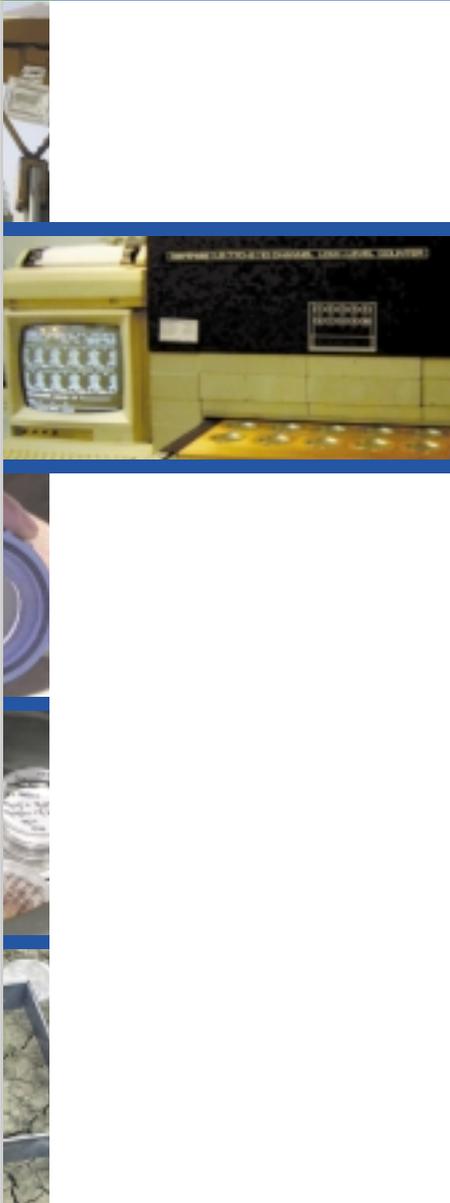


Procedimientos de determinación de los índices de actividad beta total y beta resto en aguas mediante contador proporcional

CSN



Colección
Informes Técnicos 11.2004
Serie
Vigilancia Radiológica
Ambiental
Procedimiento 1.5

Procedimientos de determinación
de los índices de actividad beta total
y beta resto en aguas mediante
contador proporcional

Procedimientos de determinación de los índices de actividad beta total y beta resto en aguas mediante contador proporcional

Autores: M. Llauradó, coordinadora
I. Vallés, coordinadora
A. Abelairas
A. Alonso
M. F. Díaz
R. García
L. Robador
P. Ruiz
J.A. Suárez

Colección
Informes Técnicos 11.2004
Serie Vigilancia Radiológica Ambiental



Colección Informes Técnicos
Referencia Int-04.07

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 publicados en este documento.

© Copyright 2004, 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: RGB Comunicación, S.L.
Impresión:
I.S.B.N.:
Depósito legal:



Índice

1. Prólogo	6
2. Introducción	7
3. Campo de aplicación	8
4. Sistemática de trabajo	9
4.1. <i>Constitución del grupo de trabajo</i>	9
4.2. <i>Actividades</i>	9
5. Alcance y aplicación de los procedimientos	10
6. Desarrollo de los procedimientos	11
6.1. <i>Determinación del índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional</i>	12
6.2. <i>Determinación del índice de actividad beta resto en aguas mediante contador proporcional</i>	14
7. Referencias	16
8. Anexo	17

1. Prólogo

El objeto del presente documento es el de reflejar las principales decisiones tomadas por los miembros que forman parte del grupo de Análisis, en la elaboración de los procedimientos para la determinación de los índices de actividad beta total y beta resto en muestras de agua [1,2], publicados como Normas UNE.

El Subgrupo de Procedimientos es miembro del Grupo de Normas, integrado en el Subcomité SC-03 del Comité Técnico de Normalización CTN-73 de AENOR, y está formado por las siguientes personas:

- Montserrat Llauradó Universidad de Barcelona, coordinadora
- Isabel Vallés Instituto de Técnicas Energéticas (UPC), coordinadora
- Ángel Abelairas Universidad del País Vasco (EHU)
- Adela Alonso Geocisa
- Mari Fe Díaz Cedex
- Rosario García Ciemat
- Luis Robador Laboratorio de Medidas Ambientales
- Patricio Ruiz Laboratorio de Medidas Ambientales
- José Antonio Suárez Navarro Cedex

Se pretende informar sobre las bases que sustentan los principales criterios aplicados, describir las discusiones generadas en torno a ellos, las dificultades encontradas y las soluciones que han parecido más correctas, así como ofrecer una selección de la bibliografía consultada.

