrid. España
www.csn.es
peticiones@csn.es

Maquetación:
TAU Diseño S.A.
www.taudesign.com
Depósito legal: M-3484-2014

Índice

1. Introducción	6
2. Objetivo	6
3. Campo de aplicación	7
4. Definiciones	7
5. Procedimiento	8
5.1. <i>Fundamento</i>	8
5.2. <i>Interferencias</i>	8
5.3. <i>Reactivos, materiales y equipos</i>	9
5.4. <i>Preparación de las muestras de calibración</i>	11
5.5. <i>Preparación de los blancos</i>	11
5.6. <i>Pretratamiento de las muestras de agua</i>	11
5.7. <i>Preparación de las muestras</i>	11
6. Recuento de las muestras, muestras de calibración y blancos	14
7. Estabilidad de las muestras, patrones y blancos	14
8. Cálculos y expresión de los resultados	14
9. Control de la calidad	17
10. Referencias	18
11. Anexo	20

1. Introducción

Uno de los parámetros que hay que tener en cuenta cuando se trata de determinar la calidad de un agua es su contenido en radiactividad.

Este valor se puede estimar a partir de los índices de actividad que informan de la presencia de radionucleidos en la muestra de agua y que están referidos a un único radionucleido utilizado para la calibración (seleccionado por su energía). Uno de estos índices de actividad es el índice alfa total que informa del contenido de emisores alfa presentes en la muestra.

Los métodos para determinar el índice de actividad alfa total en el agua se basan en la concentración por evaporación o bien en métodos radioquímicos de separación. Este procedimiento se centra en el método radioquímico de coprecipitación de los emisores alfa con sulfato de bario e hidróxido de hierro (EPA, 1984; APHA, 1998; Suarez-Navarro y col., 2002; CSN, 2005).

El método de coprecipitación se basa en la separación selectiva de los emisores alfa en dos precipitados: sulfato de bario e hidróxido de hierro. En el precipitado de bario se coprecipitan los isótopos de radio (Goldin, 1961) y en el hidróxido de hierro los actínidos junto con el polonio, debido a que este precipitado arrastra a aquellos elementos con valencia elevada, como es el caso de estos emisores alfa (Lozano y col., 1997). Además, el hidróxido de hierro, por sus propiedades coloidales, arrastra el precipitado de sulfato de bario y permite obtener un precipitado homogéneo (Suarez-Navarro y col., 2002; Montaña y col., 2012).

Existen diferentes versiones de este método en cuanto al uso de tensioactivo y pulpa de papel, para favorecer la formación del precipitado de sulfato de bario y fijar mejor el precipitado de hidróxido de hierro en el filtro, respectivamente (EPA, 1984; APHA, 1998). Los estudios llevados a cabo para la optimización de este método han demostrado que no es necesario añadir tensioactivo y pulpa de papel para obtener buenos resultados (Publicación unitaria del CSN INT-04-34, 2013; Montaña, 2013).

La medida de las muestras para la determinación del índice alfa total, mediante el método de coprecipitación, se realiza generalmente con contadores proporcionales o con detectores de centelleo sólido de sulfuro de zinc. El procedimiento que se describe a continuación ha surgido como resultado de los estudios realizados en el acuerdo específico de colaboración entre la Universidad de Extremadura y el Consejo de Seguridad Nuclear bajo el título *Estudio de la problemática existente en la determinación del Índice de actividad alfa total en agua potables. Propuesta de procedimientos*, en el que ha participado el Instituto de Técnicas Energéticas de la Universidad Politécnica de Cataluña optimizando el método de coprecipitación (Publicación unitaria del CSN INT-04-30; Montaña M., 2013).

2. Objetivo

Detallar el procedimiento a seguir para determinar el índice de actividad alfa total en muestras de agua (aguas destinadas al consumo humano, aguas continentales y aguas marinas) mediante el método de coprecipitación, para obtener un resultado que sea representativo del contenido de los emisores alfa presentes.

3. Campo de aplicación

El método que se presenta a continuación permite determinar el índice de actividad alfa total en muestras de agua. El método de coprecipitación puede utilizarse tanto en muestras de bajo contenido salino (aguas destinadas al consumo humano o aguas superficiales) como también en muestras de alto contenido salino (aguas subterráneas y marinas).

