

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



Colección
Informes Técnicos 11.2014
Serie
Vigilancia Radiológica
Ambiental
Procedimiento 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

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

Autores: Jordi Fons Castells
Daniel Zapata García
Joana Tent Petrus
Montserrat Llauradó Tarragó
Laboratorio de Radiología Ambiental,
Universidad de Barcelona

Agustina Sterling Carmona, supervisión
Consejo de Seguridad Nuclear

Colección
Informes Técnicos 11. 2014
Serie Vigilancia Radiológica Ambiental



Colección Informes Técnicos

Referencia: INT-04.07

Los autores agradecen al Consejo de Seguridad Nuclear la ayuda recibida a través del proyecto *Estudio de la problemática existente en la determinación del índice de actividad alfa total en aguas 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	6
4. Definiciones	7
5. Procedimiento	7
5.1. <i>Fundamento</i>	7
5.2. <i>Interferencias</i>	8
5.3. <i>Reactivos, materiales y equipos</i>	9
5.4. <i>Preparación de las muestras de calibrado para la optimización del PDI</i>	10
5.5. <i>Preparación de los blancos</i>	10
5.6. <i>Pretratamiento de las muestras de agua</i>	10
5.7. <i>Preparación de la muestra</i>	10
6. Recuento de las muestras de calibración y blancos	12
6.1. <i>Recuento de las muestras de calibrado para la determinación del parámetro discriminador de impulsos (PDI) óptimo</i>	12
6.2. <i>Recuento de la muestra y de los blancos</i>	12
7. Estabilidad de las muestras, patrones y blancos	13
8. Cálculos y expresión de los resultados	13
8.1. <i>Cálculo de interferencias. Establecimiento del PDI óptimo</i>	14
8.2. <i>Cálculo de la eficiencia de recuento</i>	15
8.3. <i>Cálculo del índice de actividad alfa total y beta total</i>	15
8.4. <i>Cálculo de la incertidumbre de recuento</i>	17
8.5. <i>Cálculo de la actividad mínima detectable (AMD)</i>	18
8.6. <i>Expresión de los resultados del índice de actividad alfa total y beta total</i>	19
9. Control de la calidad	20
10. Referencias	21
11. Anexo	23

1. Introducción

El índice de actividad alfa total aporta información del contenido de radionucleidos emisores alfa, no volátiles en las condiciones de trabajo. Mientras que el índice de actividad beta total aporta información del contenido de emisores beta, exceptuando el tritio.

El uso del centelleo líquido como alternativa para la medida del contenido alfa total y beta total en aguas empezó a considerarse a finales de los años 80, cuando aparecieron los primeros equipos con sistemas de discriminación de impulsos (PDI), capaces de distinguir entre impulsos alfa y beta. Estos sistemas permiten la determinación simultánea de emisores alfa y beta. Este hecho, unido a las elevadas eficiencias de detección propias de la técnica, así como a la posibilidad de preparar una única muestra mediante un procedimiento muy sencillo, impulsó el uso del centelleo líquido como alternativa a la medida con detectores de ZnS y contadores proporcionales.

En los últimos años se han publicado diversos estudios sobre la determinación de la actividad alfa/beta total en aguas mediante centelleo líquido. El presente procedimiento se basa en la adaptación de algunos de ellos [Sánchez-Cabeza y col., 1995; Suárez-Navarro y col. 2002; Rusconi y col., 2004; Salonen, 2006], junto con las recomendaciones de [ISO/CD 11704] y con las mejoras propuestas a partir del trabajo experimental recogido en el informe del proyecto del CSN que lleva por título *Estudio de la problemática existente en la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables* [INT-04-30].

2. Objetivo

Describir el método para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total en muestras de agua (aguas destinadas al consumo humano, aguas continentales y aguas marinas) mediante el método de concentración y detección por centelleo líquido.

3. Campo de aplicación

El método que se presenta a continuación permite determinar el índice de actividad alfa total y beta total en muestras de agua. Además, puede aplicarse tanto para muestras de bajo contenido salino (aguas destinadas al consumo humano o aguas superficiales), como a muestras de alto contenido salino (aguas subterráneas y aguas marinas). En el caso de aguas con alto contenido salino la etapa de concentración de la muestra es diferente.

Para muestras de bajo contenido salino, la Actividad Mínima Detectable (AMD) del método, para un tiempo de recuento de 400 minutos (un único ciclo) y un volumen de 100 ml, es de 0,03 Bq/l para el índice alfa total y de 0,10 Bq/l para el índice beta total, en un contador de centelleo líquido de bajo fondo. Para muestras con alto contenido salino, la AMD es de 0,3 Bq/l y de 1,10 Bq/l para el índice de actividad alfa total y el índice de actividad beta total, respectivamente.