Dado que la determinación de los índices de actividad beta total y beta resto tienen un número notable de procesos en común, se ha decidido englobar la divulgación del proceso de preparación de ambas normas UNE en una sola publicación.

2. Introducción

Los resultados radioquímicos, como cualquier otro resultado analítico, frecuentemente deben compararse con otros realizados sobre la misma muestra en diferentes laboratorios. Es por ello que los resultados de un laboratorio tienen que poseer dos características básicas: deben ser *trazables* a una referencia bien establecida y deben acompañarse de una estimación de su *incertidumbre*.

La trazabilidad permite relacionar el resultado obtenido al analizar la muestra desconocida con el que se considera que es el valor verdadero correspondiente a dicha muestra. Por otra parte la incertidumbre asociada al resultado, permite interpretar el mismo, de forma mucho más ajustada, posibilitando su comparación con los resultados obtenidos por otros laboratorios.

Estos dos parámetros de calidad junto con la existencia de normas que engloben todo el proceso de preparación radioquímica hace que la comparación de resultados sea más fácil y provechosa.

Cuando la medida forma parte de un programa de seguimiento a lo largo del tiempo de los niveles de radiactividad ambiental, debe poder asegurarse además que en ausencia de alteraciones o contaminaciones, los resultados analíticos sean coherentes con los niveles de fondo radiactivo y en general reflejen una relativa estabilidad a lo largo de los distintos períodos en un mismo punto de muestreo. Si además el análisis forma parte de un programa de más amplio alcance que integre medidas de diferentes localidades, deben reducirse al máximo posible aquellas diferencias en los procedimientos que puedan introducir variaciones en los resultados analíticos y que no sean el reflejo de variaciones en las características radiológicas de las diferentes muestras. De ahí la necesidad de establecer normas comunes para poder ser aplicadas por todos los laboratorios implicados en la vigilancia radiológica ambiental.

3. Campo de aplicación

En este documento se presentan aquellos aspectos que han sido objeto de mayor discusión en el momento de la elaboración de los dos procedimientos analíticos. Con ello se pretende facilitar su aplicación por los interesados en el campo de la radiología ambiental, concretamente en la determinación de dichos índices conocidos como: Índice de Actividad Beta Total e Índice de Actividad Beta Resto. La filosofía general en la elaboración de ambos procedimientos ha sido la de plasmar una serie de criterios fácilmente aplicables por los laboratorios nacionales implicados en el control radiológico ambiental y que a la vez permitan llevar a cabo una correcta determinación de los índices de actividad beta en aguas.

El Índice de Actividad Beta Total aporta información del contenido de radionucleidos emisores beta presentes en la muestra. Por otro lado, el Índice de Actividad Beta Resto aporta información del contenido de emisores beta sin incluir el ^{40}K . El contenido del ^{40}K es deducido a partir del contenido de potasio natural de la muestra.

Estos índices de actividad tienen gran interés por ser parámetros indicativos de la calidad radiactiva de las aguas, siendo el índice de actividad beta total uno de los primeros parámetros a calcular en un análisis radioquímico. Según cual sea su valor será de interés llevar a cabo o no determinaciones específicas de otros radionucleidos emisores beta.

De ambos parámetros, la normativa española contempla únicamente el índice de actividad beta total [3]. Debido a que la actividad beta de las aguas es debida mayoritariamente a la actividad beta del isótopo natural ^{40}K , la tendencia actual es la de calcular el índice de actividad beta resto con la finalidad de llevar a cabo la evaluación del contenido de otros emisores beta. El índice de actividad beta resto puede indicarnos la existencia de contaminación radioactiva como consecuencia de una situación accidental [4].



