

Estudio de la problemática existente en la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables

CSN



**Colección
Informes Técnicos
37.2014**

Estudio de la problemática existente en la
determinación del índice de actividad alfa
total en aguas potables

El estudio de la problemática existente en la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables

*Autores: Por el Laboratorio de Radiactividad Ambiental
de la Universidad de Extremadura*

Antonio Baeza Espasa
José Ángel Corbacho Merino
Javier Guillén Gerada

*Por el Instituto de Técnicas Energéticas
de la Universidad Politécnica de Cataluña*

Antonia Camacho García
Montserrat Montaña Gurrera
Isabel Serrano Carreño
Isabel Vallés Murciano

*Por el Laboratorio de Radiología Ambiental
de la Universidad de Barcelona*

Jordi Fons Castells
Montserrat Llauredó Tarragó
Joana Tent Petrus
Daniel Zapata García

Coordinación: Consejo de Seguridad Nuclear

Agustina Sterling Carmona
Lucila Ramos Salvador

Colección
Informes Técnicos
37.2014



Colección Informes Técnicos
Referencia INT-04.30

© 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: Cerezo Diseño

Depósito legal: M-25227-2013

Sumario

Resumen.....	9
Introducción.....	11
Antecedentes.....	17
Método de desecación.....	29
Método de coprecipitación.....	67
Método de concentración y medida por centelleo líquido.....	101
Estudio comparativo de la aplicación de los tres métodos.....	131
Aplicación de los métodos por los laboratorios implicados en el proyecto.....	141
Conclusiones.....	147
Anexos.....	153
Bibliografía.....	165
Índice de contenidos.....	171

RESUMEN



1

El objetivo fundamental del presente estudio es el de analizar en profundidad e identificar las causas que originan las variabilidades que actualmente aquejan a los procedimientos más frecuentemente utilizados para la determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua.

Concretamente, los que pueden identificarse como los procedimientos de desecación, con medida en un contador proporcional de flujo de gas o en un contador de centelleo sólido, de coprecipitación, con medida en un contador proporcional de flujo de gas o en un contador de centelleo sólido, y el de concentración, con medida por centelleo líquido.

A partir del estudio aquí efectuado, se han propuesto unas nuevas redacciones de los procedimientos de desecación y coprecipitación existentes, publicados por el Consejo de Seguridad Nuclear

(CSN, 2005), con bastante más detalle del que actualmente poseen, basados en el amplio soporte experimental surgido como consecuencia de la ejecución del presente estudio y en el que sustentan todas las concreciones que en ellos se realizan. Así mismo, este estudio ha permitido la elaboración de un nuevo procedimiento para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total por concentración de la muestra y posterior medida por centelleo líquido.

De esta forma, con la nueva versión propuesta para los antes tres citados procedimientos, se logra acotar lo más razonablemente posible la antes mencionada variabilidad, garantizando además que las actividades que se obtienen como consecuencia de su aplicación, son suficientemente representativas de las realmente existentes en las aguas analizadas.

INTRODUCCIÓN



2

El índice de actividad alfa total en una muestra de agua informa de la concentración de emisores alfa contenidos en la misma, referidos a un patrón emisor alfa. Los radionucleidos naturales emisores alfa habitualmente presentes en las aguas, tanto continentales como marinas, son los isótopos del uranio, así como los isótopos de radio y el ^{210}Po (OMS, 2004). Cabe esperar que solo las aguas afectadas por efluentes de centrales nucleares presenten niveles detectables para radionucleidos artificiales.

La determinación del índice alfa total tiene interés, entre otros aspectos, por ser uno de los parámetros incluidos en la legislación nacional e internacional, asociada a la determinación de la calidad del agua. El Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano (RD, 140/2003), establece la necesaria determinación del índice de actividad alfa total, otorgándole a este índice de actividad un valor paramétrico de 0,1 Bq/L, cuya superación implica que no se puede garantizar que el consumo de dicha agua no suponga una dosis indicativa total, o DIT, inferior a los 0,1 mSv/año, valor paramétrico que asimismo se establece en dicho Real Decreto.

La determinación del precitado índice de actividad alfa total es aparentemente sencilla, rápida y económica. No obstante, y quizá debido a dicha aparente simplicidad, es relativamente fácil constatar que la práctica totalidad de los procedimientos, normalizados o no, utilizados actualmente para esta determinación, adolecen de un grado de indefinición tal que pueden provocar como resultado que diferentes laboratorios, incluso expertos en este tipo de análisis y acreditados externamente para efectuar dicha determinación, puedan proporcionar niveles de actividad que varíen entre ellos, incluso en algún orden de magnitud. Además, con frecuencia, el valor del índice alfa total no concuerda con el valor obtenido al sumar las actividades de los emisores alfa medidos en la correspondiente muestra de agua.

Estos hechos, que por sí solos encierran una gravedad evidente, se ve ésta incrementada si cabe, como consecuencia de la entrada en vigor de la medida de la radiactividad en el ya citado Real Decreto. La superación del valor paramétrico establecido en 0,1 Bq/L, en la mejor de las interpretaciones, supone la calificación ini-

cial de la no potabilidad del agua de consumo analizada, que debe ser ratificada posteriormente por el cálculo de la citada DIT. En otras interpretaciones resultantes de una aplicación literal y estricta del precitado Real Decreto, supone la simple prohibición de su uso para consumo humano (bebida, cocinado, etc.).

Las indefiniciones en los actuales procedimientos, abarcan la práctica totalidad de los procesos implicados en la preparación y medida de las muestras, e incluyen a los patrones de calibrado. Así y a modo de ejemplo basten los dos siguientes. Por un lado, es fácil encontrar que diferentes autores utilizan distintos radionucleidos emisores alfa, como patrones de calibrado de los equipos utilizados para el conteo de las emisiones alfa. Por otra parte, tampoco existe una pauta común en si es necesario o no que transcurra algún tiempo entre la preparación de la muestra y su medida. Estas y otras faltas de concreción pueden sin duda ser las causantes de la indeseable situación antes descrita.

Por todo ello, un grupo de investigadores pertenecientes al Institut de Tècniques Energètiques de la Universitat Politècnica de Catalunya (LARA-INTE), al Laboratori de Radiologia Ambiental de la Universitat de Barcelona (LRA-UB) y al Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de Extremadura (LARUEX), consideraron que sería conveniente llevar a cabo un estudio, eminentemente experimental, en el que se determinasen los posibles factores que pueden influir en la variabilidad de los resultados. Asimismo, consideraron necesario efectuar el rediseño de cada una de las técnicas de preparación y medida más frecuentemente utilizadas para este fin a nivel internacional, proponiendo nuevas versiones de dichos procedimientos, suficientemente detallados, en los que se establezca tanto su rango de validez, como las condiciones más adecuadas de utilización, de forma que se pueda además garantizar que el resultado que se obtenga sea el más representativo de la actividad alfa total que realmente posee la muestra, que esté aquejado de la mínima variabilidad posible y que esta variabilidad remanente sea tenida en cuenta en la determinación de la incertidumbre asociable al resultado.

Dicha propuesta fue presentada al Consejo de Seguridad Nuclear, que la hizo suya suscribiendo con la Uni-

versidad de Extremadura, el pasado 3 de noviembre de 2009, un Acuerdo Específico bajo el título de *Estudio de la Problemática existente en la Determinación del Índice de Actividad Alfa Total en Aguas Potables. Propuesta de Procedimientos*, a desarrollar durante un periodo de 48 meses por los precitados tres grupos de investigación.

En dicho Proyecto de Investigación, cuyos resultados y conclusiones se ofrecen en la presente memoria, se han estudiado los tres procedimientos mayoritariamente empleados en la actualidad para la determinación del índice de actividad alfa total por la práctica totalidad de los laboratorios a nivel internacional. Es decir: A) La desecación de la muestra, para la posterior medida del residuo producido en un contador proporcional de flujo de gas o en un detector de centelleo sólido de ZnS(Ag); B) La concentración de la muestra, para su posterior medida en un espectrómetro de centelleo líquido; C) La coprecipitación del contenido de la muestra, para su posterior medida en un contador proporcional de flujo de gas o en un detector de centelleo sólido de ZnS(Ag). Para todos los citados métodos, se ha intentado satisfacer al máximo los siguientes objetivos:

1. La detección de las posibles fuentes de variabilidad que pueden surgir al aplicar dichos procedimientos, desde el calibrado de los equipos, la preparación de las muestras y los métodos de medida, hasta la expresión de los resultados.
2. La determinación experimental, para cada uno de los procedimientos y pasos de desarrollo de los mismos, de las condiciones más adecuadas que producen el resultado más correcto (índice de actividad más representativo de la actividad real de la muestra y mínima variabilidad posible en el resultado), reduciendo consecuentemente el grado de indefinición y de variabilidad existente en cada uno de dichos pasos.
3. La elaboración de unos procedimientos, con el mayor grado de detalle que sea posible, de forma que al aplicarlos de forma rigurosa por cualquier laboratorio, se pueda tener la garantía de que el resultado que se obtendrá será representativo de

la actividad debida a la suma de todos los emisores alfa presentes en la muestra y comparable al proporcionado por otro laboratorio que asimismo lo aplique con rigurosidad.

2.1. Descripción del proyecto

El presente proyecto se enfocó para realizar la optimización experimental de los principales métodos actualmente aplicados, para la determinación del índice alfa total en aguas de consumo, con el objeto de cuantificar sus variabilidades.

Los métodos utilizados en los laboratorios nacionales involucrados en los planes de vigilancia y objeto del presente estudio son concretamente:

- Método de coprecipitación y medida con detector proporcional de flujo de gas.
- Método de coprecipitación y medida con detector centelleador de sulfuro de zinc.
- Método de desecación y medida con detector proporcional de flujo de gas.
- Método de desecación y medida con detector centelleador de sulfuro de zinc.
- Método de concentración y medida por centelleo líquido.

Para la optimización de cada uno de los métodos, se preparó una muestra de agua sintética de naturaleza química mixta (ver anexo 10.1). Una vez optimizados los métodos, se aplicaron a diferentes muestras de agua potable, con características físico-química y radioquímicas diferentes.

Para evaluar la calidad de los métodos optimizados, se evaluó la concordancia entre el índice de actividad alfa total obtenido y la suma de las actividades de los emisores alfa presentes en las muestras de agua analizadas. También se evaluaron los resultados obtenidos por los laboratorios implicados, al aplicar los diferentes métodos a una misma muestra de agua.

El proyecto se estructuró en las siguientes actividades que se describen brevemente a continuación:

Actividad 1. Recopilación de documentación durante el proyecto.

Actividad 2. Estudio de la calibración de los equipos de medida. En ésta se llevaron a cabo estudios relacionados con:

- La selección de la matriz salina óptima (sulfato, nitrato, carbonato) en la preparación de las planchetas patrón para el método de desecación.
- La estabilidad temporal, térmica y mecánica del residuo salino.
- El estudio de la autoabsorción y de la capacidad higroscópica del residuo salino.
- La evolución temporal de la variación de la autoabsorción en función de la humedad relativa del ambiente.
- La realización de distintas experiencias encaminadas a la preparación sistemática de planchetas con espesor nulo y con espesores conocidos.
- La respuesta de los equipos para diferentes patrones de calibrado (^{241}Am , ^{226}Ra , $^{\text{nat}}\text{U}$, ^{232}Th). Para el método de medida del índice alfa total por centelleo líquido también se precisó utilizar los patrones beta: ^{90}Sr , ^{137}Cs y ^{40}K .
- La variación de la eficiencia de detección en función del tiempo transcurrido entre la preparación del patrón y su medida.
- La obtención de la figura de mérito y de los parámetros óptimos de medida, para la determinación del índice de actividad alfa total en función de los distintos emisores alfa seleccionados.
- La comparación de los resultados.

Actividad 3. Optimización de los métodos. En ésta se llevaron a cabo estudios relacionados con:

- La aplicación de los métodos objeto de estudio a una muestra de agua sintética (ver anexo 10.1)
- El comportamiento de los isótopos emisores alfa presentes en el agua.
- El efecto que tiene el tiempo transcurrido entre la preparación de la muestra y su medida.
- La evaluación de los resultados.
- El establecimiento de los parámetros de calidad (exactitud, precisión, límite de detección e incertidumbre).

Actividad 4. Aplicación de los métodos optimizados a muestras de agua naturales (ver anexo 10.2) que cubran la casuística esperable en el ámbito nacional. En esta se llevaron a cabo estudios relacionados con:

- La determinación del índice de actividad alfa total.
- La determinación de emisores alfa por espectrometría alfa.
- La comparación de resultados.

Actividad 5. Elaboración detallada de los tres procedimientos, que se publicarán por el Consejo de Seguridad Nuclear como documentos individuales dentro de la serie "Vigilancia Radiológica Ambiental. Procedimientos".

En los siguientes capítulos se presentan los resultados obtenidos al llevar a cabo las actividades descritas anteriormente. Concretamente, en el capítulo 3, se presentan los resultados de la Actividad 1 para cada uno de los métodos objeto de estudio. En los capítulos 4, 5 y 6, se describe y presentan los resultados de la experimentación llevada a cabo, relacionada con las Actividades

2, 3 y 4, para cada uno de los métodos. En el capítulo 7, se presenta el estudio comparativo de los tres métodos una vez optimizados. En el capítulo 8, se presentan los resultados correspondientes a la aplicación de los citados métodos optimizados a diversas muestras de aguas

naturales. En el capítulo 9, se presentan las conclusiones del estudio. En el capítulo 10, se incluyen diferentes anexos en los que se recogen los datos primarios de diferentes partes experimentales. Finalmente, en el capítulo 11 se detalla la bibliografía utilizada.