La precisión del método es del 10 % (% DSR) y la exactitud del 8 % (% error) para actividades de 0,1 Bq/l y muestras de bajo contenido salino.

Los valores de exactitud en la determinación de emisores beta no se ven significativamente afectados por la presencia de emisores alfa, y se obtienen valores de error (exactitud) inferiores al 15 %, y valores de precisión inferiores al 5 %, que resultan adecuados para este tipo de ensayos.

En cuanto a la determinación alfa total, un incremento de la concentración de emisores beta produce un aumento del error (exactitud) en la determinación del índice de actividad alfa total. Este efecto es especialmente acusado cuando los emisores alfa se hallan en una concentración cercana a la AMD, y se pueden llegar a obtener valores de error muy superiores al 100 % para concentraciones de emisores beta del orden de 100 veces la AMD. El efecto de la concentración de emisores beta sobre el valor de alfa total se mantiene a todos los niveles de concentración, aunque cuando el nivel alfa se encuentra entre 10 y 100 veces superior al AMD, los valores de error se mantienen por debajo del 30 %. Estos valores de error resultan adecuados para este tipo de determinaciones.

4. Definiciones

- *Blanco*: Muestra preparada, a partir de agua desionizada, utilizando el método descrito en este procedimiento. Su actividad se expresa en Bq/l.
- *Parámetro discriminador de impulsos (PDI)*: Parámetro instrumental que permite diferenciar los impulsos alfa de los impulsos beta. Este parámetro es susceptible de ser modificado y debe ajustarse a partir de una calibración para que la discriminación sea óptima.
- *Eficiencia de recuento*: Fracción de partículas emitidas por una muestra que es detectada por un sistema de medida. Se expresa en tanto por uno.
- *Interferencia alfa*: Porcentaje de impulsos alfa detectados como beta.
- *Interferencia beta*: Porcentaje de impulsos beta detectados como alfa.
- *Interferencia total*: Suma de la interferencia alfa más la interferencia beta para un determinado valor de PDI.

5. Procedimiento

5.1. Fundamento

La muestra de agua acidulada con ácido clorhídrico se concentra por evaporación y se eliminan el radón y sus descendientes de vida corta. Con la finalidad de realizar la medida en unas condiciones de extinción constante (*quenching*), el pH final y la relación cóctel de centelleo/muestra debe mantenerse constante. Se realiza la medida por centelleo líquido en unas condiciones y con un equipo que permitan la discriminación entre impulsos alfa y beta.

En el procedimiento que se describe a continuación, la toma de alícuotas y diluciones se llevan a cabo gravimétricamente (por pesada). Los valores de volumen son meramente orientativos. No obstante, es posible realizar el procedimiento por medida de los volúmenes implicados, si bien, en tal caso, se deberá tener en cuenta en el cálculo de la incertidumbre del método la incertidumbre del material volumétrico utilizado. La duración aproximada es de 1-2 horas.

5.2. Interferencias

Un parámetro a tener muy en cuenta en espectrometría de centelleo líquido es el fenómeno del *quenching*. Para evitar problemas relacionados con este fenómeno, hace falta que el medio (pH, ácido) en el que se prepara el vial de recuento sea el mismo para patrones, muestras y blancos. Para ello es preciso llevar a cabo la optimización de la relación cóctel/muestra.

Optimización de la relación cóctel de centelleo/muestra

Los cócteles de centelleo son mezclas complejas que permiten la detección y discriminación de impulsos. En estos reactivos comerciales el fabricante indica unas condiciones generales de medida que incluyen el medio que puede soportar el cóctel (tipos de ácidos y pH) así como cuál es la relación cóctel/muestra óptima para la medida. Este parámetro deberá ser optimizado en el momento de la puesta a punto del método.

Una de las mayores interferencias que se dan al determinar simultáneamente los índices de actividad alfa total y beta total es la de clasificar mal las cuentas alfa o beta. Para reducir esta interferencia, además de optimizar el parámetro discriminador de impulsos (PDI), es crucial tener bien definidas las ventanas de recuento.

Ventana de recuento

Se define como ventana de recuento a la zona del espectro que se integra para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total. De forma previa a cualquier medida se deberá establecer cuál es dicha zona de conteo, tanto para los impulsos alfa como para los impulsos beta.