Este procedimiento es aplicable a emisores alfa en el rango energético 4,1 y 5,5 MeV, que incluye a los principales emisores alfa naturales y artificiales que poseen una mayor probabilidad de estar presentes en muestras de agua potable.

El método de coprecipitación permite determinar el polonio-210 (que se encuentra en equilibrio radiactivo con el plomo-210), ya que las condiciones del procedimiento evitan la volatilización de este radionucleido.

La actividad mínima detectable (AMD) del método para un volumen de 0,5 l y un tiempo de recuento de 1.400 minutos es del orden de 0,003 Bq/l, para las muestras medidas en detectores de centelleo sólido de sulfuro de cinc y en contadores proporcionales de flujo de gas.

Esta metodología también permite estimar la presencia de radio-226 en la muestra si se realiza la medida de la misma a los 2 y 10 días después de la preparación.

Comparado con el método de evaporación (o desecación) (Publicación unitaria del CSN INT-04-34, 2013), la presencia en las aguas de un elevado contenido en sólidos disueltos no es una interferencia en la metodología de coprecipitación, ya que no se genera una cantidad de residuo elevada. Por el mismo motivo, en el método de coprecipitación, puede analizarse en tales supuestos una mayor cantidad de muestra, lo que proporciona una mayor sensibilidad del método (disminución de la AMD).

Se ha valorado la precisión (repetibilidad: expresada como desviación estándar relativa) del método mediante la determinación del índice alfa total realizada por un laboratorio en muestras de aguas sintéticas y naturales (Montaña *et al.*, 2013) de diferente composición química y radiológica. De acuerdo con los valores obtenidos, la precisión del método es del 11 %.

Por otra parte, se ha realizado una valoración de los resultados obtenidos en dos muestras de agua subterránea muy salinas, con actividad alfa total elevada (actividad superior a 1 Bq/l), entre tres laboratorios (reproducibilidad) y se ha obtenido una precisión del 13 %. Teniendo en cuenta que uno de los laboratorios no presentaba experiencia previa en la realización de este método, los resultados de precisión son muy satisfactorios.

En cuanto a la exactitud del método, si consideramos las ocho aguas naturales con diferente contenido radiológico (Montaña y col., 2013), las desviaciones entre el índice de actividad alfa total y el valor real (suma de las actividades de los emisores alfa presentes) son en todos los casos inferiores al 20%, que es aproximadamente el intervalo de incertidumbre asociado a la determinación específica de los emisores alfa mediante espectrometría alfa (valor de referencia).

4. Definiciones

- *Blanco*: Muestra preparada, a partir de agua desionizada o destilada, utilizando el método descrito en este procedimiento. Se expresa en cuentas por minuto, cpm.

- *Curva de eficiencia*: Función que relaciona la eficiencia con el espesor másico de la muestra.
- *Eficiencia de recuento*: Fracción de partículas emitidas por una muestra que es detectada por un sistema de medida. Se expresa en tanto por uno.
- *Espesor másico (EM)*: Masa de precipitado obtenido por superficie ocupada en el filtro donde se realiza el recuento. Se expresa en $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.
- *Índice de actividad alfa total*: Actividad alfa de la muestra, sin filtrar, referida a la muestra de calibrado de mericio-241. Se expresa en Bq/l.
- *Índice de actividad alfa total en la fracción disuelta*: Actividad alfa debida únicamente a la fracción soluble de la muestra filtrada a través de un filtro de $0,45\ \mu\text{m}$ de tamaño de poro, referida a la muestra de calibrado de americio-241. Se expresa en Bq/l.
- *Índice de actividad alfa total en la fracción no disuelta*: Actividad alfa total debida únicamente a la fracción insoluble de la muestra retenida en un filtro de $0,45\ \mu\text{m}$ de tamaño de poro, referida a la muestra de calibrado de americio-241. Se expresa en Bq/l.
- *Coprecipitación*: Impurificación de un precipitado por sustancias que normalmente son solubles en las condiciones en las que se ha formado. Puede tener diferentes orígenes: adsorción, oclusión o formación de un compuesto químico o cristales mixtos entre el precipitado y la impureza.
- *Portador*: Disolución de elementos estables que se adicionan al iniciar el proceso de análisis para coprecipitar elementos minoritarios presentes en la muestra.