4. Sistemática de trabajo

4.1. Constitución del grupo de trabajo

El grupo de trabajo se constituye a partir de aportaciones voluntarias de profesionales con años de experiencia en el campo de la radiología ambiental y sobre todo en la elaboración y aplicación de procedimientos de separación radioquímicos; bien a través de la participación de los respectivos laboratorios u organismos en redes de vigilancia radiológica ambiental o bien a través de su participación en proyectos de investigación, nacionales e internacionales; en su participación en ejercicios internacionales de intercomparación entre laboratorios, así como en diferentes pruebas de capacitación técnica (conocidas internacionalmente como Proficiency Test) en los que una etapa importante es la separación radioquímica.

Los miembros del grupo constituyan un equipo multidisciplinar, incluyendo profesionales en el campo de la investigación pública y privada.

4.2. Actividades

Las acciones llevadas a cabo por el subgrupo de trabajo se han basado en las siguientes actividades:

- Recopilación de la bibliografía existente relacionada con el objetivo del grupo de trabajo, así como la recopilación de los procedimientos utilizados por los diferentes laboratorios nacionales en la determinación de los índices de actividad beta en aguas. En esta actividad se recopiló diferentes normas y guías (ISO, ASTM, EPA, BOE), así como las respuestas de siete laboratorios nacionales con sus procedimientos a un cuestionario previamente elaborado y distribuido a todos los laboratorios.
- Elaboración de los borradores de los procedimientos en varias reuniones de trabajo de los miembros del grupo y discusión posterior de los comentarios recibidos de los diferentes laboratorios.
- Elaboración de los documentos finales para ser remitidos a AENOR.

5. Alcance y aplicación de los procedimientos

Los procedimientos para la determinación de los índices de actividad beta total y beta resto mediante contador proporcional son aplicables a todo tipo de aguas

Dichos índices aportan información del contenido, en la muestra, de radionucleidos emisores beta con energía máxima superior a 0,1 MeV y no volátiles en las condiciones de análisis.

El fundamento del análisis para las determinaciones de los índices de actividad beta total y resto se basa en la concentración por evaporación de la muestra de agua, la medida del residuo obtenido mediante un contador proporcional y la determinación de K mediante una técnica analítica adecuada.

Las actividades mínimas detectables (AMD) que pueden obtenerse mediante la aplicación de los procedimientos elaborados dependerán de: la cantidad de muestra, de las características de los equipos, del blanco radioactivo y del tiempo de medida. La correcta elección de estas variables permitirá obtener valores de AMD que cumplan con los requisitos exigidos en los requerimientos medioambientales vigentes [3-5].



6. Desarrollo de los procedimientos

Se tuvo siempre presente la idea de que tenía que ser una norma lo más fácilmente aplicable por los laboratorios

En los anexos I y II se han incluido dos esquemas que resumen el contenido de cada uno de los dos procedimientos elaborados por el grupo de trabajo:

- Determinación del índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional.
- Determinación del índice de actividad beta resto en aguas mediante contador proporcional.

Durante la elaboración de los procedimientos surgieron diferentes aspectos que fueron ampliamente discutidos por los miembros del grupo. Algunas de dichas cuestiones fueron además objeto de comentario por parte de otros laboratorios nacionales. A lo largo de todas las discusiones se tuvo siempre presente la idea de que tenía que ser una norma lo más abierta posible, es decir, fácilmente aplicable por los laboratorios. A continuación se analizan los puntos principales de discusión y se indica en cada caso la opción finalmente recogida en cada uno de los que eran en aquel momento, proyectos de Normas UNE.

Previamente al análisis de cualquier muestra de agua existen un conjunto de procesos como son la estimación del volumen de muestra necesario y la necesidad de filtrar o no que tienen en común ambos procedimientos.

Estimación del volumen de la muestra

Cómo llevar a cabo la estimación del volumen de muestra que debería utilizarse para el análisis planteó la primera disyuntiva. La gran mayoría de la bibliografía consultada realiza dicha estimación a partir de una medida conductimétrica; sin embargo, la gran mayoría de los laboratorios nacionales lo hace mediante una determinación del residuo seco obtenido por desecación. Por ello se decidió considerar finalmente ambos métodos en las normas.