ANTECEDENTES



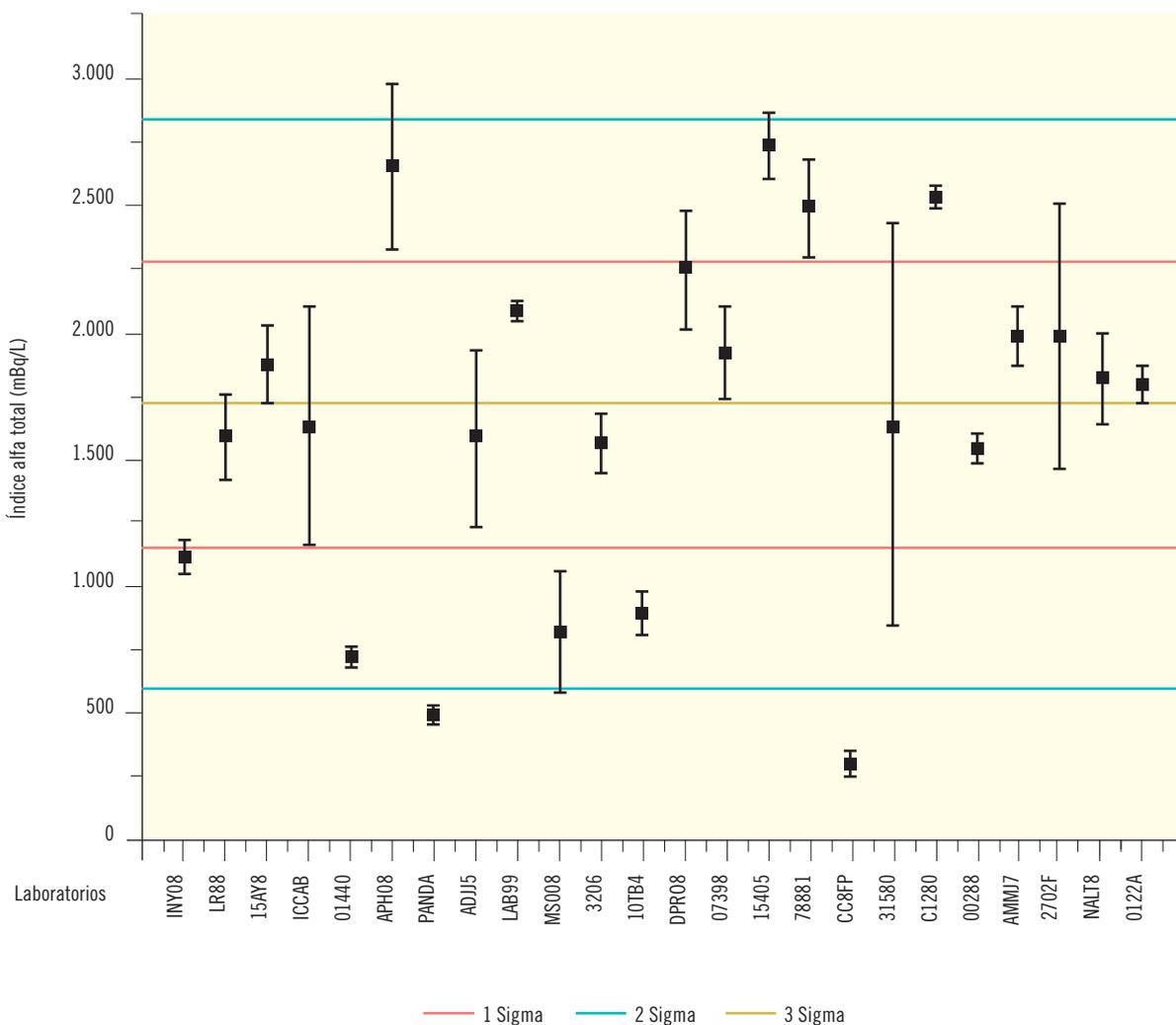
3

En el año 2007, el LARUEX organizó un ejercicio inter-laboratorio de ámbito nacional para evaluar los índices de actividad alfa total y beta total en una muestra de agua. La muestra remitida a los 25 laboratorios participantes consistía en un agua natural, de origen subterráneo y actualmente utilizada para el consumo en una población, que contenía concentraciones en principio fácilmente medibles de emisores alfa y beta. Los métodos utilizados por los diferentes laboratorios fueron los tres métodos objeto de estudio en el presente proyecto.

El tratamiento estadístico de los resultados obtenidos mostró que alrededor de un 50 % de los mismos fueron satisfactorios, mientras que el resto no superaban totalmente todos los test aplicados. Solo dos de dichos resultados fueron calificados como insatisfactorios. [F3.1.]

Más allá de la precitada valoración y tal y como puede observarse en la figura 3.1, los resultados obtenidos por los laboratorios participantes presentaban una gran dispersión, con valores del índice de actividad alfa total

Figura.3.1. Niveles reportados para el índice alfa total por los laboratorios participantes en el ejercicio inter-laboratorio promovido por el LARUEX.



desde 300 mBq/L a 2700 mBq/L. Así pues, este ejercicio inter-laboratorio puso de nuevo de manifiesto la existencia de problemas serios en la determinación del índice de actividad alfa total motivando, en parte, la realización del presente estudio.

A continuación se recopilan los resultados obtenidos como consecuencia de la ejecución de la ACTIVIDAD 3 del presente proyecto. Es decir, la recopilación sintética de diversas publicaciones realizadas como consecuencia de la aplicación de alguno de los métodos objeto del presente estudio, todos ellos enfocados en la determinación del índice de actividad alfa total.

3.1. Recopilación de estudios sobre la medida del índice alfa total por los métodos clásicos

Los problemas existentes en la determinación del índice alfa total han sido estudiados por diversos autores que aplican el método de desecación. Estos problemas generalmente están asociados a las aguas subterráneas, que con frecuencia son las que pueden contener cantidades más considerables de isótopos radiactivos de origen natural, especialmente en los casos que contienen ^{226}Ra .

Oural y col. (1988) y Parsa (1997) observaron anomalías en los resultados de la actividad alfa total en aguas subterráneas, debido a la presencia de los descendientes del radón.

Ruberu y col. (2005) y Camacho y col. (2009) estudiaron la relación de la actividad alfa total en función de los isótopos presentes en una muestra de agua, especialmente ^{226}Ra y uranio y del momento en que se realiza la medida de la muestra.

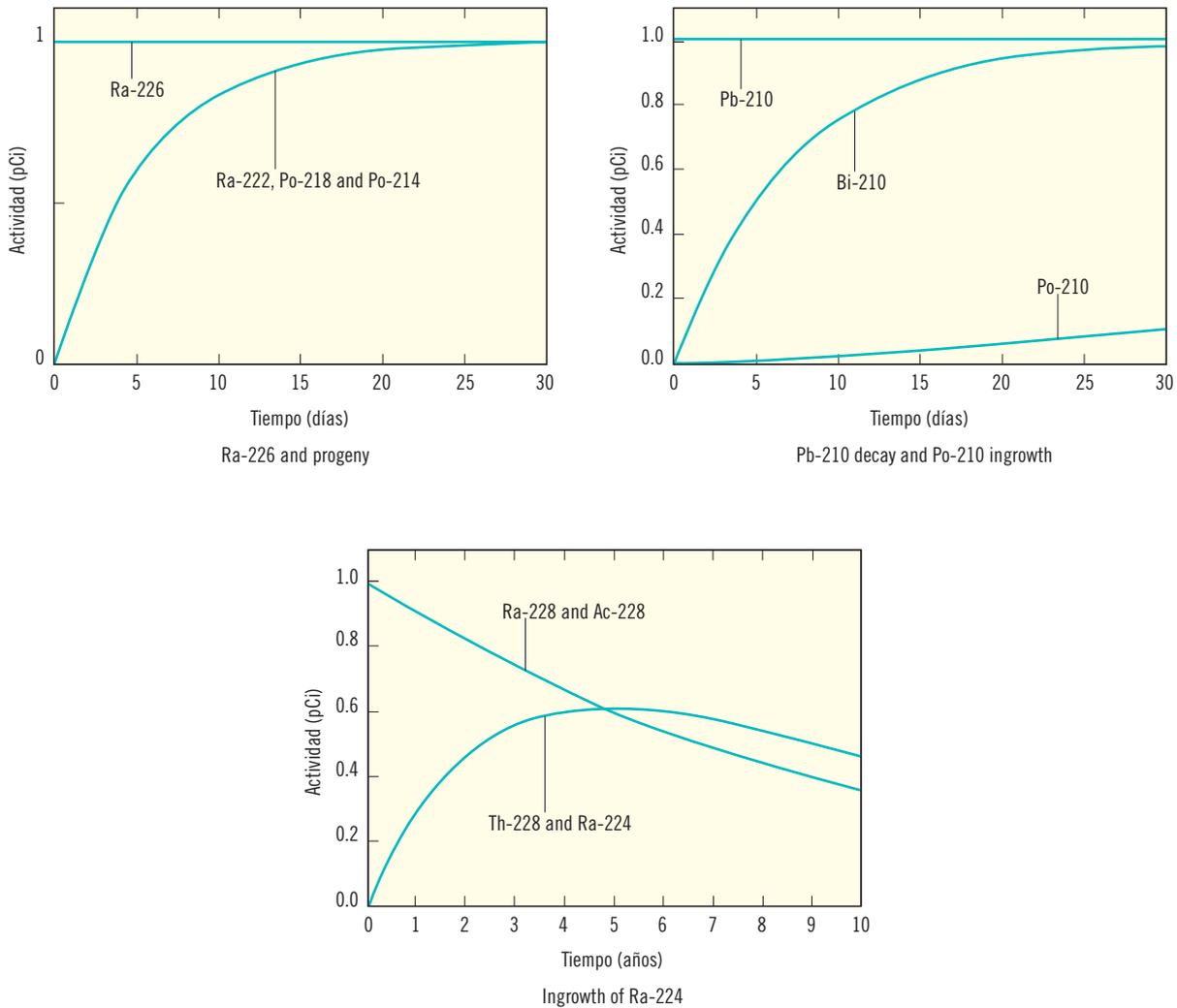
Por su parte, Arndt y West (2002) realizaron un detallado estudio experimental de los factores que afectan a los resultados de la actividad alfa total obtenidos por el método de desecación, en función de los isótopos presentes en el agua, del patrón utilizado y del tiempo de espera para la medida. Concretamente, publicaron el efecto observado para los siguientes isótopos: ^{226}Ra y descendientes (Arndt y West, 2007), ^{224}Ra y ^{226}Ra (Arndt y West, 2008), ^{228}Ra (Arndt y West, 2008b) y

^{210}Po y ^{210}Pb (Arndt y West, 2008c). Además, desarrollaron un modelo para determinar la contribución de cada radionucleido a la actividad alfa total. A continuación, se resumen brevemente algunos de los resultados obtenidos en estos trabajos.

En el estudio de Arndt y West, (2002) se realiza, en primer lugar, una evaluación de los potenciales radionucleidos emisores alfa que pueden contribuir significativamente al índice de actividad alfa total. Así, para la serie del ^{238}U , los principales radionucleidos que contribuyen a dicho índice son: ^{238}U , que es el radionucleido inicial de la serie; ^{234}U , que aparece en la fase acuosa como consecuencia del efecto de retroceso de los núcleos de ^{234}Th al producirse una desintegración alfa; el ^{226}Ra , dado su periodo de semidesintegración y sus descendientes emisores alfa (^{222}Rn , ^{218}Po , y ^{214}Po) junto con el ^{210}Po . Tomando como escala de tiempo 30 días, en la gráfica de la figura 3.2 se aprecia cómo, partiendo de una actividad de 1 pCi de ^{226}Ra , en tan solo 20 días sus descendientes ^{222}Rn , ^{218}Po , y ^{214}Po alcanzan el equilibrio secular. Por otro lado, la presencia de ^{210}Pb en la cadena de desintegración del ^{226}Ra produce una reducción del ^{210}Po , sin embargo, para 1 pCi de ^{210}Pb , en 30 días la actividad de su descendiente ^{210}Po ha crecido una quinta parte. Por lo que respecta a la serie del ^{232}Th , únicamente cabe destacar la presencia de ^{224}Ra y de sus descendientes, que tienen periodos de semidesintegración muy cortos. La actividad de los radionucleidos precedentes al ^{224}Ra , tal y como se observa en la figura 3.2, tienen un menor efecto en el índice de actividad alfa total, puesto que su crecimiento se presenta en una escala de tiempo considerablemente mayor.

Una experiencia interesante que los autores presentan, es la cuantificación de la contribución de cada uno de los emisores alfa presentes en una muestra de agua, al índice de actividad alfa total obtenido por el método de desecación. Para ello, partiendo de una muestra real, cuyo índice alfa total medido era de 29 pCi/L, calculaban con un modelo de simulación que proponen, las eficiencias de detección de cada uno de dichos radionucleidos. En la tabla 3.1, que presentan en su publicación, se puede observar que la eficiencia obtenida para cada uno de los emisores alfa oscila dentro del rango 7,0 – 16,7%. De hecho, los radionucleidos que mayor

Figura 3.2. Evolución temporal de la actividad de una muestra en función de los radionucleidos presentes (Arndt y West, 2002).



contribución tienen en el índice de actividad alfa total, son los descendientes del ^{226}Ra y el ^{224}Ra , cuyas eficiencias de detección están dentro del rango 9,6 – 16,7%. Estos resultados llevan a la conclusión de que el índice de actividad alfa total no es igual a la suma de las actividades de los isótopos del uranio y del ^{226}Ra y, tal y como se aprecia en la tabla 3.1, dicha suma corresponde al 22% del índice de actividad alfa total medido.

Otro factor que tiene importancia en la determinación del índice de actividad alfa total, es la geometría del residuo obtenido. Tras las pruebas que se llevaron a cabo comparando sustratos rugosos, frente a sustratos uni-

formes, mediante el método de desecación, tanto en las muestras, como en los patrones (utilizando ^{230}Th), observaron que el peso de este factor puede producir diferencias del orden del 27%.