5. Procedimiento

5.1. Fundamento

La muestra de agua se lleva a ebullición en un medio ácido para eliminar los carbonatos y el radón presentes en la misma. Posteriormente, mediante la adición de portador de bario y el portador de hierro, se precipitan el sulfato de bario y el hidróxido de hierro, de forma que los isótopos del radio, el polonio-210 y los transuránidos quedan coprecipitados. Finalmente, se filtra el precipitado formado y se mide la radiación alfa en un contador proporcional de flujo continuo de gas o en un detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc. La duración aproximada del procedimiento es de 4 horas.

5.2. Interferencias

1. Una de las interferencias se produce si se realiza la medida antes de que hayan transcurrido dos días después de finalizar la preparación. Si se lleva a cabo la medida después de dos días desde la preparación, se permite que decaigan los descendientes del radón retenidos en el residuo durante la filtración y, por lo tanto, que no interfieran en la medida de la muestra.

2. Puede producirse una pérdida de precipitado, que se queda adherido en la parte esmerilada del embudo durante la filtración, si no se deja pasar aire a través del precipitado durante el tiempo suficiente.
3. Las diferencias energéticas (americio-241: 5,4 MeV; torio-230: 4,68 MeV y uranio natural: 4,45 MeV) entre los posibles isótopos emisores alfa utilizados en la calibración hacen que se pueda subestimar o sobrevalorar la suma de las actividades de todos los emisores alfa presentes en la muestra analizada.
4. En presencia de radio-226, y en función del momento en el que se realiza la medida, se puede sobrestimar el resultado del índice alfa total.
5. La presencia de emisores alfa de periodo de semidesintegración corto, como el radio-224 y el polonio-210 pueden subestimar el resultado del índice de actividad alfa total, si la determinación se realiza transcurridos unos días después de la recogida de la muestra.

5.3. Reactivos, materiales y equipos

Reactivos

- a) Hidróxido de amonio 6 M. Se toman 400 ml de NH_4OH concentrado y se llevan a 1 l con agua desionizada o destilada.
- b) Ácido nítrico concentrado, 65-69%.
- c) Ácido sulfúrico 1 M. Se toman 55 ml de H_2SO_4 98% y se llevan a 1 l con agua desionizada o destilada.
- d) Portador de hierro (5 mg·ml⁻¹). Se pesan 12,1 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se disuelven en agua desionizada o destilada que contenga 2 ml de ácido nítrico concentrado y se diluyen a 0,5 l (también puede usarse la sal de nitrato).
- e) Portador de bario (5 mg·ml⁻¹). Se pesan 4,4 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se disuelven en agua desionizada o destilada y se diluyen a 0,5 l (también puede usarse la sal de nitrato).
- f) Púrpura de bromocresol 0,1%. Se disuelven 100 mg del indicador en 100 ml de agua desionizada o destilada.;
- g) Agua desionizada o destilada.
- h) Disolución de patrón de americio-241 con concentración de actividad certificada.

Materiales

- a) Sistema de evaporación, que puede ser:

- placa calefactora con agitación y temperatura regulable,
- baño de arena con temperatura regulable.
- b) Sistema de secado del precipitado:
 - estufa.
- c) Planchetas de acero inoxidable de cualquier tipo (estriadas o lisas).
- d) Desecador con silica gel.
- e) Sistema de filtración a vacío (ver ilustración de la figura 1).
- f) Filtros de membrana de 0,45 mm de tamaño de poro (se recomienda utilizar filtros de nitrato de celulosa, debido a que tienen un fondo alfa bajo).
- g) Soporte anular de acero inoxidable y bajo fondo radiactivo (ver ilustración en la figura 2).
- h) Material de uso corriente en el laboratorio.
- i) Discos de ZnS de un tamaño que se ajuste al diámetro interior de la plancheta.



Figura 1. Sistema de filtración al vacío.



Figura 2. Soporte anular, filtro y plancheta.

Equipos

- a) Balanza analítica.
- b) Contador proporcional de flujo continuo de gas de bajo fondo.
- c) Detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc.
- d) pHmetro.