En el caso de elegir el método de la medida de la conductividad, ambos procedimientos indican claramente que será necesario no haber acidulado la muestra previamente, ya que en el caso de una acidulación previa la lectura conductimétrica no sería indicativa del residuo seco real de la muestra. En este caso, por consiguiente, será necesario llevar a cabo la determinación del residuo seco y a continuación preservar la muestra para las posteriores determinaciones.

Filtración de la muestra previa al análisis

Tal como se recoge en el campo de aplicación, ambos procedimientos son aplicables a todo tipo de aguas. Por ello la necesidad de filtrar o no la muestra dependerá de cual sea su contenido en materia en suspensión.

Ambos procedimientos contemplan la posibilidad de realizar la determinación con y sin filtración. Se llevará a cabo la filtración en el caso de que se desee determinar la actividad de la muestra en ambas fracciones, en la fracción disuelta y en la no disuelta. Se acordó describir en los procedimientos cómo llevar a cabo dichas determinaciones, así como la expresión de los resultados en ambos casos (con y sin filtración), e indicar que en el caso de filtrar la muestra, ésta se realizará antes de cualquier pretratamiento e inmediatamente después de realizar la toma de la muestra.

6.1. Determinación del índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional

Determinación del residuo seco

El concepto de residuo seco centró una buena parte de las discusiones del grupo de trabajo, así como el modo de obtener el peso constante del residuo depositado en la plancheta. Se acordó incluir una definición de espesor másico y recomendar el procedimiento más adecuado para la obtención del peso constante del residuo final de la muestra.

En los procedimientos elaborados se contempla la evaporación total del agua y a continuación el secado del residuo a 180°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) hasta peso constante; considerando que se llega a peso constante cuando la diferencia entre las masas obtenidas al término de dos ciclos de pesada sucesivos sea igual o inferior a 0,5 mg.

En algunos casos, el residuo seco obtenido de las muestras puede ser secado a 105°C, o calcinado a 450°C hasta obtener peso constante, en lugar de 180°C. Si una de estas variaciones se utiliza, es conveniente especificarla en la presentación de los resultados.

Blanco y fondo

La diferenciación conceptual entre blanco y fondo fue otro de los aspectos que ocupó las discusiones del grupo. Se decidió definir explícitamente ambos conceptos en el apartado de definiciones y utilizar la medida del blanco en los cálculos correspondientes. Se definió el fondo como el número de cuentas por unidad de tiempo debido a otros factores que no sean ni la muestra ni los reactivos empleados en el procedimiento. Se definió el blanco como el número de cuentas por unidad de tiempo de una muestra preparada a partir de agua desionizada o destilada y utilizando el método descrito en éste procedimiento.

Patrones

La elección del emisor beta empleado como patrón fue otro tema importante de discusión. Los radionucleidos más ampliamente utilizados son el ^{137}Cs , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ y el ^{40}K .

Considerando que la utilización del ^{137}Cs como patrón presenta el inconveniente de la volatilidad del cesio a altas temperaturas (aproximadamente 450 °C), y a pesar de que el ^{40}K es el radionucleido mayoritario en las aguas, se escogió el ^{90}Sr como el más apropiado para la preparación de

los patrones puesto que es el emisor beta de mayor radiotoxicidad. El procedimiento contempla únicamente el uso como patrón de una solución de concentración de actividad certificada de ^{90}Sr en equilibrio con ^{90}Y .

Curva de autoabsorción

Las sales más comúnmente utilizadas para la elaboración de la curva de autoabsorción son: carbonato sódico, sulfato sódico y nitrato sódico. La sal que debe ser utilizada debe reunir una serie de requisitos imprescindibles tales como ausencia de radiactividad y estabilidad físico-química. Por ello, se decidió dejar abierta la elección de la sal empleada siempre que reuniera las dos características mencionadas.

Por otra parte el rango de espesores máxicos que se contemplan en el procedimiento (rango comprendido entre un mínimo de 0 y un máximo de 25 mg/cm^2) es más amplio que el contemplado en algunas normas, porque se consideró que para la determinación beta total, siempre que se determine su curva de autoabsorción pueden considerarse espesores de depósito superiores ya que la autoabsorción no es muy importante.