También se observó que es importante el efecto que los tiempos transcurridos entre la recolección de la muestra, la preparación de la misma y su medida tienen sobre el índice de actividad alfa total. De hecho, en sus resultados observaron como una muestra real que contenía 2 pCi/L de ^{226}Ra , 2 pCi/L de ^{228}Ra , 3 pCi/L de ^{224}Ra , 1 pCi/L de ^{238}U y 5 pCi/L de ^{234}U puede presentar un índice de actividad alfa total superior al nivel le-

Tabla 3.1. Simulación del índice alfa total de una muestra de agua (Arndt y West, 2002)

Radionucleido	Eficiencia	Actividad (pCi/L)	Contribución al índice alfa total (pCi/L)
²³⁰ Th	0,070	—	
²³⁴ U	0,075	2,13	2,28
²³⁸ U	0,047	0,16	0,11
²¹⁰ Po	0,102	0,01	0,02
²²⁶ Ra	0,076	3,90	4,21
²²² Rn	0,111	0,14	0,22
²¹⁸ Po	0,096	0,14	0,19
²¹⁴ Po	0,159	0,11	0,24
²²⁴ Ra	0,118	3,52	5,94
²²⁰ Rn	0,136	3,52	6,85
²¹⁶ Po	0,146	3,52	7,34
²¹² Bi	0,131	0,24	0,45
²¹² Po	0,167	0,49	1,18
		Actividad total = 17,89	Índice alfa total = 29,00

gal, si se mide 3 días después de su recogida y preparación y, que tras 7 días, dicho índice ya se encuentra por debajo del umbral legal. Esto se debe a que, por un lado han crecido los descendientes del ²²⁶Ra, pero que su contribución al citado índice es poco significativa, frente a la contribución del ²²⁴Ra y sus descendientes, que trascurridos 7 días desde su preparación, se han desintegrado.

No obstante lo anterior, el principal factor que afecta al índice de actividad alfa total, es el patrón utilizado para la obtención de las curvas de calibrado. Si la muestra de agua contiene principalmente uranio, los resultados más concordantes del índice de actividad alfa total se obtienen según estos autores, con las curvas de calibrado obtenidas con ^{nat}U o ²³⁰Th, mientras que si utilizan las curvas obtenidas con ²⁴¹Am, el resultado puede ser hasta un 50% inferior. Por otro lado, si se trata de una muestra que contiene principalmente ²²⁶Ra o ²²⁴Ra, la curva de ²⁴¹Am es la que presenta un índice alfa total más aproximado, puesto que con las curvas de ^{nat}U y ²³⁰Th se obtiene una sobre estimación del índice de actividad alfa total.

Las conclusiones a las que finalmente llegan son las siguientes: 1º) El índice de actividad alfa total contiene principalmente la contribución de ²³⁴U, ²³⁸U y ²²⁶Ra. Si se usa ²³⁰Th como patrón para las curvas de calibrado,

entonces la contribución de estos radionucleidos al índice de actividad alfa total, es igual a la suma de sus actividades. Ahora bien, si la muestra contiene ²²⁸Ra, entonces está presente el ²²⁴Ra y sus descendientes. Si no ha transcurrido tiempo suficiente para su desintegración, en general, el índice de actividad alfa total estará constituido por las contribuciones de los descendientes del ²²⁶Ra y del ²²⁴Ra. 2º) Es usual asumir erróneamente que la suma de las actividades de U y del ²²⁶Ra deben ser iguales al valor del índice de actividad alfa total. En general, este no es el caso, puesto que la contribución a dicho índice de los descendientes del ²²⁶Ra y ²²⁴Ra es importante. Además, la contribución de alguno de los descendientes puede exceder la de su progenitor, puesto que la eficiencia de detección es más elevada.

3.2. Métodos para la determinación del índice alfa total

En las aguas, previamente acidificadas, se realiza la determinación del índice alfa total mediante tres métodos diferentes habitualmente referenciados en la bibliografía: el método de “evaporación parcial” o de “evaporación”, el de “evaporación total” o de “deseccación” y el de “coprecipitación”. La medida de la actividad alfa se lleva a cabo dependiendo de la metodología de preparación seleccionada, con detectores de centelleo sólido

de ZnS(Ag), con detectores de centelleo líquido o con detectores proporcionales de flujo de gas.

A continuación, se describen brevemente las principales ventajas de cada uno de éstos métodos.

Las principales ventajas del método de desecación son que es un método sencillo y rápido.

Por su parte, el método de coprecipitación permite obtener límites de detección más bajos que los que proporcionan los otros dos métodos y fácilmente producen preparaciones relativamente homogéneas. Sin embargo, éste es un procedimiento más laborioso que los otros dos en la fase de la preparación de la muestra.

Por último, el uso de la técnica del centelleo líquido como una alternativa más para la medida del contenido alfa total y beta total en aguas es relativamente reciente. De hecho, no fue hasta 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 producidos simultáneamente. Estos sistemas permiten la determinación simultánea de ambos parámetros. Este hecho, unido a las elevadas eficiencias de detección de la citada técnica, así como a la preparación de una única muestra mediante un procedimiento relativamente sencillo, impulsaron el uso del centelleo líquido como alternativa a los otros dos métodos antes citados o clásicos.

3.2.1. Método de desecación y medida en contadores proporcionales de flujo de gas o con contadores de centelleo sólido

Numerosos organismos y autores han elaborado normas o empleado el método de desecación para la determinación del índice de actividad alfa total. En la norma publicada por la EPA (1980), se indican los valores de la precisión y exactitud obtenidos en una intercomparación entre 18 laboratorios, utilizando un patrón de calibrado de ^{241}Am y realizando la medida a partir de los 2 días. La precisión obtenida para 3 muestras de agua fue del 11-15 % y la exactitud del 10% para el ^{241}Am . En la norma publicada por la ASTM (1996), también se indican los valores de la precisión (5-8%) y la exactitud (5%).

La norma ISO/DIS 9696:1992 (ISO, 1992) especifica el método a seguir para la determinación del índice de actividad alfa total en aguas no salinas. En esta norma se recomienda el uso de ^{241}Am frente a ^{239}Pu para obtener las curvas de calibrado. Con respecto al uso de un patrón de U de composición isotópica conocida, indica que el índice de actividad alfa total determinado en presencia de transuránidos artificiales puede incrementarse significativamente, puesto que la energía de éstos es superior a la de los isótopos de U.

Varios autores estudian cómo optimizar el procedimiento de desecación (Mills y col., 1991) y la curva de autoabsorción (Hewitt, 1998; Semkov y col., 2004; Martín-Sánchez, y col., 2009). Se citan a continuación diversos ejemplos.

Hewitt (1998) realizó un trabajo en el que desarrolla un calibrado para la medida del índice de actividad alfa y beta total con residuos salinos significativos. Tal y como indican en su trabajo, tradicionalmente los procedimientos de desecación o de evaporación total de la muestra de agua sobre una plancheta, para la medida de estos índices, limitan los residuos salinos hasta 5 mg/cm² para el índice alfa total y hasta 10 mg/cm² para el beta total, que equivalen a unos 100 y 200 mg, respectivamente. En dicho trabajo se preparan curvas de calibrado con sales de carbonato y nitrato de sodio, con residuos máscicos de hasta 1,5 g. Concluyen que los índices de actividad alfa y beta total obtenidos con residuos salinos elevados, son comparables a los obtenidos con residuos salinos convencionales, siempre y cuando se posean curvas de calibrado adecuadas. Por otro lado, indican que las incertidumbres de recuento y los límites de detección son más favorables para los mayores residuos salinos.

Pujol y Suárez-Navarro (2004) han estudiado la influencia que tienen las sales utilizadas para preparar la curva de calibrado en la determinación del índice de actividad beta total. Aun cuando éste no es el objeto concreto del presente estudio, sí lo son las conclusiones que se desprenden del citado trabajo. Para ello emplearon 3 tipos de sales sódicas (carbonato, sulfato y nitrato). Los resultados obtenidos muestran que al usar el carbonato de sodio se produce efervescencia al añadir

los patrones, generalmente disueltos en HNO_3 1M, con la consiguiente pérdida. Observan, además, que tanto el sulfato de sodio, como el carbonato de sodio, presentan un aumento de masa de hasta un 6% debido a la hidratación. Finalmente, concluyen que, para el índice de actividad beta total, la sal más adecuada es el nitrato de sodio calcinado a 400 °C, puesto que es con la que con mayor precisión se ha obtenido la curva de autoabsorción y, además, es la más estable en el tiempo.

Martín Sánchez y col. (1999) realizaron un estudio de la influencia de la autoabsorción en la determinación del índice de actividad alfa y beta total. Para ello prepararon planchetas de acero con ^{241}Am y $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, utilizando como sal carbonato de sodio y desecando a una temperatura controlada de 80°C. Los resultados obtenidos los compararon con los resultados proporcionados por una simulación Monte Carlo. Concluyen en su trabajo que la variabilidad asociada a la autoabsorción del sustrato de la muestra hasta un espesor de 25 mg/cm², no afecta significativamente en la precisión de la determinación del índice de actividad beta total. No ocurre así para el índice de actividad alfa total, en donde por encima de espesores de 10 mg/cm², aparecen problemas en el ajuste de la curva de autoabsorción.

Por su parte, Semkow y col. (2004) realizaron un estudio de la curva de autoabsorción para la determinación del índice de actividad alfa total en contadores proporcionales de flujo de gas. Para favorecer la uniformidad del depósito de las sales en la plancheta, utilizan dos métodos para eliminar el pulido del interior de la plancheta, mediante chorros de arena y de alúmina a 80 y 40 psi de presión. Por otro lado, propusieron una mejora del método de desecación sobre plancheta propuesto en la EPA, que consistía en una evaporación en dos fases. La temperatura de evaporación sobre plancheta la controlaron con un termopar a 91° C. Para eliminar los cloruros de la muestra de agua utilizaron HNO_3 10%, que añaden directamente sobre la plancheta, no indicando sin embargo el volumen empleado para tal fin. Concluyeron que su método de doble evaporación favorecía la deposición de las sales en las planchetas, de forma más uniforme cuando éstas eran sometidas a un lijado con chorros de arena o de alúmina.

Por otro lado, otros autores consideran primordial la uniformidad del residuo salino en las planchetas. Así, Zikovsky (2006) utiliza el procedimiento de la EPA (1980), pero a la hora de añadir la muestra sobre la plancheta, utiliza un tubo flexible al que en su extremo tiene acoplada una aguja de gran calibre. La muestra cae en la plancheta por gravedad, que está situada en un calentador, con un pequeño dispositivo que se mueve de forma circular con respecto a la aguja.

3.2.2. Método de coprecipitación y medida en contadores proporcionales de flujo de gas o con contadores de centelleo sólido

A continuación, se describe brevemente el tratamiento que debe aplicarse a la muestra, para su preparación por aplicación del presente método. Inicialmente, la muestra de agua se calienta a ebullición, para eliminar los carbonatos y el radón presentes en la misma. Posteriormente, mediante la adición de un portador de bario y de hierro, se precipitan el sulfato de bario y el hidróxido de hierro, de forma que el radio, el polonio y los actínidos también son coprecipitados. Finalmente, se filtra el precipitado formado y se mide la actividad en los detectores antes indicados.

Whittaker, en 1986 validó el método de coprecipitación, con la realización de una intercomparación entre 18 laboratorios, utilizando como patrón de calibrado el ^{230}Th y realizando la medida a las 3 horas después de finalizar la preparación de la muestra. Se analizaron diferentes aguas, con distintas concentraciones radiactivas, obteniéndose valores de precisión del 10-15 % y de exactitud del 5 % (Whittaker, 1986). También observó la existencia de resultados comparables entre el índice de actividad alfa total obtenido por el método de coprecipitación y la concentración de ^{226}Ra , utilizando como patrón de calibración el ^{230}Th , al efectuar el recuento a las 3 horas de haber concluido la preparación.

Los procedimientos recomendados por la EPA (1984) y APHA (1998), recogen en sus normas los mismos valores de exactitud y precisión publicados por Whittaker (1986).

El procedimiento de coprecipitación antes descrito coincide en gran medida con el propuesto en el trabajo de

Suárez-Navarro y col. (2002), para determinar el índice de actividad en muestras de agua de mar. Cabe destacar de este trabajo, que a pesar de la significativa cantidad de sales existentes en las citadas muestras, no se produce ningún aumento significativo en el residuo coprecipitado. En cuanto a la medida del precipitado obtenido se indica que ésta debe efectuarse a partir de los 2 días desde la preparación, empleando como patrón de calibración el ^{241}Am . En este último aspecto también coinciden otros autores (CSN, 2005; Pozuelo y col., 1995).

Varios autores han estudiado diversos aspectos de la metodología de coprecipitación. Se han publicado estudios relacionados con la precipitación de actínidos (Lozano y col., 1997), del uranio (Lozano y col., 1999), del ^{210}Pb (Nakano, y col., 2008) y diversos estudios donde se comprueba la precipitación total de los emisores alfa en una muestra de agua. Por ejemplo, en las publicaciones de Parsa y col. (2005) y de Pozuelo y col. (1995) se observa que la precipitación del ^{226}Ra , ^{224}Ra y ^{228}Ra es cuantitativa durante el proceso de coprecipitación y en la tesis doctoral de Suárez-Navarro (2009) también se comprueba la coprecipitación de los emisores alfa tales como el uranio, plutonio, americio y polonio. Además, Parsa y col. (2011) también estudian en cuál de las dos sales ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ o BaSO_4) tienden a coprecipitar, con un rendimiento cuantitativo, los isótopos ^{230}Th , ^{209}Po , ^{241}Am , $^{\text{nat}}\text{U}$, ^{226}Ra , ^{228}Ra .

Como consecuencia de la autoabsorción de las partículas alfa en el residuo obtenido en la preparación radioquímica, se han realizado diversos estudios para la obtención de curvas de autoabsorción. Así, se han estudiado experimentalmente las curvas de autoabsorción usando ^{230}Th (Parsa y col. 2005; 2011) y ^{241}Am (Suárez-Navarro y col., 2002; Suárez-Navarro, 2009; Parsa y col. 2011) como patrones de calibración. Por su parte, Dickstein y col. (2008) estudiaron la influencia de los sólidos precipitados en los factores de autoabsorción, utilizando el ^{230}Th como patrón de calibración.

3.2.3. Método de concentración y medida por centelleo líquido

La técnica del centelleo líquido inició su desarrollo en la primera mitad del siglo XX y es ampliamente usada para la medida de la radioactividad en diferentes campos

tales como la arqueología o la medicina. Sin embargo, el uso del centelleo líquido como alternativa para la medida del contenido alfa total y beta total en aguas es mucho más reciente. A finales de los años 80 aparecieron los primeros equipos con sistemas de discriminación de impulsos (PDI), capaces de distinguir entre impulsos alfa y beta producidos simultáneamente. 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 la posibilidad de preparar una única muestra mediante un procedimiento muy sencillo, impulsaron el uso del centelleo líquido como alternativa a la medida con detectores de ZnS y contadores proporcionales de flujo de gas.