5.4. Preparación de las muestras de calibración

Para realizar la curva de calibración en eficiencias en función de la cantidad de residuo, se parte de 0,5 l de agua desionizada o destilada a la que se añade una cantidad de patrón (americio-241) con una concentración de actividad conocida y se realiza el método descrito en el apartado 5.7. Se aumentan las cantidades de los portadores de bario y de hierro por igual, con el fin de conseguir un intervalo de pesos de precipitado entre 18 y 35 mg; el residuo obtenido será de 18 mg con 1 ml de cada portador.

5.5. Preparación de los blancos

Se realiza el método descrito en el apartado 5.7 utilizando 0,5 l de agua desionizada o destilada.

Nota 1: Ha de tenerse en cuenta la variación de las cpm alfa durante los dos primeros días posteriores a la preparación de la muestra. Estas pueden interferir en el valor final de la muestra al restar las cuentas del blanco. Se deben utilizar las cpm de los blancos a partir de los dos días.

5.6. Pretratamiento de las muestras de agua

Se recomienda no filtrar, en el caso de que se determine el índice de actividad alfa total, en aguas de consumo. Por otra parte, se puede determinar el índice de actividad alfa total en las fracciones soluble e insoluble, indicando en el resultado de qué fracción se trata. Cuando se quiera medir la actividad alfa total de una muestra en la fracción disuelta, se filtra a través de un filtro de membrana de 0,45 μm de tamaño de poro. Si se quiere medir la actividad alfa total en la fracción no disuelta, se medirá el filtro, previamente tarado, en un contador proporcional de flujo de gas o en un detector de centelleo sólido de sulfuro de cinc.

Respecto a la toma de muestra, se deberá minimizar el tiempo transcurrido entre la recogida y la preparación. Se deberá realizar el análisis lo más rápidamente posible, para minimizar el decaimiento de los isótopos radio-224 y polonio-210.

Para preservar la muestra entre la recogida y la preparación, se recomienda acidificar la muestra con ácido nítrico concentrado (1ml HNO_3 conc./l de muestra).

5.7. Preparación de las muestras

1. Preparación de la plancheta: se seca el conjunto formado por la plancheta, el filtro de 0,45 μm de tamaño de poro y un soporte anular en una estufa a 105 °C durante una hora. Después se mantiene en un desecador durante 15 minutos y se anota su peso P_1 .

Nota 2: La preparación de la plancheta se puede realizar durante la preparación de la muestra.

2. Se toma 0,5 l de muestra pretratada con una probeta y se transfiere a un vaso de precipitados de 0,5 l.

Nota 3: En el caso de no disponer de suficiente muestra se diluirá hasta el volumen de 0,5 l.

Nota 4: Si es necesario trabajar con un mayor volumen de agua se concentrará hasta un volumen de 0,5 l.

Nota 5: Si al realizar el procedimiento con 0,5 l se obtuviera una cantidad de precipitado superior al valor máximo de la curva de autoabsorción, se partirá de un volumen inferior de muestra y se diluirá a 0,5 l.

3. Se ajusta el pH de la muestra a $7,0 \pm 0,5$ con HNO_3 o NH_4OH diluidos.

Nota 6: En el ajuste del pH se puede utilizar el indicador púrpura de bromocresol al 0,1% (viraje completo de amarillo a violeta) o bien utilizar un pHmetro.

4. Se coloca la muestra sobre una placa calefactora con agitación, se añaden 20 ml de H_2SO_4 1 M y se calienta hasta ebullición; se mantiene la ebullición suave durante un mínimo de 5 minutos.
5. Se baja la potencia de la placa calefactora hasta alcanzar una temperatura aproximada de $45 \pm 10^\circ\text{C}$ y se mantiene durante las etapas posteriores.
6. Se añade (con pipeta) 1 ml de portador de bario de $5 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$.
7. Se deja la muestra en agitación durante 30 minutos, manteniendo la temperatura aproximadamente a 50°C .
8. Se añade (con pipeta) 1 ml de portador de hierro ($5 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) y aproximadamente 1 ml de indicador púrpura de bromocresol al 0,1%. Se para la calefacción y se mantiene la agitación.

Nota 7: En caso de haberse añadido el indicador en el paso 3 no es necesario añadirlo en este momento.

Nota 8: Según estudios de diversos autores, la temperatura de precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es importante. Se recomienda que sea de $45 \pm 10^\circ\text{C}$ (Publicación unitaria del CSN INT-04-30, 2014).