Spill-over

La problemática de este apartado comienza con el propio término spill-over dado que no se encontró ningún equivalente en castellano. Análogamente a como se procedió en el caso del concepto de fondo y blanco, se consideró necesario una definición de dicho término. Se definió el "spill-over" en la medida beta, como la fracción de partículas alfa que se cuentan en el voltaje óptimo de trabajo beta en el caso de medida en modo secuencial, o bien en la ventana beta en el caso de la medida en modo simultáneo, frente a las cuentas de una muestra de calibrado alfa registradas o bien en el voltaje alfa en el caso de la medida en modo secuencial o bien en la ventana alfa en el caso de la medida en modo simultáneo.

Además el valor del spill-over necesita ser determinado para corregir de manera adecuada el recuento tanto en modo secuencial como en modo simultáneo, por ello se introdujo en la expresión ofrecida para el cálculo del índice de actividad beta total.

Cálculo de la incertidumbre y expresión de los resultados

La complejidad y dificultades del cálculo de incertidumbres asociadas con el procedimiento fue origen de numerosas discusiones. Se concluyó que cualquier solución aceptable requería un estudio pormenorizado que excedía del ámbito de trabajo del Grupo de Análisis decidiéndose que los procedimientos incluyesen solamente el cálculo de la incertidumbre de recuento, indicándose en el apartado correspondiente a la expresión de los resultados, la necesidad de incluir todas las posibles fuentes de incertidumbre y ofrecer el resultado incluyendo la incertidumbre combinada.

Interferencias asociadas al procedimiento

La humedad absorbida por el residuo de la muestra en la plancheta puede ser una interferencia ya que modifica las características de la autoabsorción. Por consiguiente se recomienda guardar la muestra en el desecador durante el proceso de espera para el recuento. Por otra parte si el recuento de una muestra debe realizarse después de un cierto tiempo desde la preparación, es conveniente volverla a secar hasta peso constante.

Algunas aguas tienen sólidos disueltos (sales), que se convierten en nitratos durante el proceso de preparación de la muestra para el recuento. Debido a que estas sales son muy higroscópicas, es conveniente convertirlas a óxidos por calentamiento a elevadas temperaturas (450°C) para obtener un peso constante estable y por consiguiente un factor de autoabsorción constante. Esta particularidad de algunas aguas también se contempla en el procedimiento.

La no uniformidad del residuo en la plancheta interfiere con la precisión (baja reproducibilidad) y exactitud del procedimiento.

Durante el proceso de evaporación de la muestra de agua, antes de su paso a la plancheta, debe evitarse que la muestra llegue a sequedad ya que, tal como se indica en el procedimiento, pueden producirse pérdidas importantes por adsorción de los radionucleidos en las paredes del recipiente de evaporación.

6.2. Determinación del índice de actividad beta resto en aguas mediante contador proporcional

Cálculo del Factor F_K

En el procedimiento se ofrece un valor para el factor de conversión de mg de K a dps, F_K , igual a $0,02769 \text{ Bq mg}^{-1}$, calculado a partir de los valores de: número d'Avogadro, abundancia del ^{40}K , peso atómico del K, porcentaje de emisión beta y periodo de semidesintegración, dados en la referencia "Table of isotopes" [7]. Fue objeto de discusión el valor del peso atómico a utilizar para dicho cálculo, así como la necesidad de utilizar el porcentaje de emisión beta del potasio-40. Finalmente, se optó por utilizar el peso atómico del K estable y el porcentaje de emisión beta.

Cálculo de la incertidumbre

Al igual que en el procedimiento para la determinación del índice de actividad Beta Total la expresión ofrecida en este procedimiento únicamente recoge la incertidumbre asociada a la técnica de recuento, no contempla la incertidumbre asociada a la técnica analítica utilizada en la determinación del contenido de K, ni otras fuentes de incertidumbre, aunque inicialmente se pretendía dar un valor de incertidumbre que incluyera la medida del K total. Es importante mencionar, que en el apartado de expresión de los resultados se decidió abrir la posibilidad del empleo de las incertidumbres debidas a la determinación analítica del potasio, de los patrones utilizados y de los factores de autoabsorción.