En los últimos años se han publicado diversos estudios sobre la determinación de la actividad alfa/beta total en aguas mediante centelleo líquido (tabla 3.2). La experiencia ha demostrado que pese a las ventajas que presenta la técnica, el centelleo líquido depende de múltiples variables, lo cual dificulta la comparación de resultados, un aspecto esencial en este tipo de análisis.

La medida simultánea de la actividad alfa y beta total por centelleo líquido requiere de una calibración del equipo para establecer el valor óptimo del PDI. Para ello, se calcula el valor de interferencia total, sumando la interferencia alfa y la interferencia beta, en función del PDI. La interferencia alfa se define como el porcentaje de impulsos que se clasifican como beta al medir un emisor alfa puro, mientras que la interferencia beta se define como el porcentaje de impulsos que se clasifican como alfa al medir un emisor beta puro. Los dos factores que condicionan esta calibración son el *quenching*, que está relacionado con la matriz, y la energía de los radionucleidos empleados. Asimismo, la matriz tiene un efecto significativo en la discriminación de los impulsos. En el caso del agua, el contenido de sales en solución, así como la adición de sustancias durante el tratamiento de la muestra, pueden afectar al *quenching*, que se define como cualquier interferencia presente en la muestra que causa una reducción de la señal medida, provocando el desplazamiento del espectro registrado en el multicanal hacia bajas energías. El efecto del *quenching* en estas medidas ha sido estudiado ampliamente, considerando diversos agentes químicos, tanto compuestos orgánicos —tetracloruro de carbono, ni-

trometano, acetona—, como inorgánicos — ácidos y sales—. Sin embargo, estos estudios no pretendían cubrir un rango de matrices amplio, sino simular el comportamiento de las muestras de interés en las condiciones establecidas, ya que se ha observado también que los diferentes agentes actúan siguiendo mecanismos distintos (Villa y col., 2003; DeVol y col., 2007; Pujol y Sánchez-Cabezas, 1997; Pates y col., 1998; Rodríguez y col., 1998). Por otra parte, la presencia de sales en la matriz acuosa no parece ser un factor importante. En concreto, Zapata-García y col. (2009a) realizaron la medida de muestras de aguas de mar, en las condiciones de calibración establecidas para aguas superficiales concentradas, y demostraron que no se observaba desplazamiento de los espectros.

Establecer conclusiones generales en base a los trabajos publicados resulta difícil, ya que a menudo éstos emplean diferentes condiciones de trabajo. Sin embargo, parece probado que la calibración debe hacerse en base a las muestras que posteriormente se analizarán y que el uso de agentes ha de servir para emular este comportamiento y no para cubrir un rango muy amplio de parámetros de *quenching*.

Otro aspecto que influye en la calibración del detector son las energías de los emisores empleados como patrones de calibrado. La energía del radionucleido emisor está relacionada con los mecanismos de producción de luz en el seno de la mezcla de centelleo y por lo tanto, la interferencia observada para un determinado PDI no será el mismo para todos los radionucleidos y consecuentemente, siempre se comete un error al aplicar estas condiciones sobre otros emisores. Este hecho se ha de considerar en la calibración para escoger un emisor adecuado, que no dé lugar a errores significativos. Dado que el rango energético de los emisores beta es muy superior al de los alfa, en algunos estudios se asumía que la energía beta era la única que influía en la calibración (Yang, 1994; Pates y col., 1998). Recientemente Salonen (2006a) demostró que la energía alfa también influye en la interferencia y que este efecto es mayor cuanto menor es la energía alfa. El emisor alfa más habitual en la calibración para alfa/beta total es el ^{241}Am junto con el $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ como emisor beta. Estos son los emisores que cita la norma italiana UNI 11260 (UNI, 2008) para la determinación de actividad alfa total y be-

ta total en agua mediante centelleo líquido. Si bien éstos no son los únicos radionucleidos que pueden usarse. Otros autores emplean también el ^{230}Th , ^{226}Ra , $^{\text{nat}}\text{U}$ o ^{210}Pb como emisor alfa y ^{137}Cs , ^{40}K , ^{32}P o ^{36}Cl como emisores beta (Pujol y Sánchez-Cabezas, 1997; Wong y col., 2005; Salonen, 2006b; Forte y col., 2007). La norma ISO 11704 (2010), publicada durante la realización del proyecto, añade a los anteriores el ^{236}U como emisor alfa útil para la calibración.

Por lo tanto, siempre se comete un error al aplicar unas condiciones (obtenidas con un patrón de calibrado de una determinada energía) sobre otros emisores (energías diferentes a las del patrón de calibrado). Este hecho se ha de considerar en la calibración, para escoger un emisor adecuado que no dé lugar a errores significativos.

Además de la calibración, otro aspecto importante en el análisis de actividad alfa y beta total mediante centelleo líquido es el tratamiento de la muestra. En este sentido la literatura aporta también numerosas contribuciones. Dado que el radón y sus descendientes de vida corta están excluidos de la definición del parámetro alfa total, el tratamiento de la muestra ha de permitir eliminarlos. Los métodos más habituales consisten en una concentración de la muestra, generalmente de 100 ml, previamente acidificada y en su mezcla posterior con el cóctel de centelleo para efectuar su medida. La etapa de evaporación permite tanto la eliminación del radón, así como el mejorar los límites de detección. Sobre este esquema existen diferentes modificaciones, como son la concentración a sequedad de la muestra, para disolver nuevamente el residuo sólido en una solución ácida o el cambio final del medio. Existen también métodos alternativos de tratamiento de la muestra que emplean la liofilización o la concentración de los analitos sobre resinas de extracción cromatográfica. La Tabla 3.2 resume los diferentes métodos que se pueden encontrar en la literatura.

3.3. Comparación entre los tres métodos de determinación

Durante los últimos años, algunos autores han comparado los resultados del índice de actividad alfa total obtenidos con varios de los métodos descritos anteriormente.

Tabla 3.2. Resumen de métodos utilizados para la determinación del contenido alfa total en agua por centelleo líquido.

Referencia	Vol. Inicial	Tratamiento	Vial	Cóctel	Prop.	Equipo	t medida	AMD
Sánchez-Cabeza y col. 1995	100 mL	Concentración a 10 mL	PE	Optiphase Hisafe 3	8:12	Quantulus 1220	360 min	0,012 Bq/L
Dávila Rangel y col. 2001	1 L	Concentración a 8 ml	PE	—	8:12	Wallac 1411-001	360 min	—
Rusconi y col. 2004	1 L	Acidificación a pH=2,5 con HNO ₃ y concentración a 100 ml	PE	Optiphase Hisafe 3	8:12	Quantulus 1220	1000 min	0,008 Bq/L
Kleinschmidt 2004	100 ml (x2)	Acidificación y concentración en el vial de medida (80°C). Disolución en H ₃ PO ₄ a 50°C.	PE	Ultima Gold AB	2:12	Packard Tricarb 3170 TR/SL	250 min	0,05 Bq/L
Happel y col. 2004	100 mL	Acidificación a pH 2 con HCl y adición de resina específica Agitación 30 min, retirada resina y secado Mezcla de resina seca con cóctel en el vial de medida	PE	Ultima Gold AB Optiphase Hisafe 3	-:19 ml	Quantulus 1220	< 4 h	0,04 Bq/L
Wisser y col. 2006	150 mL	Congelación (-22°C), liofilización y disolución del residuo con HCl	—	Aqualight	—	Triathler	1440 min	0,013 Bq/L
Salonen 2006a	38 mL	Liofilización de la muestra y disolución del residuo en 1 ml de HCl 0.5M. Medida un mes más tarde.	PE teflonado	Optiphase HiSafe 2	1:21	Quantulus 1220 Guardian	3 h	0,02 Bq/L
Ruberu y col. 2008	100 mL	Acidificación con HNO ₃ y concentración a 3-5 ml. Transferir al vial, calentar a sequedad, añadir 5 ml HNO ₃ 0.1M y calentar con el vial cerrado	vidrio	Ultima Gold AB	5:15	Quantulus 1220	100 min	0,052 Bq/L
Staffová, P. y col. 2006	1 L	Acidificación con HCl y evaporación a sequedad. Redisolución con 4mL de agua destilada.	vidrio	Rotiszint eco plus	4:15	—	10000 s	0,03 Bq/L
Zapata-García y col. 2009b	100 ml	Acidificación (pH=2,5) Concentración a 10 ml	PE	Ultima Gold AB	8:12	Quantulus 1220	400 min	0,013 Bq/L

Parsa y col. (2005) compara los métodos de desecación (EPA, 1980) y el de coprecipitación (EPA, 1984), obteniendo resultados comparables cuando realiza las medidas de las muestras a las 3 horas de la preparación.

Camacho y col. (2009) observa en muestras de agua que contienen uranio, que la actividad alfa total obtenida con el método de coprecipitación calibrado con ^{241}Am no presenta diferencias significativas con el contenido en uranio total de las mismas, mientras que la actividad alfa total obtenida con el método de desecación sí que muestra diferencias significativas con su contenido en uranio total. En las muestras de agua que contienen radio, los valores de la actividad alfa total obtenidos por el método de coprecipitación difieren notablemente del contenido en radio de las muestras analizadas. Dependiendo de los isótopos emisores alfa presentes en la muestra de agua, los precisados dos

métodos de determinación del índice alfa total pueden no ser representativos de la actividad de estos isótopos, especialmente si la muestra contiene isótopos de radio.

Por su parte, Zapata-García y col. (2008) comparan en su trabajo los tres métodos de preparación. Obtuvieron los valores más bajos para el método de desecación, que con los otros dos métodos. Las mayores discrepancias se observaron en muestras con presencia de ^{226}Ra .

Jobbágy y col. (2010) recopilan información general de las tres metodologías mencionadas anteriormente. Principalmente se discute sobre las ventajas y desventajas de las tres metodologías teniendo en cuenta los siguientes parámetros: fondo, eficiencia de recuento, interferencias de la muestra, actividad mínima detectable, tiempo de recuento y tiempo requerido para la preparación.

MÉTODO DE DESECACIÓN



4

4.1. Estudio de la calibración de los equipos de medida

4.1.1. Estudio de la matriz salina más adecuada para preparar planchetas patrón

Con frecuencia, la inmensa mayoría de los diversos procedimientos y normas internacionales existentes (EPA, 1980), (ASTM, 1996), (ISO, 2005) para la determinación del índice de actividad alfa total por el método de desecación y posterior medida de su residuo seco, indican que para la preparación de la curva de calibración en eficiencias, se debe utilizar una sal sódica. En concreto, en la norma ISO (ISO, 2005) se indica que tanto las muestras como los patrones se deben someter a un proceso de sulfatación, con lo cual la matriz salina resultante está primordialmente compuesta por sulfatos sódicos. Por otro lado, en el procedimiento 1.9 del CSN (CSN, 2005) se recomienda el uso de nitrato sódico, aunque se dejan asimismo abiertas las opciones para usar otros tipos de sales sódicas, como puede ser el carbonato sódico.

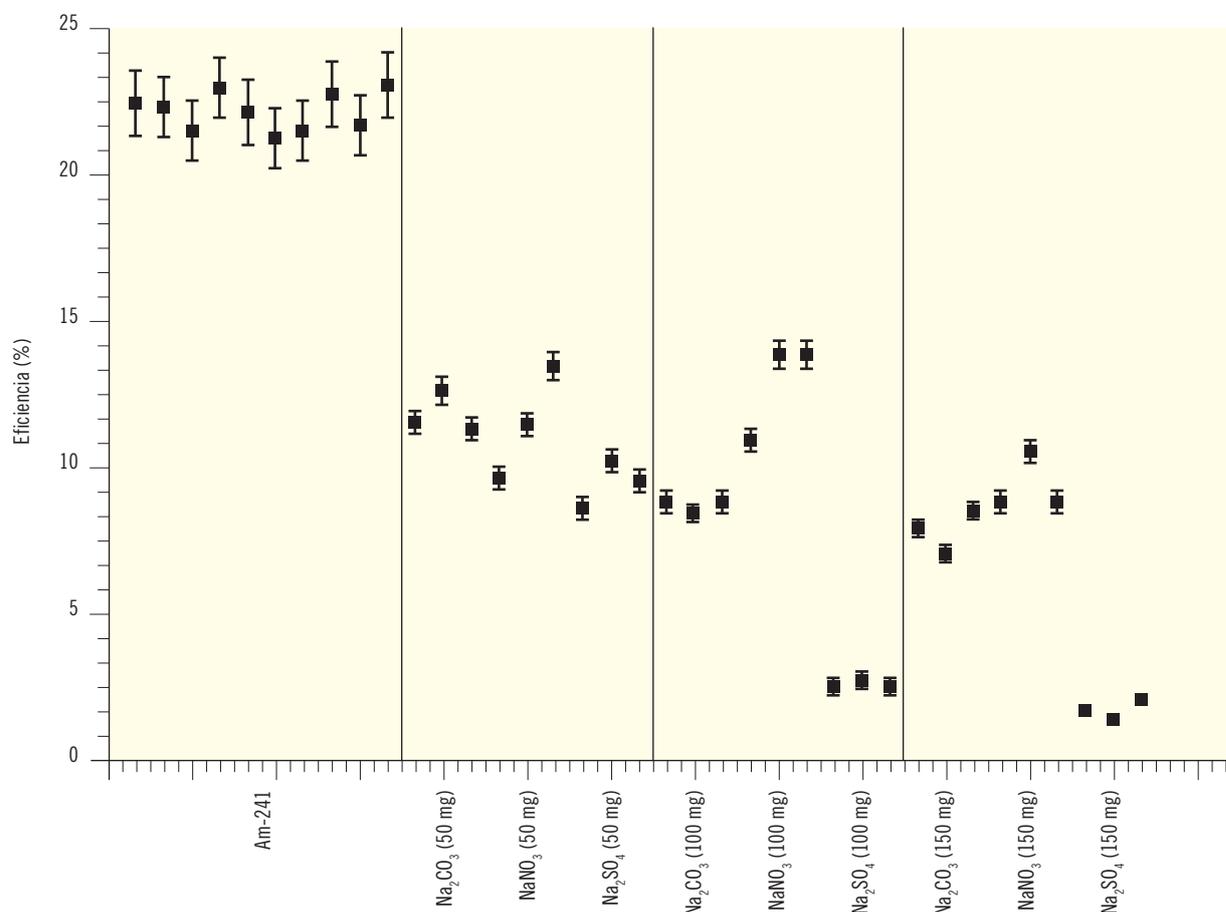
Con el propósito de cuantificar la variabilidad resultante en la eficiencia de detección, como consecuencia de usar diferentes matrices salinas, para preparar las curvas de calibración, en el presente estudio se han utilizado 3 diferentes tipos de sales sódicas: nitrato, carbonato y sulfato sódico, a las cuales se les ha incorporado la misma actividad del patrón radiactivo emisor alfa. La elección de los citados sustratos salinos obedece, principalmente, a su frecuente presencia en las aguas potables. En primer lugar, en éstas predomina la presencia de cationes Na^+ y Ca^{2+} . Por lo tanto, la matriz salina a seleccionar debe ser una sal sódica o cálcica. En segundo lugar, se descarta el uso de las sales cálcicas para la preparación de patrones, porque los cristales que se forman son significativamente más grandes que los obtenidos con sales de sodio y, en consecuencia, el resultado es un depósito menos homogéneo. Por otro lado, la existencia de aguas potables carbonatadas es elevada, siendo mayoría en las subterráneas (Catalán, 1990), lo cual podría justificar el uso de sales de carbonato de sodio como matriz salina para la preparación de las curvas de calibración. Por lo que respecta al uso de las sales de nitrato sódico, éste tiene su justificación en la adición de HNO_3 cc en proporciones significativas que