9. Se añade NH_4OH 6 M gota a gota hasta que el indicador púrpura de bromocresol vire completamente de color amarillo a violeta. El control del pH puede realizarse con un pHmetro, ajustando a un rango de pH de $7,5 \pm 0,5$.

Nota 9: En las aguas naturales estudiadas, el viraje a violeta del púrpura de bromocresol se produce en el rango de $\text{pH} = 7,1-7,4$ (Publicación unitaria del CSN INT-04-30, 2014).

10. Se mantiene la agitación durante 30 minutos.
11. Se para la agitación y se deja que se deposite el precipitado durante aproximadamente 15 minutos enfriándolo en un baño de agua fría (aproximadamente a 0°C).
12. Se identifica la plancheta previamente tarada P_1 (ver punto 1 del procedimiento), anotando la referencia de la muestra.
13. Se filtra la muestra a través del filtro con el sistema de filtración al vacío de la figura 1. Se lavan las paredes del vaso de precipitados y del embudo, con la mínima cantidad posible de agua desionizada o destilada (25-50 ml).

Nota 10: Mantener el embudo lo mas horizontal posible para repartir mejor el precipitado por toda la superficie del filtro.

14. Una vez filtrada la muestra, se deja pasar aire durante 10 minutos.

Nota 11: Se deja pasar aire durante 10 minutos para minimizar la pérdida de precipitado que puede quedar adherido en el esmerilado del embudo, debido a la presencia de agua en el precipitado, y evitar pérdidas por desprendimiento durante el posterior secado (Publicación unitaria del CSN INT-04-30, 2014).

Nota 12: Se debe tener especial cuidado con el embudo del equipo de filtración. Asegurarse de que el diámetro del equipo de filtración es siempre el mismo, e idéntico al de preparación de las muestras patrón.

15. Se retira el filtro del equipo de filtración y se coloca sobre la plancheta de acero identificada en el paso 12.
16. Se coloca el soporte anular sobre el filtro que está en la plancheta para impedir que se deforme durante la etapa de secado.
17. Se seca el conjunto formado por el filtro con el precipitado y el soporte anular en una estufa hasta peso constante (1 hora).

Nota 13: El secado debe realizarse a una temperatura no superior a 105 °C. Se recomienda utilizar una estufa a una temperatura de secado de 105 °C durante una hora (o el tiempo necesario hasta alcanzar peso constante). No se recomienda utilizar una lámpara de infrarrojos, ya que en tal caso se puede desconocer la temperatura a la que se realiza el secado y se podría producir una degradación del filtro o pérdida de polonio-210.

18. Se mantiene la plancheta en un desecador con sílica gel hasta que adquiere temperatura ambiente (aproximadamente 15 minutos).
19. A continuación, se pesa el conjunto de la plancheta con el filtro y el soporte anular, se anota el peso (P_2) y se mantiene en el desecador hasta que se proceda a la medida.
20. Se miden las muestras transcurrido un mínimo de dos días después de finalizar la preparación. Se introduce la plancheta en el portaplanquetas del contador proporcional de flujo de gas o en el de centelleo sólido de sulfuro de cinc (en el caso de medirse en el ZnS, añadir un disco de ZnS). Para alcanzar la AMD indicada en el apartado 3, se recomienda un tiempo de recuento de 1.400 minutos. Con el fin de detectar la presencia de recuentos espurios o anómalos, se pueden realizar dos o más ciclos de medida (por ejemplo dos ciclos de 700 minutos).

Nota 14: Para la determinación del índice alfa total se recomienda realizar la medida a los dos días tras la preparación y antes de haber transcurrido cinco días, para minimizar la influencia del crecimiento del radio (Montaña *et al.*, 2013).

Nota 15: Si se supera el valor paramétrico del índice alfa total (Real Decreto 140/2003), se recomienda realizar dos medidas (2 y 10 días) para valorar la presencia de radio-226 (Publicación unitaria del CSN INT-04-30, 2014).

En el anexo 1 se presenta una hoja de preparación para facilitar el seguimiento del método. Se trata de una hoja indicativa y no sustituye al procedimiento, donde sí se presentan los pasos detallados a seguir.