La ventana alfa debe ser lo más estrecha posible, para evitar ruido de fondo o interferencias, pero hay que asegurar que recoja las señales de todos los emisores alfa susceptibles de estar presentes en las aguas que se van a medir. Para ello, se prepara un vial añadiendo una actividad del orden de 5 Bq de uranio-236 y 5 Bq de radio-226 en medio de ácido clorhídrico a pH $1,5 \pm 0,5$ y con la relación cóctel/muestra optimizada. Este vial se mide en el contador de centelleo líquido el tiempo necesario para obtener una buena estadística. Se define la ventana alfa tan estrecha como sea posible, pero que contenga el pico de uranio-236 (4,4 MeV) y el pico de polonio-214 (7,7 MeV).

La ventana beta abarca todos los canales del multicanal, exceptuando aquellos de energías inferiores en los que aparece la señal de tritio. Para ello, se prepara un vial con una actividad del orden de 10 Bq de tritio en ácido clorhídrico a pH $1,5 \pm 0,5$ y con la relación cóctel/muestra optimizada. Se mide en el contador de centelleo líquido el tiempo necesario para obtener una buena estadística.

Se establece la ventana beta tan amplia como sea posible, evitando que contenga más del 5 % de las cuentas de tritio.

En presencia de radio-226, y en función del momento en que se realiza la medida, se puede sobrestimar el resultado del índice alfa total, aunque este problema es menor en la detección por centelleo líquido que en otras técnicas, pues los equipos de centelleo líquido permiten obtener espectros en donde se puede evaluar la presencia de radio-226 mediante la identificación del pico más energético de uno de sus descendientes, polonio-214.

5.3. Reactivos, materiales y equipos

Reactivos

- a) Ácido clorhídrico concentrado, 37 %.
- b) Ácido nítrico concentrado, 67 %.
- c) Solución de ácido clorhídrico a pH 1,5.
- d) Agua desionizada o destilada.
- e) Solución de actividad certificada de uranio-236.
- f) Solución de concentración certificada de potasio.
- g) Solución de actividad certificada de ³H.
- h) Cóctel de centelleo específico para la discriminación alfa-beta.

Materiales

- a) Placa calefactora con agitación.
- b) Viales de centelleo líquido de bajo fondo de polietileno.
- c) Sistema de filtración a vacío.
- d) Filtros de celulosa de 0,45 µm de tamaño de poro.
- e) Material de uso corriente en el laboratorio.

Equipos

- a) Balanza analítica.
- b) Granatario.
- c) pH-metro.
- d) Contador de centelleo líquido con capacidad para discriminar impulsos alfa de beta.

5.4. Preparación de las muestras de calibrado para la optimización del parámetro discriminador de impulsos (PDI)

- 1) Se anota la pesada de un vial de centelleo vacío, se transfiere la cantidad optimizada en la puesta a punto del método (relación cóctel/muestra) de ácido clorhídrico a $\text{pH } 1,5 \pm 0,5$ y se anota de nuevo la pesada.
- 2) Se adicionan del orden de 10 Bq de una solución de actividad certificada de uranio-236 y se anota la pesada. Se aconseja adicionar dicha cantidad en un volumen pequeño (del orden de 100-200 μl).
- 3) Se adiciona la cantidad optimizada en la puesta a punto del método (relación cóctel/muestra) de cóctel de centelleo y se anota la pesada.
- 4) De forma análoga, se prepara un segundo vial con 2 Bq de potasio-40 en lugar del uranio-236.

5.5. Preparación de los blancos

Se aplica el método descrito en el apartado 5.7., utilizando 100 ml de agua desionizada o destilada.

5.6. Pretratamiento de la muestra

En caso de que se observe materia en suspensión en la muestra, esta debe filtrarse a través de un filtro de tamaño de poro de 0,45 μm , y se determinará el índice de actividad alfa total en la fracción soluble.

5.7. Preparación de la muestra

Agua continental no acidificada

- 1) Se tara un vaso de precipitados de 250 ml, (P_1).
- 2) Se pesa la cantidad de muestra (100 ml aproximadamente), (P_2).
- 3) Se acidifica la muestra con ácido clorhídrico hasta un pH de $2,5 \pm 0,5$.
- 4) Se evapora la muestra concentrándola diez veces (10 ml aproximadamente).
- 5) Se deja enfriar a temperatura ambiente.
- 6) Se anota el peso del concentrado, (P_3).
- 7) Se transfiere la cantidad optimizada en la puesta a punto del método (relación cóctel/muestra) de la muestra concentrada en un vial de centelleo líquido previamente identificado y tarado (P_4), y se anota el peso añadido, (P_5).