se lleva sistemáticamente a cabo para la conservación de las muestras de agua y en la preparación por el método de desecación sobre una plancheta (EPA, 1980), (CSN, 2005) para eliminar los cloruros presentes en la muestra, de forma que se provoca que predominen los aniones de nitrato, frente a los otros existentes en las citadas muestras de agua. De hecho, en las indicaciones realizadas en la normativa EPA (EPA, 1980) para la eliminación de los cloruros, se especifica la realización de varias reducciones de volumen con la adición de HNO_3 cc, para finalmente y tras añadir 10 mL de HNO_3 1N, trasvasar la muestra resultante a la plancheta. En último lugar, aun cuando la presencia de sulfatos en las aguas potables es relativamente escasa, el límite máximo de concentración de sulfatos en aguas potables, por ley, no debe ser superior a 250 mg/L (Directiva, 1998), es relativamente frecuente su presencia en aguas superficiales, frente a otras especies químicas minoritarias, hecho por el que se podría justificar que el sulfato sódico se incluya para su estudio, como una posible matriz salina adecuada para soportar al patrón.

Para cada uno de los sustratos salinos seleccionados, se han preparado por triplicado planchetas con tres depósitos distintos, comprendidos en el rango de valores habituales para los residuos secos que suelen obtenerse en la preparación por desecación de muestras de agua reales (50, 100 y 150 mg). Por otro lado, se han fabricado también 10 planchetas de depósito nulo, a las cuales se les ha incorporado un mismo patrón radiactivo. Únicamente en el caso de las planchetas de depósito nulo, y con el fin de mejorar la homogeneidad en la deposición del trazador en toda la superficie de la plancheta, se ha utilizado un giraplatos con velocidades inferiores a 40 rpm y se ha adicionado 0,1 ml de una disolución de tensoactivo al 1% (concretamente el polisorbato 20).

En la figura 4.1, se muestran los valores de la eficiencia experimental obtenidos con cada una de las planchetas preparadas utilizando sistemáticamente ^{241}Am como patrón. En primer lugar, cabe destacar que las 10 planchetas de depósito nulo presentan valores de la eficiencia muy similar entre sí, lo cual indica que el método de preparación es reproducible. Sin embargo, se puede apreciar que, en general existe una mayor dispersión en las réplicas que tienen un depósito no nulo. De hecho, las planchetas patrón fabricadas utilizando nitrato sódico

Figura 4.1 Eficiencia de detección (%) en función del depósito y del sustrato salino utilizado



co como matriz salina, presentan una mayor dispersión en las eficiencias de detección, que el que poseen las realizadas utilizando carbonato y sulfato sódico. Esto es consecuencia de que las planchetas que mayor homogeneidad presentan en la distribución del depósito salino son, como puede verse en la figura 4.2, las preparadas utilizando como matriz carbonato sódico, frente a las que se han elaborado utilizando sales de nitrato y sulfato (figuras 4.3 y 4.4). Es importante tener en consideración que para preparar las planchetas patrón antes descritas, no se ha realizado ningún tipo de abrasión de la superficie de la plancheta, ni se ha añadido ningún tensoactivo. Únicamente se han limpiado las planchetas con etanol y se ha añadido la disolución con la sal y posteriormente el patrón, llevándolo a sequedad. Como se mostrará en apartados sucesivos, se puede mejorar

considerablemente el resultado de la homogeneidad, utilizando algún método de abrasión para la superficie de las planchetas.

Otro resultado que se puede extraer de estas experiencias, es que existe una sensible reducción de la eficiencia de detección, cuando se utiliza como matriz salina el sulfato sódico, con respecto a la que se obtiene para idéntico espesor másico con los otros dos sustratos ensayados. Esto es en principio lógico dado que al estar integradas las moléculas de sulfato sódico por átomos con número de carga Z mucho mayor que los que integran los otros dos sustratos, la atenuación de las partículas alfa que atraviesan el sustrato de sulfato es, en consecuencia, también mayor que cuando atraviesan idénticos espesores másicos de nitratos o carbonatos.

Figura 4.2 Imagen de planchetas de 50mg de depósito, de carbonato sódico

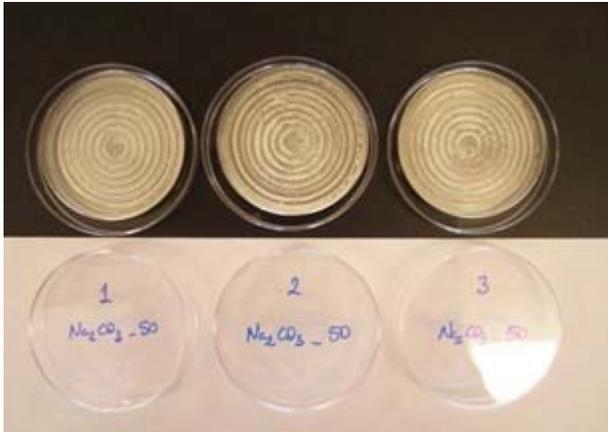


Figura 4.3 Imagen de planchetas de 50mg de depósito, de nitrato sódico

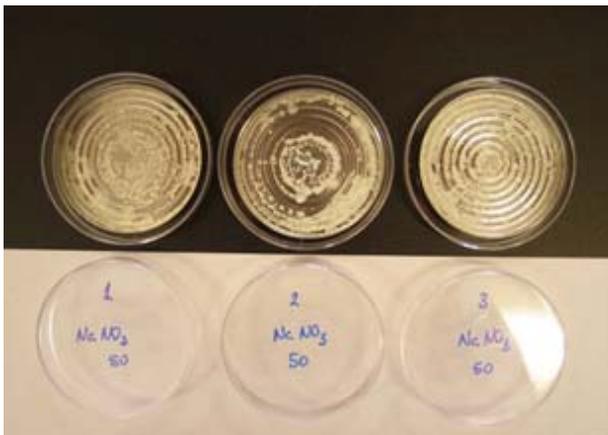
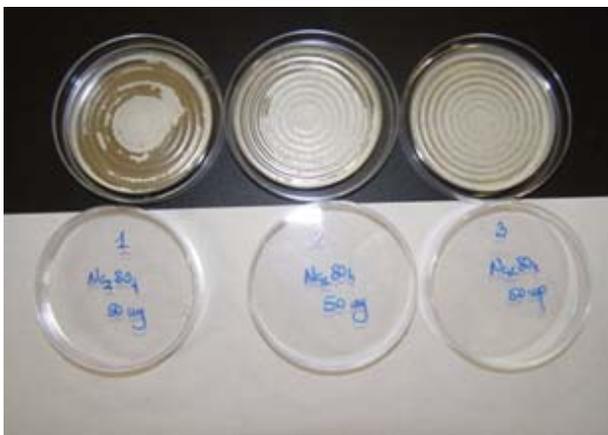


Figura 4.4 Imagen de planchetas de 50mg de depósito, de sulfato sódico



Así pues, de estas experiencias se puede inicialmente concluir, que si no se realiza una abrasión de la superficie interior de la plancheta, la matriz salina que presenta mayor homogeneidad es el carbonato sódico. Además, que se aprecia una significativa reducción de la eficiencia de detección cuando se utiliza como matriz salina el sulfato sódico, frente a los otros dos sustratos ensayados.

4.1.1.1. Evolución temporal del depósito salino de las planchetas patrón

Es necesario llevar a cabo un registro de la evolución temporal del comportamiento del depósito salino, para comprobar, por un lado, si se produce o no hidratación del mismo y, por otro lado, como afectan al mismo, tanto la hidratación, como otros factores no directamente observables, y la repercusión que todo ello tiene en la determinación de la eficiencia de detección.

En las figuras 4.5 a 4.7, así como en la tabla 4.1, se muestran los resultados obtenidos de la evolución temporal de la masa de los depósitos salinos añadidos a cada una de las planchetas patrón. Cabe destacar que la caída más o menos abrupta que se observa en la masa de los diferentes depósitos es consecuencia, como se indica en las figuras, de someter a parte de las planchetas utilizadas en esta experiencia, a un choque térmico a 400°C , cuyos resultados se describen más adelante.

De los resultados obtenidos se puede concluir que no existe una modificación significativa del depósito salino como consecuencia de la hidratación con el tiempo, en aquellas réplicas no sometidas a choques térmicos (R_1 y R_2) durante los primeros 300 días tras su fabricación, siendo la matriz más sensible a este efecto la del carbonato sódico, ya que es en la que se aprecia una mayor variación relativa de la masa del depósito a partir de los 300 días tras su preparación. No obstante, una vez transcurridos 600 días tras su preparación, las planchetas fabricadas con carbonatos, y en menor medida las de sulfatos, han sufrido un proceso de hidratación que se aprecia visiblemente en los depósitos, puesto que éstos aparecen despegados de la superficie de la plancheta. Por otro lado, en aquellas

réplicas sometidas a choque térmico (R_3) fabricadas con nitrato y sulfato sódico no se aprecia variación alguna del depósito tras 520 días después de aplicar dicho tratamiento térmico.

En conclusión, la matriz salina más estable en el tiempo es el nitrato sódico, tanto haya sido o no sometida a un choque térmico.

4.1.1.2. Efecto del choque térmico en la matriz salina

Se han realizado una serie de pruebas para determinar el efecto que como estabilizante mecánico del sustrato salino depositado en la plancheta, puede tener el someter a éste a un choque térmico. Para ello, se han seleccionado varias planchetas de cada uno de los sustratos salinos estudiados y se les ha sometido, en primer lugar, a un choque térmico a 180° C durante 10 minutos. Tras la medida de la actividad alfa de las planchetas en un contador proporcional de flujo de gas, se las ha sometido a un segundo choque térmico de 400° C durante 10 minutos. En la tabla 4.2, se muestran los valores de las masas de los depósitos salinos obtenidas tras la desecación convencional de las planchetas bajo lámpara de IR y tras someterlas a los distintos choques térmicos antes descritos.

Los resultados muestran que existe una pérdida de masa en los sucesivos choques térmicos para las planchetas patrón preparadas con carbonato y con sulfato sódico. De hecho, tras retirarlas del horno en donde se calentaron, se escuchaba el crepitar de las sales al enfriarse. Por el contrario, las planchetas con sales de nitrato no experimentan una pérdida apreciable de depósito en ninguno de los choques térmicos. Ocurre, además, que sometidas a 400° C los nitratos se funden y se distribuyen con una mayor homogeneidad en la superficie de la plancheta. Esto último, supone tal y como se podrá observar en las curvas de calibración, una modificación significativa de su eficiencia. En la figura 4.7b se muestran los valores de la eficiencia resultante tras la aplicación de los diferentes choques térmicos a las citadas planchetas. De nuevo debe destacarse el incremento de eficiencia que se observa en las planchetas fabricadas con nitrato sódico, en comparación con el no experimentado por las otras dos sales utilizadas.

Figura 4.5 Evolución temporal de la masa del depósito salino de las planchetas patrón preparadas con un sustrato de Na_2CO_3

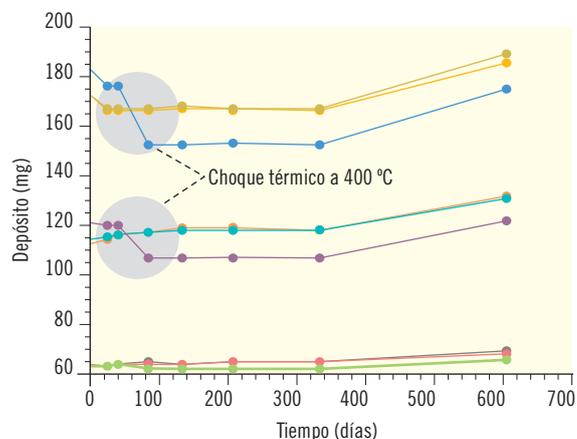


Figura 4.6 Evolución temporal de la masa del depósito salino de las planchetas patrón preparadas con un sustrato de NaNO_3

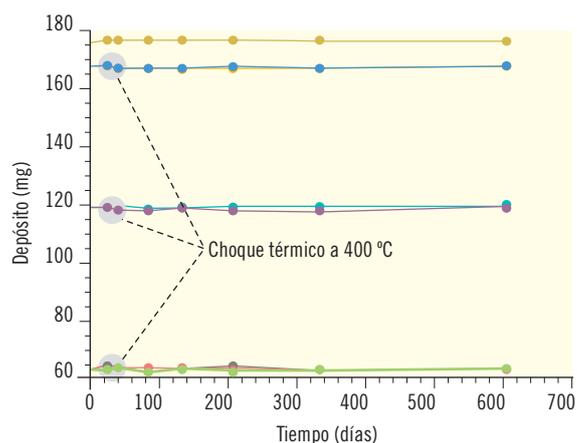


Figura 4.7 Evolución temporal de la masa del depósito salino de las planchetas patrón preparadas con un sustrato de Na_2SO_4

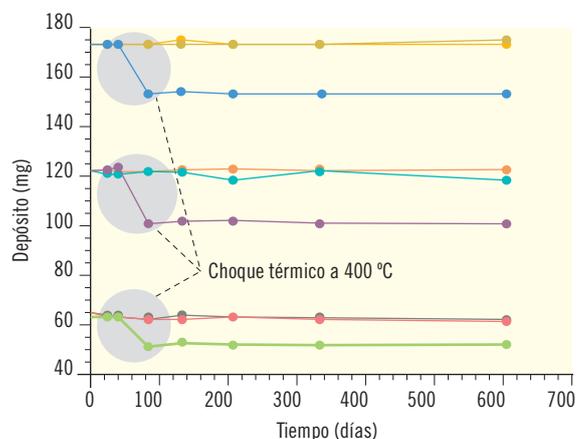


Tabla 4.1. Variación de la masa del depósito salino en función del tiempo. La variación relativa (variación %) es la diferencia porcentual entre la masa del depósito medida 607 días después del primer registro de masa efectuado. (Nota: Las réplicas 3 [R_3] fueron sometidas a choque térmico de 400° C a los 86 días de su fabricación. La variación relativa de la masa del depósito se ha calculado sobre la masa resultante tras dicho choque térmico).