6. Recuento de las muestras, muestras de calibración y blancos

Se introduce el conjunto de la plancheta, con el filtro y el soporte anular correspondiente en el portaplanchetas del contador proporcional de flujo de gas o en del centelleo sólido de sulfuro de cinc (en el caso de medirse con detectores de centelleo sólido (ZnS), quitar el soporte anular y añadir un disco de ZnS) y se mide el tiempo necesario para obtener una estadística adecuada.

7. Estabilidad de las muestras, patrones y blancos

El peso del residuo obtenido por coprecipitación (blancos, muestras y patrones) es estable con el tiempo y no es necesario secarlos antes de la medida, aunque se aconseja mantenerlos en desecador para su conservación.

La actividad detectada en el blanco (cpm) se estabiliza transcurridos dos días desde su preparación. Por lo tanto, para realizar medidas antes de ese momento se deberá tener muy bien caracterizada la evolución del blanco durante ese periodo. En los equipos con valores de fondo superiores a 0,05 cpm (detector proporcional) es posible que no se observe este aumento de recuento en el blanco durante los dos primeros días.

En el caso de los patrones, se ha comprobado la estabilidad de la eficiencia transcurridos 300 días desde la preparación (sin secado previo antes de cada medida y almacenados en desecador).

8. Cálculos y expresión de los resultados

a) Cálculo y obtención de la curva en eficiencias en función de la cantidad de residuo

La eficiencia de recuento se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E_i = \frac{cpm_{alfa} - cpm_{b_{alfa}}}{dpm_{patrón}}$$

donde,

E_i es la eficiencia de recuento de cada una de las muestras de calibración preparadas para diferentes cantidades de residuo, según el apartado 5.4 de este procedimiento, en tanto por uno;

cpm_{alfa} es la tasa de recuento alfa de la muestra de calibración preparada, en cpm;

$cpmb_{alfa}$ es la tasa de recuento alfa del blanco, en cpm;

$dpm_{patrón}$ son las desintegraciones por minuto de la muestra de calibración preparada, en dpm.

Una vez obtenidas las diferentes eficiencias (E_i), se representan frente a las cantidades de residuo (mg) correspondientes y se ajustan los puntos experimentales a una función polinómica de grado dos o semejante (Montaña *et al.* 2012).

b) Cálculo del índice de actividad alfa total

El índice de actividad alfa total se calcula mediante la siguiente expresión:

$$A = \frac{cpm_{alfa} - cpmb_{alfa}}{60 \cdot E_i \cdot V}$$

donde,

A es el índice de actividad alfa total de la muestra, en Bq·m⁻³;

cpm_{alfa} es la tasa de recuento alfa de la muestra, en cpm;

$cpmb_{alfa}$ es la tasa de recuento alfa del blanco, en cpm;

E_i es la eficiencia correspondiente al residuo (en mg) de la muestra, en tanto por uno;

V es el volumen de muestra, en m³.

c) Cálculo de la incertidumbre de recuento

La incertidumbre que se calcula en este apartado corresponde únicamente a la incertidumbre asociada al recuento de la muestra.

La incertidumbre de recuento en la determinación del índice de actividad alfa total (para k=1) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$u(N) = \sqrt{\frac{cpm_{alfa}}{t(m)} + \frac{cpmb_{alfa}}{t(b)}}$$

donde,

$u(N)$ es la incertidumbre de recuento en la determinación del índice de actividad alfa total, en cpm;

cpm_{α} es la tasa de recuento alfa de la muestra, en cpm;

$cpmb_{\alpha}$ es la tasa de recuento alfa del blanco, en cpm;

$t(m)$ es el tiempo de medida de la muestra, en minutos;

$t(b)$ es el tiempo de medida del blanco, en minutos.

d) Cálculo de la actividad mínima detectable

La actividad mínima detectable del índice de actividad alfa total, para un nivel de confianza del 95 % ($k=2$), se calcula mediante la siguiente expresión según (ISO 11929-1):

$$AMD = \frac{3,29 \cdot \sqrt{\frac{cpmb_{\alpha}}{t(m)} + \frac{cpmb_{\alpha}}{t(b)}} + 2,71 \cdot \left(\frac{1}{t(m)} + \frac{1}{t(b)} \right)}{60 \cdot E_i \cdot V}$$

donde,

AMD es la actividad mínima detectable, en $Bq \cdot m^{-3}$;

$cpmb_{\alpha}$ es la tasa de recuento alfa del blanco, en cpm;