- 8) Se completa la preparación del vial añadiendo la cantidad optimizada en la puesta a punto del método (relación cóctel/muestra) del cóctel de centelleo y se anota el peso añadido, (P_6).
- 9) Se agita el vial enérgicamente y se comprueba que el cóctel de centelleo y la muestra se han mezclado y forman una sola fase translúcida.
- 10) Una vez preparado el vial, se limpia su parte exterior con un pañuelo de papel humedecido con etanol. A partir de este momento, el vial solo se sujetará por el tapón y se identificará debidamente.
- 11) Se realiza la medida.

Agua continental acidificada

- 1) Se tara un vaso de precipitados de 250 ml, (P_1).
- 2) Se pesa la cantidad de muestra (100 ml aproximadamente), (P_2).
- 3) Se evapora la muestra a sequedad.
- 4) Se deja enfriar a temperatura ambiente.
- 5) Se disuelve el residuo con 10 ml de ácido clorhídrico a $\text{pH} = 1,5 \pm 0,5$.
- 6) Se anota el peso, (P_3).
- 7) Se transfiere la cantidad optimizada en la puesta a punto del método (relación cóctel/muestra) de la muestra concentrada en un vial de centelleo líquido previamente identificado y tarado (P_4), y se anota el peso añadido, (P_5).
- 8) Se completa la preparación del vial añadiendo la cantidad optimizada en la puesta a punto del método (relación cóctel/muestra) del cóctel de centelleo y se anota el peso añadido, (P_6).
- 9) Se agita el vial enérgicamente y se comprueba que el cóctel de centelleo y la muestra se han mezclado y forman una sola fase translúcida.
- 10) Una vez preparado el vial, se limpia su parte exterior con un pañuelo de papel humedecido con etanol. A partir de este momento el vial solo se sujetará por el tapón y se identificará debidamente.
- 11) Se realiza la medida.

Agua marina

- 1) Se tara un vaso de precipitados de 250 ml, (P_1).
- 2) Se pesa la cantidad de muestra (30 ml aproximadamente), (P_2).

- 3) Se adiciona 1,5 ml de HNO_3 concentrado.
- 4) Se evapora la muestra a sequedad.
- 5) Se deja enfriar a temperatura ambiente.
- 6) Se disuelve el residuo con 30 ml de ácido clorhídrico a $\text{pH} = 1,5 \pm 0,5$.
- 7) Se anota el peso, (P_3).
- 8) Se transfiere la cantidad optimizada en la puesta a punto del método (relación cóctel/muestra) de la muestra concentrada en un vial de centelleo líquido previamente identificado y tarado (P_4), y se anota el peso añadido, (P_5).
- 9) Se completa la preparación del vial añadiendo la cantidad optimizada en la puesta a punto del método (relación cóctel/muestra) del cóctel de centelleo y se anota el peso añadido, (P_6).
- 10) Se agita el vial enérgicamente y se comprueba que el cóctel de centelleo y la muestra se han mezclado y forman una sola fase translúcida.
- 11) Una vez preparado el vial, se limpia su parte exterior con un pañuelo de papel humedecido con etanol. A partir de este momento el vial solo se sujetará por el tapón y se identificará debidamente.
- 12) Se realiza la medida.

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

6.1. Recuento de las muestras de calibrado para la determinación del parámetro discriminador de impulsos (PDI) óptimo

Los viales preparados, tal y como describe el apartado 5.4., se miden en el contador de centelleo líquido a distintos valores del PDI, durante el tiempo necesario para obtener una buena estadística. Con estas medidas se determina el valor de interferencia y el valor de PDI óptimo, aquel en el que la interferencia total sea mínima, tal como se indica en el apartado 8.1.

Las medidas pueden realizarse a partir de las dos horas de preparación del vial, que habrá permanecido durante ese tiempo en la oscuridad para eliminar posibles fenómenos de fotoluminiscencia (se recomienda guardar el vial recién preparado dentro del contador hasta su medida).

6.2. Recuento de la muestra y de los blancos

La medida puede realizarse a partir de las dos horas de preparación del vial, guardándose en el interior del equipo para evitar fenómenos de fotoluminiscencia (se recomienda guardar el vial recién preparado dentro del contador hasta su medida).

Se introduce el vial de centelleo en el contador y se mide el tiempo necesario para obtener una buena estadística. La medida se realizará en las condiciones de PDI optimizado y con las ventanas previamente definidas.

Para los valores de AMD, precisión y exactitud indicados en el apartado 3, el tiempo de medida ha sido de 400 minutos (un único ciclo).