Tiempo (d)	Carbonato Sódico			Carbonato Sódico			Carbonato Sódico		
	R_1 (50mg)	R_2 (50mg)	R_3 (50mg)	R_1 (100mg)	R_2 (100mg)	R_3 (100mg)	R_1 (150mg)	R_2 (150mg)	R_3 (150mg)
0	64	64	63	112	114	121	171	172	183
26	64	64	64	115	116	120	166	167	176
40	64	64	64	116	116	120	166	167	176
86	65	64	62	117	117	107	166	167	152
135	64	64	62	119	118	107	167	168	152
209	65	65	62	119	118	107	166	167	153
334	65	65	62	118	118	107	166	167	152
607	69	68	66	132	131	122	185	189	175
Variación %	7,9	7,4	7,0	18,1	14,5	13,8	7,6	10,0	15,2
Nitrato Sódico									
Tiempo (d)	R_1 (50mg)	R_2 (50mg)	R_3 (50mg)	R_1 (100mg)	R_2 (100mg)	R_3 (100mg)	R_1 (150mg)	R_2 (150mg)	R_3 (150mg)
0	63	62	62	118	118	118	167	176	167
26	63	62	62	118	118	118	167	176	168
40	63	62	62	118	118	117	167	176	167
86	63	62	61	118	118	117	167	176	167
135	63	62	62	118	118	118	167	176	167
209	63	62	61	118	118	117	167	176	167
334	62	62	62	118	118	117	167	176	167
607	62	61	62	119	118	118	167	176	168
Variación %	0,8	1,1	0,3	0,4	0,3	0,6	0,0	0,1	0,5
Sulfato Sódico									
Tiempo (d)	R_1 (50mg)	R_2 (50mg)	R_3 (50mg)	R_1 (100mg)	R_2 (100mg)	R_3 (100mg)	R_1 (150mg)	R_2 (150mg)	R_3 (150mg)
0	65	63	63	121	121	122	173	172	172
26	64	63	63	122	121	123	173	173	173
40	64	62	63	121	121	123	173	172	172
86	63	62	51	121	121	100	173	172	153
135	64	62	52	122	121	101	174	173	153
209	63	63	52	122	118	101	173	173	153
334	63	62	52	122	121	100	173	173	153
607	62	61	52	122	118	101	173	174	153
Variación %	4,5	2,4	0,8	0,1	2,2	0,5	0,3	0,7	0,4

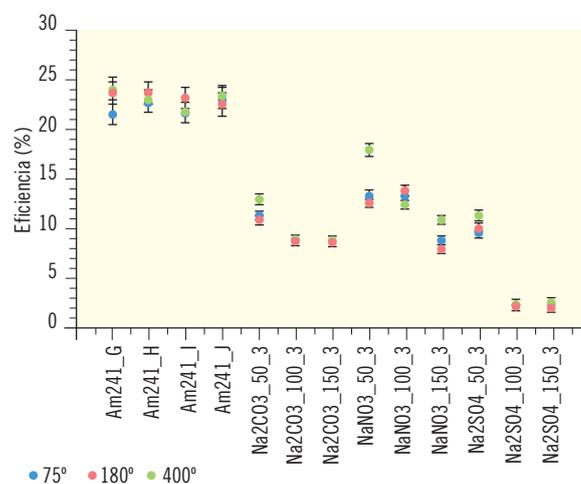
Tabla 4.2. Variación de la masa de los depósitos salinos tras someter las planchetas patrón a diferentes choques térmicos

Sustrato Salino	Código plancheta	Depósito salino (mg)		
		75° C	180° C	400° C
Na ₂ CO ₃	Réplica 3 (50 mg)	63,4	62	62
	Réplica 3 (100 mg)	121	108	107
	Réplica 3 (150 mg)	183,5	153	152
NaNO ₃	Réplica 3 (50 mg)	61,9	62	61
	Réplica 3 (100 mg)	117,5	118	117
	Réplica 3 (150 mg)	167,1	167	167
Na ₂ SO ₄	Réplica 3 (50 mg)	63,4	60	51
	Réplica 3 (100 mg)	122,3	117	100
	Réplica 3 (150 mg)	172,1	166	153

Es posible concluir, por lo tanto, que el sustrato salino más adecuado frente a un choque térmico de 400° C es el nitrato sódico, puesto que no se pierde una cantidad mensurable de depósito salino, se mejora la homogeneización del mismo en la superficie de la plancheta y, en consecuencia, se consigue una mayor estabilidad mecánica del depósito en la plancheta.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que si el patrón se ha sometido a un choque térmico, las muestras de agua a medir por este procedimiento y contra dicho patrón, también deben ser sometidas al mismo choque térmico, para reproducir las mismas condiciones de preparación que el patrón. Con el fin de determinar el efecto que sobre las planchetas muestras tiene el posterior choque térmico, en este trabajo se realizó este tipo de experiencia sobre 25 muestras de agua potable, recogidas en distintas localidades de la Comunidad Autónoma de Extremadura, con las que se llevó a cabo tiempo atrás un estudio del índice de actividad alfa/beta total. Para cada muestra de agua potable se preparó la correspondiente plancheta para la medida del índice de actividad alfa/beta total. Las muestras se prepararon y desecaron bajo lámpara de IR a una temperatura del orden de 100° C. Una vez realizada su medida en un contador proporcional de flujo de gas, se sometieron a un choque térmico de 400° C durante 10 minutos. Al finalizar el mismo y, tras enfriarse las planchetas, se volvió a determinar el depósito salino resultante en las mismas y se comparó con el

Figura 4.7b Variación de la eficiencia para diferentes planchetas patrón sometidas a distintos choques térmicos



obtenido antes del choque térmico. Los resultados mostraron una pérdida de depósito másico promedio del 30%, dentro de un rango 14 - 54%. En ninguna de las 25 muestras consideradas, el depósito másico resultó inalterado tras la aplicación del choque térmico.

De los resultados de esta experiencia se puede extraer como conclusión que no es aconsejable someter a muestras reales de agua, a choques térmicos de 400° C, ya que como se ha indicado con anterioridad, es altamente probable que se puedan producir unas pérdidas significativas y variables del depósito salino, que puedan alterar notablemente los resultados inicialmente obtenidos en la determinación del índice de actividad alfa total. Sin embargo, existen situaciones en las que es recomendable aplicar el antes descrito choque térmico al depósito de la plancheta. Una de ellas es cuando la muestra de agua a tratar posee un exceso de sales de cloruros. Para eliminarlas, convirtiéndolas en sales de nitratos, es recomendable, tal y como indica la EPA (EPA, 1980), añadir HNO₃ cc en una serie sucesiva de evaporaciones hasta casi sequedad. De esta forma, el contenido de sales de nitratos predominará finalmente en la plancheta y, al ser estas sales considerablemente higroscópicas, pueden suponer un problema en aquellos laboratorios en los que la humedad relativa sea significativamente elevada en sus condiciones ambientales rutinarias. Por ello, al someter a muestras de estas características a un choque térmico de 400° C durante

10 minutos, se consigue eliminar el problema higroscópico de la sal dominante en el depósito. En tales casos, es necesario que para determinar el índice de actividad alfa total, se utilice una curva de calibración en eficiencia fabricada en las mismas condiciones, es decir, tras aplicarles a las planchetas patrón que la integran el mismo tipo de choque térmico. En el apartado 4.1.2.5 se detallan las diferencias encontradas en las eficiencias experimentales entre la curva de calibración en eficiencia preparada con nitrato sódico, como matriz salina llevada a desecación y la misma sometida posteriormente a un choque térmico de 400° C.

4.1.1.3. Curvas de calibración en eficiencia de detección en función de la matriz salina utilizada

La siguiente experiencia trata de evaluar, tanto la diferencia de eficiencia de detección que presentan los patrones preparados con los diferentes sustratos salinos utilizados, como la variabilidad resultante como consecuencia de esta diferencia, a la hora de calcular el índice de actividad alfa total. Es importante tener en cuenta que para las curvas de calibración que se han obtenido en esta experiencia, tan solo se han utilizado 4 valores de depósito salino (0, 50, 100 y 150 mg), cuando es sin embargo recomendable para obtener una curva de calibración aceptable, el emplear un mayor número de valores de depósito salino que abarquen la totalidad del rango de valores de residuos secos, que mas frecuentemente se obtienen en la preparación de muestras de agua reales. Como ejemplo de propuesta de una curva de calibración aceptable, ésta podría estar preparada a partir de siete valores de depósito salino homogéneamente espaciados dentro del rango de 30 a 150 mg.

En la figura 4.8 se muestran las curvas de calibración en eficiencia obtenidas a partir del ajuste a los arriba citados valores experimentales, en función del tipo de matriz salina utilizada como sustrato. Cabe destacar que se vuelve a confirmar el resultado que ya se adelantó al comienzo del apartado 4.1.1: **la atenuación de las partículas alfa en las curvas de calibración en eficiencia obtenidas con las planchetas de sulfato de sodio, aumenta más rápidamente con el espesor másico, que como lo hacen las obtenidas a partir de los sustratos de carbonato y de nitrato de sodio.**

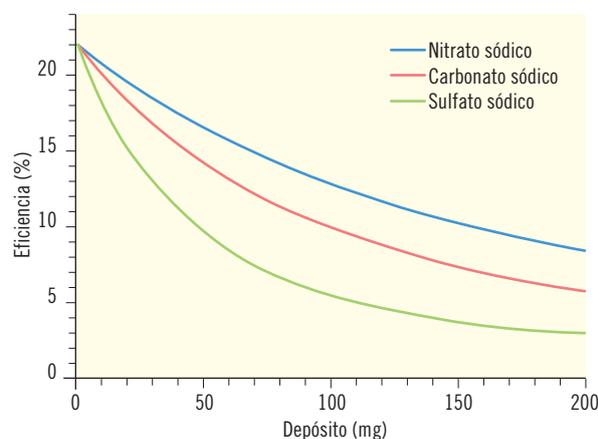
Tabla 4.3. Valores del índice de actividad alfa total y del AMD obtenidos utilizando las curvas de calibración en eficiencias con diferentes sustratos salinos de sodio.

Matriz	Índice alfa total \pm Inc. Comb. (mBq/L)	AMD (mBq/L)
Carbonato	62 \pm 14	26
Nitrato	50 \pm 10	20
Sulfato	120 \pm 30	49

Esta última observación tiene una importancia capital a la hora de determinar el índice de actividad alfa total de una muestra. Para corroborar esta afirmación y a modo de ejemplo, se ha realizado el cálculo del citado índice de actividad alfa total, de su incertidumbre combinada y el de la actividad mínima detectable (AMD) a partir de una muestra ficticia cuyos parámetros son representativos de los valores obtenidos para un amplio conjunto de muestras reales analizadas: Volumen de agua, 0,250 L; residuo seco obtenido, 112 mg; recuento alfa detectado, 0,125 cpm; recuento de fondo alfa promedio, 0,040 cpm. En la tabla 4.3 se muestran los resultados obtenidos por aplicación de cada una de las tres curvas de calibrado en eficiencia.

En ellos se puede apreciar claramente que los índices de actividad alfa total obtenidos a partir de las curvas de calibración en eficiencia fabricadas con carbonato y nitrato de sodio, aunque difieren entre sí en un 20%, pueden considerarse relativamente similares, ya que el rango de valores de actividades que predicen, teniendo en cuenta la incertidumbre total de ambos resultados, se solapan notablemente. Sin embargo, no ocurre así para el índice de actividad alfa total obtenido a partir de la curva de calibración en eficiencia preparada con sulfato sódico. En este caso, se predicen valores de actividad con una diferencia significativa frente a los anteriores, del orden de un factor 2. Este es un hecho que se debe tener presente cuando se conozca a priori que la muestra posee una concentración significativa de sulfatos, como puede suceder en algunos tipos de aguas superficiales, o incluso en el caso de algunas aguas de consumo humano, ya que según la normativa actualmente vigente, la concentración máxima permitida para los sulfatos en el agua de consumo es de 250 mg/L (Directiva, 1998). Otro hecho a destacar es que, para la muestra fic-

Figura 4.8. Curvas de eficiencia obtenidas para cada uno de los diferentes sustratos salinos utilizados para preparar las planchetas patrón.



ticia empleada como ejemplo, dependiendo de la curva de calibración en eficiencia utilizada para el cálculo del índice de actividad alfa total, éste puede o no superar el valor paramétrico de 0,1 Bq/L, al que se hace referencia en el RD 140/2003 (Real Decreto, 2003), con la implicación que ello puede conllevar.

En conclusión, dado que la existencia de aguas de consumo humano con una presencia significativa de sulfatos es generalmente escasa en nuestro país, a la vista de los resultados precedentes, no resulta recomendable el uso del sulfato sódico para la preparación de la curva de calibración en eficiencia alfa, puesto que en caso contrario, se predecirán en la mayoría de las aguas potables, valores del índice de actividad alfa total, netamente superiores a los realmente existentes en las mismas.