$t(b)$ es el tiempo de medida del blanco, en minutos;

$t(m)$ es el tiempo de medida de la muestra, en minutos;

E_i es la eficiencia correspondiente al residuo (en mg) de la muestra, en tanto por uno;

V es el volumen de muestra, en m^3 .

e) Expresión de los resultados del índice de actividad alfa total

Los resultados se expresan de la siguiente manera:

a) Actividad mayor o igual que la AMD

$A \pm U$ (indicando el valor de k para el nivel de confianza utilizado)

donde,

A es el índice de actividad alfa total de la muestra, en $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$

U es la incertidumbre expandida, en $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$, que viene dada por la siguiente expresión:

$$U = k \cdot u_c$$

donde,

k es el factor de cobertura;

u_c es la incertidumbre combinada de la totalidad del proceso de análisis, se calcula a partir de las distintas contribuciones mediante la expresión:

$$\frac{u_c}{A} = \sqrt{\left(\frac{u_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{u_E}{E}\right)^2 + \left(\frac{u_N}{N}\right)^2 + (u_{\text{precisión}})^2}$$

donde:

$u(V)$ es la incertidumbre asociada al volumen de muestra analizada;

$u(E)$ es la incertidumbre asociada a la eficiencia alfa total;

$u(N)$ es la incertidumbre de recuento. Esta incertidumbre se calcula mediante la expresión indicada en el apartado c;

$u(\text{precisión})$ es la incertidumbre asociada a la repetibilidad o reproducibilidad del ensayo;

V es el volumen de muestra, en m^3 ;

E_i es la eficiencia correspondiente al residuo (en mg) de la muestra, en tanto por uno;

N es la tasa de recuento alfa neta de la muestra en cpm. Se calcula sustrayendo a la tasa de recuento alfa de la muestra (cpm_{alfa}) la tasa de recuento alfa del blanco ($\text{cpmb}_{\text{alfa}}$).

b) Actividad menor que la AMD

El resultado se expresa como $< \text{AMD}$, especificándose el valor numérico de la AMD obtenida.

9. Control de la calidad

Con el fin de asegurar la calidad de los resultados obtenidos, es necesario tener implementado un sistema de calidad que implique la realización de controles, tanto a nivel de instrumento como a nivel de método.

Control interno de la calidad

Para controlar el equipo de medida es habitual, en un contador de centelleo sólido y en un contador proporcional, evaluar el *fondo* y la *eficiencia* para uno o más radionucleidos.

Además, es necesario implantar un control del método que debe incluir controles de *blancos*, así como el análisis periódico de una *muestra control*, para asegurar que no se modifican las condiciones en las que se realiza la medida.

Control externo de la calidad

Es recomendable la participación periódica en ejercicios de intercomparación entre laboratorios o, si eso no fuera posible, analizar muestras cruzadas de forma periódica para asegurar que los resultados obtenidos son comparables a los obtenidos por otros laboratorios.

10. Referencias

- APHA. 1998. *Standard Methods for the examination of water and wastewater, Coprecipitation method for gross alpha radioactivity in drinking water*, 20 edition, Method: SM 7110 C.
- CSN (Consejo de Seguridad Nuclear), Colección Informes Técnicos 11.2005, Serie Vigilancia Radiológica Ambiental. 2005. Llauredó M., Vallés I., Abelairas A., Alonso A., Díaz M.F., García R, de Lucas M.J., Suárez J.A., *Procedimientos para la determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua. Métodos de coprecipitación y evaporación*.
- CSN (Consejo de Seguridad Nuclear) 2014. Publicación unitaria INT-04.30 *Estudio de la problemática existente en la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables*.
- EPA (Environmental Protection Agency) 520/5-84-006. 1984. "Radiochemical determination of gross alpha activity in drinking water by coprecipitation, Method 00-02", In: *Radiochemistry Procedures Manual, Eastern Environmental, Radiation Facility, Environmental Protection Agency*. Modified in August 1987.
- Goldin, A. S., 1961. "Determination of Dissolved Radium". *Analytical Chemistry*, 33, 406-409.
- ISO 11929-1. *Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements. Part 1: Fundamentals and application to counting measurements without the influence of sample pretreatment*.
- Lozano J.C., Fernández F., Gómez J.M.G. 1997. "Preparation of alpha-spectrometric sources by coprecipitation with $\text{Fe}(\text{OH})_3$: application to actinides". *Applied Radiation Isotopes*. 48; 3; 383-389.