6.2.1. Recuento de las muestras sin contenido de radio-226

Si las muestras no contienen radio-226, el tiempo transcurrido entre la preparación del vial y su medida no es un parámetro crítico y los valores de los índices de actividad se mantienen constantes a lo largo del tiempo. Se lleva a cabo la determinación de los índices de actividad según lo descrito en el apartado 8.3.

6.2.2. Recuento de las muestras con contenido de radio-226

Si las muestras contienen radio-226, el tiempo transcurrido entre la preparación del vial y su medida es un parámetro crítico y el valor del índice de actividad alfa total aumenta al aumentar dicho tiempo. El citado incremento en el contaje es debido a la desintegración del radio-226. Cuando el tiempo transcurrido entre la preparación del vial y la medida es superior a los 20 días, el índice de actividad alfa total se mantiene prácticamente constante con el tiempo, pero el valor es superior al que se obtiene al realizar la medida al cabo de dos horas tras preparar el vial.

Los equipos de centelleo con los que se puede llevar a cabo la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total permiten observar el espectro y con ello detectar la presencia o no de radio en la muestra. Si se detecta la presencia de radio es aconsejable realizar la medida a las dos horas de la preparación del vial.

Se lleva a cabo la determinación de los índices de actividad según lo descrito en el apartado 8.3.

7. Estabilidad de las muestras, patrones y blancos

Se ha comprobado que los viales preparados como se describe en el apartado anterior son estables químicamente, al menos hasta un mes después de su preparación.

8. Cálculos y expresión de los resultados

En el cálculo de los índices de actividad alfa total y beta total se consideran despreciables las interferencias inferiores al 5 %.

Las expresiones que se recogen en este apartado, son, a modo de ejemplo, algunas de las utilizadas por los laboratorios. Cada laboratorio podrá seleccionar la expresión que considere más adecuada para el cálculo del AMD, de la incertidumbre, etc.

Asimismo, en la expresión de la incertidumbre combinada se consideran las posibles fuentes de incertidumbre al aplicar el procedimiento descrito. Cada laboratorio deberá valorar, en la expresión que utilice, cuáles son las fuentes de incertidumbre que presentan una mayor contribución a la incertidumbre total y, por tanto, las fuentes de incertidumbre que se van a considerar en la expresión del resultado final.

8.1. Cálculo de interferencias. Establecimiento del PDI óptimo

Para establecer el PDI óptimo, se debe calcular la interferencia total para cada valor de PDI y ver para que valor la interferencia es mínima.

Se calcula para cada PDI el valor de interferencia alfa mediante la siguiente expresión:

$$t_{\alpha} = \frac{cpm_{\alpha \rightarrow \beta}}{cpm_{\alpha \rightarrow \alpha} + cpm_{\alpha \rightarrow \beta}}$$

donde,

$cpm_{\alpha \rightarrow \beta}$: son las cuentas producidas por impulsos alfa, detectadas como beta y contadas en la ventana beta;

$cpm_{\alpha \rightarrow \alpha}$: son las cuentas producidas por impulsos alfa, detectadas como alfa y contadas en la ventana alfa.

Análogamente se calculará la interferencia beta mediante la expresión:

$$t_{\beta} = \frac{cpm_{\beta \rightarrow \alpha}}{cpm_{\beta \rightarrow \alpha} + cpm_{\beta \rightarrow \beta}}$$

donde,

$cpm_{\beta \rightarrow \alpha}$: son las cuentas producidas por impulsos beta, detectadas como alfa y contadas en la ventana alfa;

$cpm_{\beta \rightarrow \beta}$: son las cuentas producidas por impulsos beta, detectadas como beta y contadas en la ventana beta.

La suma de ambas interferencias proporciona la interferencia total:

$$t_{Total} = t_{\alpha} + t_{\beta}$$

Se establece el valor del PDI óptimo como aquel en el que la interferencia total sea la mínima.

8.2. Cálculo de la eficiencia de recuento

La eficiencia de recuento para la actividad alfa se calcula mediante la siguiente expresión:

$$Eff_{\alpha} = \frac{cpm_{\alpha} - cpm_{blanco \alpha}}{dpm_{patrón}}$$

donde,

Eff_{α} : es la eficiencia de recuento alfa correspondiente a la muestra de calibración, en tanto por uno;

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

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

$dpm_{patrón}$: son las desintegraciones por minuto de la muestra de calibración de uranio-236, en dpm.