4.1.1.4. Conclusiones

De las experiencias realizadas hasta el momento, se puede deducir que el sustrato de nitrato sódico es la matriz salina que presenta una relativamente baja higroscopicidad y mayor estabilidad temporal y mecánica del depósito salino, frente al uso del carbonato y sulfato sódico en la preparación de la curva de calibración. Por otra parte, como en la conservación de las muestras de agua (UNE-EN ISO, 2004) y, concretamente, para el método de desecación, se recomienda que en el momento del traspaso de la muestra de agua a la planche-

ta, se añada una pequeña cantidad de ácido nítrico concentrado, para favorecer la eliminación de los cloruros que puedan existir en la muestra, se aumenta en consecuencia de manera significativa la concentración final de nitratos en la plancheta (EPA, 1980). Por todas estas razones, parece altamente aconsejable que la matriz salina más adecuada para la preparación de la curva de calibración en eficiencias sea la elaborada a base de depósitos másicos crecientes de nitrato sódico.

4.1.2. Experiencias para la preparación sistemática de planchetas patrón

4.1.2.1. Estudio de la distribución del patrón de referencia en la superficie de la plancheta para las planchetas de depósito nulo

Para abordar este objetivo se han preparado 10 planchetas con depósito nulo. Para conseguir la mayor distribución posible del patrón en la superficie de las planchetas, se ha utilizado además 100 µL de disolución del tensoactivo Polisorbato 20 al 1%. Asimismo y durante el tiempo necesario para la desecación, la plancheta se ha situado sobre un gira platos, con una velocidad de rotación inferior a 40 rpm. La dispersión obtenida para la eficiencia de las 10 planchetas así preparadas, tal y como puede observarse en la figura 4.1 es inferior al 3%, lo cual indica, a priori, que el método de preparación es bastante bien reproducible. Este hecho se volverá a corroborar en las siguientes experiencias. En ellas, se ha realizado una serie de medidas utilizando un disco de plástico de 2 mm de espesor, de diámetro y de dimensiones idénticas a las de la superficie interior de la plancheta (diámetro = 4,3 cm) que se ha introducido en una de las 10 planchetas de depósito nulo. En la tabla 4.4 se muestran los recuentos obtenidos tras las medidas efectuadas con una duración de 40 minutos cada una de ellas.

Los resultados muestran que, a pesar del espesor nulo del depósito, un 16% del patrón añadido se queda adherido en la cara interior de los bordes de la plancheta, lo cual supone un incremento significativo de la eficiencia que se registra para depósito nulo.

Por otro lado, se ha comprobado la distribución del patrón en la ya citada superficie de la plancheta, utilizando el antes descrito disco de plástico, en el cual se había

Tabla 4.4. Efecto del apantallamiento total con un disco plástico en planchetas de depósito nulo

	Recuento alfa total (cpm)	Recuento beta total (cpm)	Recuento alfa sobre el total (%)
Sin disco	673	239	
1 disco (2 mm)	100	92	15
2 discos (4 mm)	107	78	16

eliminado una cuarta parte del mismo. Con estas condiciones, se han realizado de nuevo cuatro medidas de 40 minutos cada una, en las que se ha variado la posición del disco sobre la plancheta, de forma que en cada medida se dejaba al descubierto $\frac{1}{4}$ diferente de la superficie interior de la plancheta. En la tabla 4.5 se muestran los recuentos obtenidos. El recuento alfa sobre el total, se ha calculado descontando del mismo el 16% cuya procedencia es, como se ha indicado anteriormente, el patrón que se ha depositado en los bordes internos de la plancheta y que consecuentemente no queda apantallado por el disco plástico.

Como se puede comprobar, a partir de los resultados recopilados en la tabla 4.5, la distribución del patrón es, en general, homogénea en toda la superficie de la plancheta.

Como conclusión de las anteriores experiencias, debe destacarse que el método de preparación de planchetas con depósito nulo es bastante bien reproducible. Sin embargo, probablemente por el uso del tensoactivo y del giraplatos, una parte del patrón queda adherido a las caras internas de las paredes de la plancheta, lo cual produce un incremento anómalo de la eficiencia en la curva de calibración para el depósito nulo. Es por ello que, no es excesivamente recomendable el uso de planchetas con depósitos nulos para la fabricación de las curvas de calibración en eficiencia.

4.1.2.2. Experiencias encaminadas a mejorar las condiciones geométricas de las planchetas patrón.

Uno de los problemas asociados a la fabricación de las planchetas con diferentes sustratos para construir

Tabla 4.5. Efecto del apantallamiento parcial con un disco plástico en planchetas de espesor nulo.

Superficie descubierta	Recuento alfa total	Recuento beta total	Recuento alfa sobre el total (%)
Sin disco	732	204	
0° - 90°	291	125	30,5
90° - 180°	241	117	22,5
180° - 270°	243	126	22,9
270° - 0°	285	107	29,6

la curva de calibración en eficiencias, es el de la reproducibilidad y el de la repetibilidad de las planchetas con un mismo depósito. En este sentido, la tensión superficial inherente a la plancheta es un problema a solventar, para facilitar la adherencia mecánica en la misma de los depósitos salinos. Para las siguientes experiencias se sometieron a las planchetas utilizadas a diferentes ataques, tanto mecánicos como químicos, con el fin de disminuir dicha tensión superficial y para mejorar la adherencia de las sales y su homogeneidad. Los diferentes métodos utilizados han sido los siguientes:

1. Limpieza de la plancheta con agua y jabón produciendo una abrasión de su superficie con ayuda de un estropajo de limpiar vajillas convencional. Código: ESTRO.
2. Ataque de la superficie interior de la plancheta con HNO₃ concentrado. Código: HNO₃.
3. Limpieza únicamente con etanol. Código: ETANOL.
4. Ataque de la superficie interior de la plancheta con HCl concentrado (tiempo de contacto inferior a 3 minutos). Código: HCl.
5. Abrasión de la superficie de la plancheta con una lija de tamaño de grano fino. Código: LIJA.

Tras los diferentes ataques, las planchetas han sido en todos los casos limpiadas con etanol y posteriormente etiquetadas y pesadas, antes de añadir la sal empleada como sustrato y el patrón. En todos los casos, se ha uti-

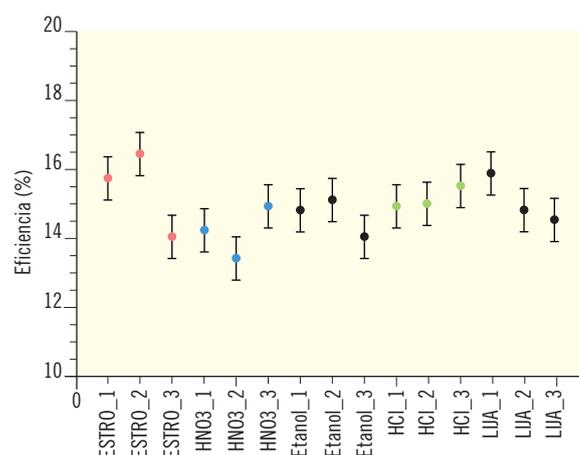
Tabla 4.6. Dispersión de la eficiencia para las 3 réplicas de NaNO_3 preparadas con 30 mg de depósito en cada una y una actividad dada de ^{241}Am como patrón, sometidas las planchetas a las distintas abrasiones que se especifican.

Código	Depósito (mg)	Eficiencia alfa (%)	Desviación Estándar
ESTRO_1	31,7 ± 0,2	15,7 ± 0,6	1,2
ESTRO_2	33,3 ± 0,2	16,4 ± 0,6	
ESTRO_3	33,7 ± 0,2	14,0 ± 0,6	
HNO3_1	32,5 ± 0,2	14,2 ± 0,6	0,8
HNO3_2	32,8 ± 0,2	13,4 ± 0,5	
HNO3_3	32,1 ± 0,2	14,9 ± 0,6	
Etanol_1	33 ± 0,2	14,8 ± 0,6	0,6
Etanol_2	33,2 ± 0,2	15,1 ± 0,6	
Etanol_3	32 ± 0,2	14,0 ± 0,6	
HCl_1	34,3 ± 0,2	14,9 ± 0,5	0,3
HCl_2	32,9 ± 0,2	15,0 ± 0,6	
HCl_3	32,9 ± 0,2	15,5 ± 0,6	
LIJA_1	33 ± 0,2	15,8 ± 0,6	0,7
LIJA_2	34,5 ± 0,2	14,8 ± 0,6	
LIJA_3	33,4 ± 0,2	14,5 ± 0,6	

lizado para esta experiencia 30 mg de NaNO_3 , como una cantidad representativa del residuo salino y una actividad conocida de ^{241}Am , como radionucleido patrón. En la tabla 4.6 y de manera más visual en la figura 4.9 se muestran las eficiencias obtenidas para las diferentes réplicas fabricadas.

De los resultados obtenidos se puede destacar que la abrasión con estropajo convencional no permite obtener sustratos lo suficientemente homogéneos, de forma que sea reproducible el método de fabricación de planchetas patrón. Por otro lado, se observa una dispersión significativa de la eficiencia en las réplicas fabricadas utilizando como abrasivo químico el ácido nítrico concentrado (código HNO_3), así como en las que no se utiliza ningún abrasivo (código etanol), hecho éste último constatable en las fotografías (figura 4.3), en donde se puede apreciar que la distribución del depósito salino no es en absoluto homogénea. Con el método de abrasión en el que se realiza un lijado de la superficie interior de la plancheta (código lija), se mejora considerablemente la capacidad de abrasión de dicha

Figura 4.9 Dispersión de la eficiencia para las 3 réplicas de NaNO_3 , con 30 mg de depósito en cada una y una actividad dada de ^{241}Am como patrón, preparadas para las distintas abrasiones que se especifican



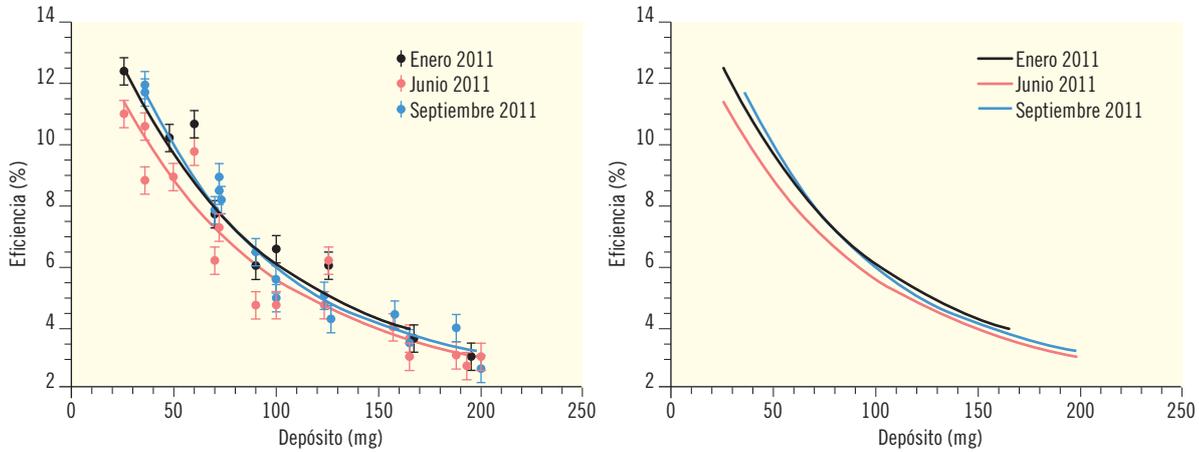
superficie. Ocurre lo mismo al realizar un ataque con ácido clorhídrico concentrado a la superficie interior de la plancheta (código HCl). Con ambos métodos se consigue una mejor distribución del depósito salino en la plancheta, si bien con este último ataque ácido es más fácil garantizar que a todas las planchetas se les somete al mismo grado de abrasión, dado que solo depende de las características del ácido utilizado y del tiempo de contacto.

En conclusión, puede señalarse que la abrasión efectuada con HCl mejora considerablemente la homogeneidad de la distribución de las sales en la plancheta.

Dispersión de la eficiencia para las 3 réplicas de NaNO_3 con 30 mg de depósito en cada una y una actividad dada de ^{241}Am como patrón, preparadas para las distintas abrasiones que se especifican.

El principal inconveniente del ataque con ácido clorhídrico de la superficie interior de las planchetas, es que se favorece la formación de óxidos en la misma. Sin embargo, transcurridos 8 meses desde la preparación de las planche-

Figura 4.10 Variación temporal de la curva de calibrado en eficiencias fabricada utilizando planchetas tratadas con HCl y como sustrato salino sales de nitrato sódico



tas patrón, utilizando como método de abrasión el HCl, no se puede apreciar la presencia de óxidos, ni el deterioro de las mismas. Asimismo, se ha comprobado que la eficiencia de la curva de calibración fabricada utilizando planchetas tratadas con HCl, utilizando como sustrato salino nitrato sódico, no sufre modificación significativa durante los ya citados 8 meses (ver figura 4.10).

Por último, se ha verificado la mejora que supone la aplicación de este método de abrasión de la plancheta con HCl, también para planchetas de 6 cm de diámetro y carentes de estrías en el interior, obteniéndose como se ve en la figura 4.10b con resultados muy satisfactorios.