Estimación de la actividad mínima detectable (AMD)

La discusión que más comentarios suscitó fue la de la determinación de la actividad mínima detectable. La no existencia de ningún trabajo bibliográfico y la dificultad de que en el cálculo de la actividad mínima detectable están presentes dos factores tales como: la sensibilidad asociada a la técnica de recuento y la sensibilidad asociada a la determinación del potasio estable, obligó a tomar la decisión de resaltar que el cálculo de la actividad mínima detectable que se propone en el procedimiento es una aproximación que de hecho están utilizando la mayor parte de los laboratorios españoles que realizan el cálculo del índice de actividad beta resto.

7. Referencias

- [1] UNE 73311-4:2002. Determinación del índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional.
- [2] UNE 73340-2:2003. Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental: Métodos analíticos. Parte 2: Índice de actividad beta resto en aguas mediante contador proporcional.
- [3] Orden del 1 de Julio de 1987 por la que se aprueban los métodos oficiales de análisis físico-químicos para aguas potables de consumo público. BOE nº 163 del 9 de Julio de 1987. Método de análisis nº 23 "Radiactividad".
- [4] Control radiológico del agua de bebida. Colección Guías de Seguridad del CSN Guía nº 7.7.
- [5] Diseño y desarrollo del Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental para centrales nucleares. Colección Guías de Seguridad del CSN. Guía nº4.1.
- [6] "Table of isotopes"⁷. Richard B. Fireston. Eighth Edition. Wiley-Interscience (1996).
- [7] EPA-600/4-80-032 (1980). Prescribed Procedures for measurement of radioactivity in drinking water. Method 900.0.
- [8] American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for beta particle radioactivity of water. ASTM D1890-96 (1996).
- [9] Standard Methods for the examination of water and wastewater. Gross Alpha and Gross Beta Radioactivity (Total, suspended and dissolved). Method 7110 A. Edition 18 (1992).
- [10] ISO 9697. Qualité de l'eau . Mesurage de l'activité beta globale dans l'eau non saline.(1992).
- [11] Currie, L. A., Anal. Chem., 48, 586, (1968).
- [12] ISO/FDIS 11929-1.2. 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.
- [13] EURACHEM/CITAC Guide. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Second Edition. Final Draft: April 2000. Editors: S.L.R. Ellison (LGC, UK), M. Rosslein

8. Anexo

Determinación del índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional [7]

Objeto	
Campo aplicación	Todo tipo aguas
Definiciones y terminología	<ul style="list-style-type: none"> • Índice actividad beta total • Índice actividad beta total fracción disuelta • Índice actividad beta total fracción no disuelta • Eficiencia de recuento • Factor de autoabsorción • Curva autoabsorción • Fondo • Blanco • Espesor másico • <i>Spill-over</i>
Fundamento del método	
Reactivos y materiales	
Aparatos e instrumentos	<ul style="list-style-type: none"> • Estimación volumen muestra • Preparación muestra • Separación fracción disuelta y no disuelta • Preparación blanco • Muestras calibrado espesor másico cero • Muestras calibrado curva autoabsorción
Procedimiento	
Recuento	<ul style="list-style-type: none"> • Muestras • Muestras calibrado • Blanco
Cálculo y expresión resultados	<ul style="list-style-type: none"> • Eficiencia • Índice actividad beta total • Incertidumbre del recuento • Actividad mínima detectable • Expresión resultados
Bibliografía	

Determinación del índice de actividad beta resto en aguas mediante contador proporcional

Objeto	
Campo aplicación	→ Todo tipo aguas
Definiciones y terminología	→ <ul style="list-style-type: none">• Índice actividad beta resto• Índice actividad beta resto fracción disuelta• Eficiencia de recuento• Factor de autoabsorción• Curva autoabsorción• Espesor másico• Fondo• Blanco• <i>Spill-over</i>
Fundamento del método	
Reactivos y materiales	
Aparatos e instrumentos	
Procedimiento	→ <ul style="list-style-type: none">• Determinación índice actividad beta total• Determinación del potasio de la muestra• Curva eficiencia del ⁴⁰K
Recuento	→ <ul style="list-style-type: none">• Muestras• Muestras calibrado• Blanco
Cálculo y expresión resultados	→ <ul style="list-style-type: none">• Índice actividad beta total• Índice actividad beta resto• Incertidumbre del recuento• Actividad mínima detectable• Expresión resultados
Bibliografía	