- Montaña M., Camacho A., Serrano I., Vallés I., 2012 “Experimental analysis of the mass efficiency curve for gross alpha activity and morphological study of the residue obtained by the co-precipitation method”. *Appl. Radiat. Isotopes* 70, 1541-1548.
- Montaña M., Fons J., Corbacho J.A., Camacho A., Zapata-García D., Guillén J., Serrano I., Tent J., Baeza A., Llauredó M., Vallés I. 2013. “A comparative experimental study of gross alpha methods in natural waters”. *Journal of Environmental Radioactivity*, 118, 1-8.
- Montaña M. 2013. *Optimization of alpha emitter's determination in water. Behavior of radionuclides in water treatment plants* Doctoral thesis, Universitat Politècnica de Catalunya.
- Real Decreto 140/2003 de 7 de febrero, 2003. *Criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*. BOE, Boletín Oficial del Estado 45, 7228-7245. Madrid, España.
- Suárez-Navarro J.A., Pujol L., de Pablo M.A. 2002. “Rapid determination of gross alpha-activity in sea water by coprecipitation”, *Journal Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 253, 47-52.

11. Anexo

Preparación radioquímica alfa total en aguas por coprecipitación

Referencia del ensayo:

Fecha de recogida:

Fecha de inicio/preparación:

Volumen de la muestra (0,5 l):

Precipitación de los sulfatos

- Ajustar pH a $7,0 \pm 0,5$
- Añadir 20 ml de H_2SO_4 1 M
- Calentar a ebullición (5 minutos) agitación
- Bajar la temperatura aproximadamente a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Añadir 1 ml de portador de bario de $5\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$
- Agitar 30 minutos a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente
- Añadir 1ml de portador de hierro ($5\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) y 1ml de púrpura bromocresol
- Añadir NH_4OH 6 M hasta viraje completo a violeta (gota a gota)
- Parar la calefacción y agitar 30 minutos
- Enfriar en un baño de hielo

Realizado

Filtración de los sulfatos

- Identificar la plancheta
- Pesar plancheta+ filtro+ soporte anular (anotar peso P_1 , en g)
- Filtrar a través del filtro y lavar con 25-50 ml de agua

Cálculo del residuo

- Colocar el filtro sobre la plancheta y ajustar con el soporte anular
- Secar el conjunto a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 1 hora
- Mantener en el desecador 15 minutos
- Pesar el conjunto (anotar peso P_2 , en g)
- (Anotar peso del residuo P_2-P_1 , en g)

Medida de la muestra

- Colocar el conjunto en una caja petri y anotar los datos
- Dejar en la antesala bajo fondo, medir después de 2 días

Fecha y hora final de la preparación:

Personal técnico que realiza el ensayo:

Identificación de la balanza y precisión de la misma:

Revisión, fecha:

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 y 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.). Anulado por los procedimientos 1.16, 1.17 y 1.18.
- 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 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.)
- 1.14. *Procedimiento de toma de muestras de vapor de agua para la determinación de tritio.*
CSN, 2009 (36 págs.)
- 1.15. *Procedimiento para el muestreo, recepción y conservación de muestras de agua para la determinación de la radiactividad ambiental.*
CSN, 2009 (34 págs.)
- 1.16. *Procedimiento para la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables mediante la metodología de desecación y medida en detectores de ZnS(Ag) o en contador proporcional.*
CSN, 2014 (28 págs.) Este procedimiento anula el 1.9.
- 1.17. *Procedimiento para la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables mediante el método de coprecipitación y medida en detectores de centelleo de ZnS o en contador proporcional.*
CSN, 2014 (26 págs.) Este procedimiento anula el 1.9.
- 1.18. *Procedimiento para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total en aguas potables mediante el método de concentración y detección por centelleo líquido.*
CSN, 2014 (32 págs.) Este procedimiento anula el 1.9.

Procedimiento para la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables mediante el método de coprecipitación y medida en detectores de ZnS o en contador proporcional

Colección Informes Técnicos 11. 2014
Serie Vigilancia Radiológica Ambiental
Procedimiento 1.17