El cálculo de la eficiencia de recuento para la actividad beta se realiza con una expresión análoga a la anterior:

$$Eff_{\beta} = \frac{cpm_{\beta} - cpm_{blanco \beta}}{dpm_{patrón}}$$

donde,

Eff_{β} : es la eficiencia de recuento beta correspondiente a la muestra de calibración, en tanto por uno;

cpm_{β} : es la tasa de recuento beta de la muestra de calibración, en cpm;

$cpm_{blanco \beta}$: es la tasa de recuento beta del blanco, en cpm;

$dpm_{patrón}$: son las desintegraciones por minuto de la muestra de calibración de potasio-40, en dpm.

8.3. Cálculo del índice de actividad alfa total y beta total

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

$$A_{\alpha} = \frac{(cpm_{\alpha} - cpm_{blanco \alpha}) * m * 1000}{Eff_{\alpha} * m_v * m_i * 60}$$

donde,

A_α : es el índice de actividad alfa total, en Bq/kg;

cpm_α : es la tasa de recuento alfa de la muestra, en cpm;

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

Eff_α : es la eficiencia de recuento alfa correspondiente a la muestra de calibración, en tanto por uno;

m : es la masa de muestra concentrada (P_3 - P_1), en gramos;

m_v : es la masa de muestra concentrada introducida en el vial (P_5 - P_4), en gramos;

m_i : es la masa de muestra tomada inicialmente a partir de la cual se realiza la concentración, (P_2 - P_1) en gramos.

El cálculo del índice de actividad beta total se realiza mediante la expresión análoga a la anterior:

$$A_\beta = \frac{(cpm_\beta - cpm_{blanco\ \beta}) * m * 1000}{Eff_\beta * m_v * m_i * 60}$$

donde,

A_β : es el índice de actividad beta total, en Bq/kg;

cpm_β : es la tasa de recuento beta de la muestra, en cpm;

$cpm_{blanco\ \beta}$: es la tasa de recuento beta del blanco, en cpm;

Eff_β : es la eficiencia de recuento beta correspondiente a la muestra de calibración, en tanto por uno;

m : es la masa de muestra concentrada (P_3 - P_1), en gramos;

m_v : es la masa de muestra concentrada introducida en el vial (P_5 - P_4), en gramos;

m_i : es la masa de muestra tomada inicialmente a partir de la cual se realiza la concentración, (P_2 - P_1) en gramos.

8.4. Cálculo de la incertidumbre de recuento

El cálculo de la incertidumbre que se indica 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 se calcula mediante la siguiente expresión:

$$u(A_\alpha) = \frac{A_\alpha}{cpm_\alpha - cpm_{blanco\ \alpha}} * \sqrt{\frac{cpm_\alpha}{t_\alpha} + \frac{cpm_{blanco\ \alpha}}{t_{blanco\ \alpha}}}$$

donde;

$u(A_\alpha)$: es la incertidumbre de recuento del índice de actividad alfa total, en Bq/kg;

A_α : es el índice de actividad alfa total, en Bq/kg;

cpm_α : es la tasa de recuento alfa de la muestra, en cpm;

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

t_α : es el tiempo de recuento de la muestra, en minutos;

$t_{blanco\ \alpha}$: es el tiempo de recuento alfa del blanco, en minutos.

El cálculo de la incertidumbre de recuento en la determinación del índice de actividad beta total se realiza mediante una expresión análoga a la anterior:

$$u(A_\beta) = \frac{A_\beta}{cpm_\beta - cpm_{blanco\ \beta}} * \sqrt{\frac{cpm_\beta}{t_\beta} + \frac{cpm_{blanco\ \beta}}{t_{blanco\ \beta}}}$$

donde;

$u(A_\beta)$: es la incertidumbre de recuento del índice de actividad beta total, en Bq/kg;

A_β : es el índice de actividad beta total, en Bq/kg;

cpm_β : es la tasa de recuento beta de la muestra, en cpm;

$cpm_{blanco\ \beta}$: es la tasa de recuento beta del blanco, en cpm;

t_α : es el tiempo de recuento de la muestra, en minutos;

$t_{blanco\ \beta}$: es el tiempo de recuento beta del blanco, en minutos.

8.5. Cálculo de la actividad mínima detectable (AMD)

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:

$$AMD_{\alpha} = \frac{\left(3,29 * \sqrt{\frac{cpm_{blanco \alpha}}{t_{\alpha}} + \frac{cpm_{blanco \alpha}}{t_{blanco \alpha}}} + 2,71 * \left(\frac{1}{t_{\alpha}} + \frac{1}{t_{blanco \alpha}} \right) \right) * m * 1000}{Eff_{\alpha} * m_v * m_i * 60}$$

donde,

AMD_{α} : es la actividad mínima detectable alfa , en Bq/kg.

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

t_{α} : es el tiempo de recuento alfa de la muestra, en minutos;

$t_{blanco \alpha}$: es el tiempo de recuento alfa del blanco, en minutos;

Eff_{α} : es la eficiencia de recuento alfa correspondiente a la muestra de calibración, en tanto por uno;

m : es la masa de muestra una vez concentrada (P_3 - P_1), en gramos;

m_v : es la masa de muestra concentrada introducida en el vial (P_5 - P_4), en gramos;

m_i : es la masa de muestra tomada inicialmente a partir de la cual se realiza la concentración, (P_2 - P_1) en gramos.

La actividad mínima detectable del índice de actividad beta total se calcula mediante una expresión análoga a la anterior:

$$AMD_{\beta} = \frac{\left(3,29 * \sqrt{\frac{cpm_{blanco \beta}}{t_{\beta}} + \frac{cpm_{blanco \beta}}{t_{blanco \beta}}} + 2,71 * \left(\frac{1}{t_{\beta}} + \frac{1}{t_{blanco \beta}} \right) \right) * m * 1000}{Eff_{\beta} * m_v * m_i * 60}$$

donde,

AMD_{β} : es la actividad mínima detectable beta , en Bq/kg;

$cpm_{blanco \beta}$: es la tasa de recuento beta del blanco, en cpm;

t_{β} : es el tiempo de recuento beta de la muestra, en minutos;

$t_{blanco \beta}$: es el tiempo de recuento beta del blanco, en minutos;

Eff_{β} : es la eficiencia de recuento beta correspondiente a la muestra de calibración, en tanto por uno;

m : es la masa de muestra una vez concentrada (P_3-P_1), en gramos;

m_v : es la masa de muestra concentrada introducida en el vial (P_5-P_4), en gramos;

m_i : es la masa de muestra tomada inicialmente a partir de la cual se realiza la concentración, (P_2-P_1) en gramos.

8.6. Expresión de los resultados del índice de actividad alfa total y beta total

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 o beta total, en Bq/Kg;

U : es la incertidumbre expandida, en Bq/kg, 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, calculada a partir de las distintas contribuciones.

$$u_c = \sqrt{\left(\frac{u_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{u_E}{E}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_v}}{m_v}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_i}}{m_i}\right)^2} + u_{aleat}$$

donde,

$u(A)$: es la incertidumbre de recuento en la determinación del índice de actividad alfa o beta total, en Bq/kg;

$u(E)$: es la incertidumbre de la eficiencia de la muestra, en tanto por uno;

$u(m)$: es la incertidumbre asociada a la masa de muestra concentrada, en gramos;

$u(m_v)$: es la incertidumbre asociada a la masa de muestra concentrada añadida al vial de medida, en gramos;

$u(m_i)$: es la incertidumbre asociada a la masa inicial de muestra, en gramos;

u_{aleat} : es la incertidumbre asociada a la repetibilidad del ensayo.

Actividad menor que la AMD

El resultado se expresa como $<AMD$.

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 funcionamiento del equipo de medida es habitual, en un contador de centelleo líquido, evaluar el *fondo* y la *eficiencia* para uno o más radionucleidos con viales libres de sustancias extintoras (generalmente suministrados por el fabricante del equipo).

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.

El control de blancos es imprescindible en este tipo de ensayos, pues existe la posibilidad de que haya diferencias significativas entre distintos lotes de un mismo cóctel de centelleo. Es aconsejable realizar un blanco y observar la respuesta instrumental (espectro) en cada nueva botella de cóctel de centelleo.

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

- CSN (Consejo de Seguridad Nuclear), Colección Informes Técnicos 11.2003, Serie Vigilancia Radiológica Ambiental. 2003. Romero, M.L. Fernández M.C., Gascó, C., García Torano, E., González, J.A., Heras, M.C. Montero, M y Núñez-Lagos, R. *Procedimiento para la evaluación de incertidumbres en la determinación de la radiactividad ambiental*.
- CSN (Consejo de Seguridad Nuclear), INT-04-30. *Estudio de la problemática existente en la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables*.
- Currie, L.A. "Detection and quantification capabilities and the evaluation of low-level data: Some international perspectives and continuing challenges". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 245, N°. 1 (2000) 145-156.
- Currie, L.A. "Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry". *Anal. Chem.*, 40 (1968) 586.
- DeVol, T.A., C.D. Theisen, y D.P. DiPrete. 2007. "Effect of quench on alpha/beta pulse shape discrimination of liquid scintillation cocktails". *Health Phys.* 92(5):S105-S111.
- ISO (International Organization of Standardization), 2010. *Water Quality - Measurement of gross alpha activity in non-saline water – Liquid scintillation counting method*. ISO 11704:2010 (E). Geneva: International Organisation for Standardisation.
- Jobbágy, V., Wätjen, U., Meresova, J., 2010. "Current status of gross alpha/beta activity analysis in water samples: a short overview of methods". *J Radioanal Nucl Chem*. DOI 10.1007/s10967-010-0709-z.
- 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.
- Rusconi, R., y col. 2004. "Assessment of drinking water radioactivity content by liquid scintillation counting: set up of high sensitivity and emergency procedures". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 379(2): 247-253.
- Salonen, L. 2006(a). "Alpha/Beta liquid scintillation spectrometry in surveying Finnish ground-water samples". *Radiochemistry*, 2006. 48(6): 606-612.
- Salonen, L. 2006(b). "Alpha spillover depends on alpha energy: a new finding in alpha/beta liquid scintillation spectrometry". *LSC 2005, Adv. Liq. Scintill. Spectrom., [Int. Conf.]*, 2006: 135-148.
- Sánchez-Cabeza, J.A. y L. Pujol. 1995. "A rapid method for the simultaneous determination of gross alpha and beta activities in water samples using a low background liquid scintillation counter". *Health Phys.* 68(5): 674-82.

- 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.
- Zapata-García D., Llauradó, M. Rauret, G. 2009. “Establishment of a Method for the Rapid Measurement of Gross Alpha and Gross Beta Activities in sea Water”. *Applied Radiation and Isotopes* 67(5): 978-981.
- Zapata-García, D. Llauradó, M. Camacho, A., Vallés I. 2008. “Gross alpha and gross beta determination by LSC. External validation”. LCS2008. *International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry. 25-30 May2008, Davos- Switzerland. Book of Abstracts*, pág. 38. Paul Scherrer Institut Villigen PSI, Schweiz.
- Zapata-García, D. y Llauradó, M. 2009. *Study of instrumental parameters affecting the simultaneous measurement of gross alpha and gross beta activities in water samples, a LSC 2008, advances in liquid scintillation spectrometry*. págs. 59-69.

11. Anexo

Formulario: 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

Datos de la muestra

Código		Fecha de recogida	
Fecha de recepción		Fecha de preparación	

Datos numéricos	Hecho
-----------------	-------

Pesada de la muestra

Peso del vaso de precipitados		$g(P_1)$	
Peso del vaso p. + muestra	(100 ml agua continental)	$g(P_2)$	
	(30 ml agua marina)	$g(P_2)$	

Tratamiento de la muestra

Agua continental no acidificada

- Ajustar a pH $2,5 \pm 0,5$ con ácido clorhídrico concentrado
- Concentrar hasta 10 ml
- Enfriar a temperatura ambiente
- Pesar (peso del vaso +muestra concentrada)

pH =	
$g(P_3)$	

Agua continental acidificada

- Evaporar a sequedad
- Enfriar a temperatura ambiente
- Disolver con 10 ml de medio ácido clorhídrico $1,5 \pm 0,5$
- Pesar (peso del vaso +muestra concentrada)

pH =	
$g(P_3)$	

Agua marina

- Añadir 1,5 ml de HNO_3 67%
- Evaporar a sequedad
- Enfriar a temperatura ambiente
- Disolver con 30 ml de medio ácido clorhídrico $1,5 \pm 0,5$
- Pesar (peso del vaso +muestra concentrada)

$g(P_3)$	

Preparación del vial de conteo

- Rotular el vial
- Pesar el vial
- Añadir la muestra concentrada y pesar (volumen optimizado)
- Añadir el cóctel de centelleo y pesar (volumen optimizado)
- Agitar enérgicamente el vial hasta homogeneizar la mezcla
- Limpiaar el vial con pañuelo de papel + etanol

$g(P_4)$	
$g(P_5)$	
$g(P_6)$	

Observaciones / incidencias:

Personal técnico:

Fecha de finalización:

Datos

- Peso de la muestra inicial
- Peso de la muestra concentrada
- Peso de la muestra concentrada añadida al vial

$g (P_2 - P_1)$	
$g (P_3 - P_1)$	
$g (P_5 - P_4)$	

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 para 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 de los índices de actividad alfa total y beta total en aguas potables mediante el método de concentración y detección por centelleo líquido

Colección Informes Técnicos 11. 2014
Serie Vigilancia Radiológica Ambiental
Procedimiento 1.18