4.1.2.3. Elección de la función óptima para ajustar a los datos de eficiencia experimental (Curva exponencial y polinómica)

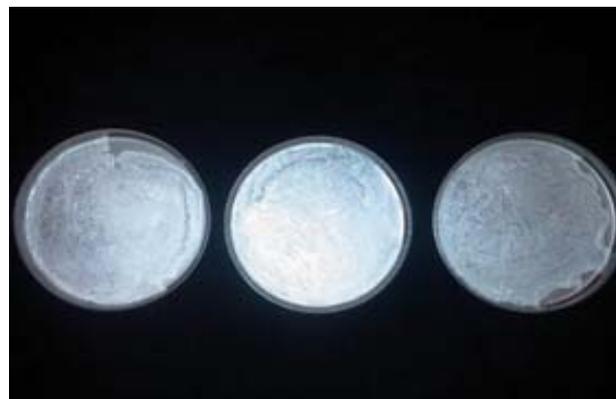
La bibliografía consultada no se decanta de manera inequívoca por el tipo de función teórica más conveniente a usar, para ajustar de manera óptima la evolución de los valores experimentales de la eficiencia con respecto al depósito salino. Ni tampoco se especifica el rango de depósitos más adecuado, para la calibración de los contadores proporcionales de flujo de gas o los detectores de ZnS(Ag). De hecho, lo habitual en las normas y procedimientos, es establecer un amplio rango de depósitos, entre 0 y 180 mg y utilizar para el ajuste o

bien una curva polinómica o una curva exponencial. Las primeras pruebas realizadas en este proyecto, tratan pues de delimitar cuál de las dos tipologías de curvas es la más adecuada y para qué rango de depósitos másicos, los ajustes de éstas a los valores experimentales de la eficiencia tienen asociadas las menores incertidumbres. Las expresiones de ajuste utilizadas han sido:

$$Ef = \frac{Ef_0 \cdot (1 - e^{-B \cdot x})}{(B \cdot x)} \quad (1)$$

$$Ef = A_0 + A_1 \cdot x + A_2 \cdot x^2 \quad (2)$$

Figura 4.10b Planchetas de 6 cm de diámetro y carentes de estrías en el interior tratadas con HCl previo a la depositación de 30 mg de NaNO₃



En primer lugar, se muestran en la figura 4.11 los ajustes obtenidos con las funciones (1) y (2) a los valores experimentales de la eficiencia obtenidos a partir de un patrón de ^{241}Am y diferentes espesores máscicos. En la tabla 4.7 se muestran los parámetros obtenidos tras los citados ajustes.

De igual manera que se ha hecho en apartados anteriores, se ha utilizado una muestra ficticia para evaluar el índice de actividad alfa total, calculado a partir del uso de la curva de calibración exponencial y de la polinómica. Las características de la muestra ficticia utilizada son las siguientes: Volumen, 0,250 L; residuo seco, 112 mg; recuento alfa, 0,125 cpm; recuento de fondo alfa, 0,040 cpm. En la tabla 4.8 se recopilan los valores de la actividad alfa y de la actividad mínima detectable resultante en cada caso.

De los resultados obtenidos se puede deducir que los índices de actividad alfa total obtenidos utilizando la curva exponencial y la polinómica para el ajuste de las eficiencias experimentales obtenidas con el patrón de ^{241}Am , son prácticamente los mismos. Sin embargo, al utilizar una de ellas se aprecia un incremento sustancial de la incertidumbre combinada, dado que los errores asociados a los parámetros del ajuste polinómico, son mayores que los del ajuste exponencial. Por otro lado, el significado físico de los parámetros que integran la curva polinómica son más discutibles. **Es por ello, que como conclusión puede señalarse que es recomendable construir la curva de calibrados en eficiencia para partículas alfa mediante el ajuste a una función exponencial (1) de los datos de eficiencia experimental, en lugar de utilizar para tal fin a una función polinómica (2)**

4.1.2.4 Preparación de curva de calibración en eficiencias por el método de desecación con diferentes patrones emisores alfa (^{241}Am , ^{230}Th y ^{238}U)

Se han preparado tres curvas de calibración con siete diferentes valores de depósitos salinos y tres réplicas para cada uno, dentro del rango de 30- 170 mg. Para ello, se ha utilizado como sustrato salino, el nitrato sódico, dado los resultados obtenidos en los apartados anteriores. La actividad de ^{241}Am , ^{230}Th y ^{238}U utilizada ha sido de 5, 0,8 y 1,4 Bq por plancheta, respectivamente.

Figura 4.11. Ajuste de los datos experimentales de la eficiencia obtenida con un patrón de ^{241}Am a las funciones (1) y (2)

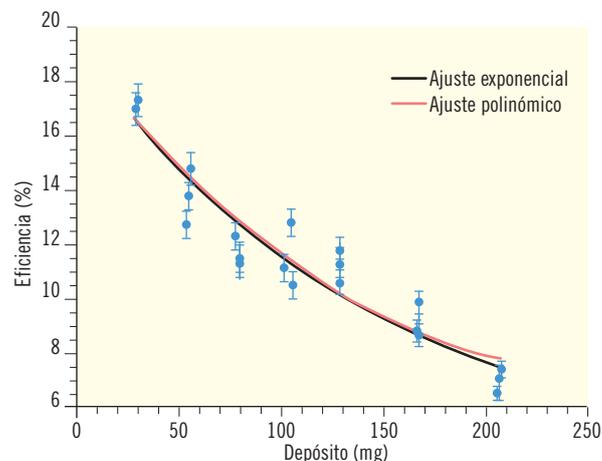


Tabla 4.7 Coeficientes resultantes tras el ajuste de las expresiones (1) y (2) a los datos de la eficiencia experimental obtenidos para las planchetas trazadas con ^{241}Am

Parámetros curva (1)		Parámetros curva (2)	
Ef_0 (%)	$19,4 \pm 0,8$	A_1 (%)	19 ± 1
B (1/mg)	$0,011 \pm 0,001$	A_2 (1/mg)	$-0,092 \pm 0,025$
R^2	0,91	A_3 (1/mg ²)	$(1,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$
		R^2	0,89

Tabla 4.8. Índices de actividad alfa total de la muestra ficticia calculados utilizando los parámetros de las curvas de calibración obtenidos, según se ajusten los valores experimentales de la eficiencia a una función polinómica o a una exponencial decreciente.

Tipo de curva	Actividad Alfa (mBq/L)	AMD (mBq/L)
Exponencial (1)	50 ± 10	21
Polinómica (2)	50 ± 20	22

te. Las planchetas han sido sometidas previamente a una abrasión química con HCl. Los tiempos de medida se han adecuado de forma tal que la incertidumbre de recuento fuera en todas las medidas con patrón de ^{241}Am inferior al 4% y con los patrones de ^{230}Th y $^{\text{nat}}\text{U}$ inferiores al 6%. En la figura 4.12 se muestran las tres curvas de calibración obtenidas para la eficiencia de detección alfa, en un contador proporcional de flujo de gas y en la tabla 4.9 se muestran los parámetros de ajuste obtenidos.

Tal y como puede apreciarse, la curva de calibración preparada con ^{241}Am tiene una mayor eficiencia de detección que las curvas fabricadas con ^{230}Th y $^{\text{nat}}\text{U}$, siendo estas

dos últimas relativamente similares entre sí. No obstante lo anterior, se aprecia que esta última ($^{\text{nat}}\text{U}$), tiene un descenso más abrupto a medida que aumenta el espesor másico frente al que posee la curva fabricada con ^{230}Th . En la tabla 4.8b se muestran los valores de las energías (MeV) de los distintos emisores alfa frecuentemente presentes en las aguas y los que poseen los radionucleidos usados como patrones de calibración en eficiencias. Como se puede apreciar, las energías promedio de emisión del $^{\text{nat}}\text{U}$ y del ^{230}Th son relativamente similares entre sí, siendo ligeramente superiores las de éste último. Este es el motivo en que se basa la ligera diferencia de eficiencia observada en la figura 4.12. Siguiendo el mismo razonamiento, el ^{241}Am tiene una energía de emisión que es en

Figura 4.12 Curvas de calibración en eficiencia preparadas con la misma matriz salina (nitrato sódico) y diferente patrón de referencia (azul: ^{241}Am ; verde: $^{\text{nat}}\text{U}$; naranja: ^{230}Th)

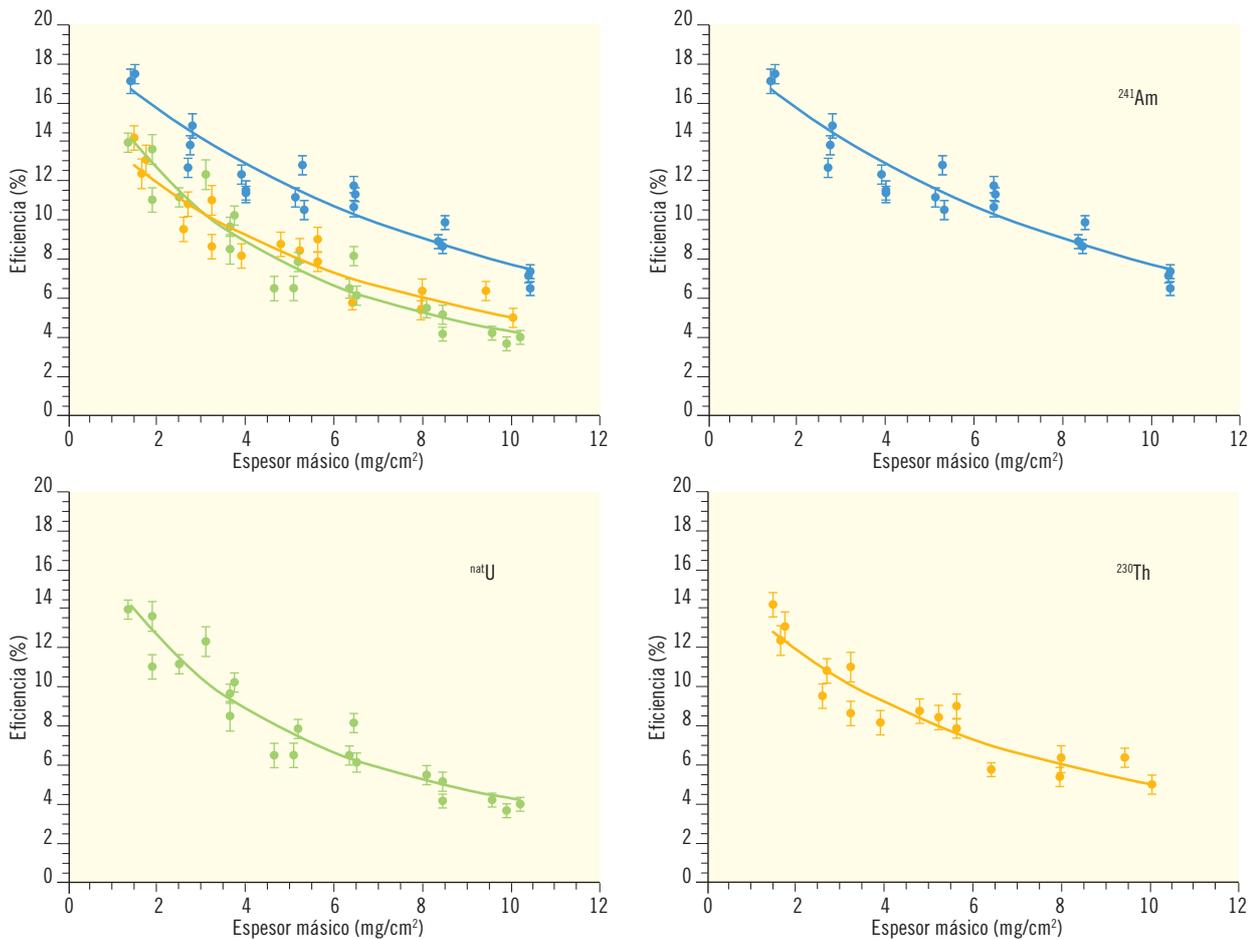


Tabla 4.8b Energía de emisión alfa de los distintos radionucleidos naturales presentes en las muestras de agua naturales e implicados en el índice alfa total de las mismas. En cursiva los radionucleidos utilizados como patrón de referencia en las curvas de calibración. (*) promedio de ^{234}U y ^{238}U

Radioisótopo emisor alfa natural	^{224}Ra	^{226}Ra	^{234}U	^{238}U	^{210}Po
E(MeV) (probabilidad (%))	5.69 (94.9)	4.78 (94.5)	4.77 (71.4)	4.20 (79)	5.30 (100)
			4.72 (28.4)	4.15 (20.9)	
Radioisótopo emisor alfa utilizado para preparar la curva de calibración	^{230}Th	^{241}Am	$^{\text{nat}}\text{U}^*$		
E(MeV) (probabilidad (%))	4.69 (76.3)	5.49 (84.5)	4.45 (100)		
	4.62 (23.4)	5.44 (13)			

Tabla 4.9. Parámetros de ajuste de las curvas de calibración en eficiencias para los patrones que se indican

Curva Calibrado	Eficiencia a espesor nulo (%)	Coficiente Másico (cm^2/mg)	R^2
Am-241	19 ± 1	0.224 ± 0.022	0.906
Th-230	16 ± 1	0.302 ± 0.035	0.804
U nat	19 ± 1	0.438 ± 0.053	0.933

Tabla 4.10. Índices de actividad alfa total calculados con las diferentes curvas de calibración en eficiencia obtenidas para las dos muestras ficticias propuestas.

	Curva calibrado	Actividad Alfa (mBq/L)	AMD (mBq/L)	Cociente Am/Th	Cociente Am/U	Cociente Th/U
Muestra A	Am-241	50 ± 10	21			
	Th-230	70 ± 20	31	0,70	0,62	0,87
	U nat	80 ± 20	34			
Muestra B	Am-241	120 ± 20	23			
	Th-230	170 ± 30	31	0,70	0,70	1.0
	U nat	170 ± 30	32			

promedio un 20% superior a la del ^{230}Th y $^{\text{nat}}\text{U}$ y, por ello, la curva de calibración en eficiencia obtenida con él es más eficiente que las de éstos dos últimos.

Nótese que la incertidumbre asociada a los parámetros del ajuste, *Eficiencia a espesor nulo* y *Coficiente másico*, es para todas las curvas de calibración en eficiencia, del orden del 5% y 10% respectivamente.

Aun cuando las diferencias son apreciables, para su mejor visualización se ha realizado un cálculo del índice de actividad alfa total para dos muestras ficticias, utilizando los parámetros de cada una de las curvas de calibración en eficiencias, ver tabla 4.9. En la tabla 4.10 se muestran los resultados obtenidos. Las características de las muestras ficticias utilizadas, que pueden calificar-

se de relativamente comunes en la práctica real en este tipo de medidas, son:

- Muestra A: Volumen: 0,250 L; residuo seco: 112 mg; recuento alfa: 0,125 cpm; recuento de fondo alfa: 0,040 cpm
- Muestra B: Volumen: 0,320 L; residuo seco: 70 mg; recuento alfa: 0,356; recuento fondo alfa: 0,040 cpm.

Como se puede apreciar de los resultados presentados y tal y como se ha indicado con anterioridad, existe una diferencia significativa, del orden de un 30%, entre el índice de actividad alfa total obtenido utilizando la curva de calibración en eficiencias preparada con ^{241}Am ,

Figura 4.13 Curvas de calibración en eficiencia preparadas con NaNO_3 y sometidas a distintos choques térmicos

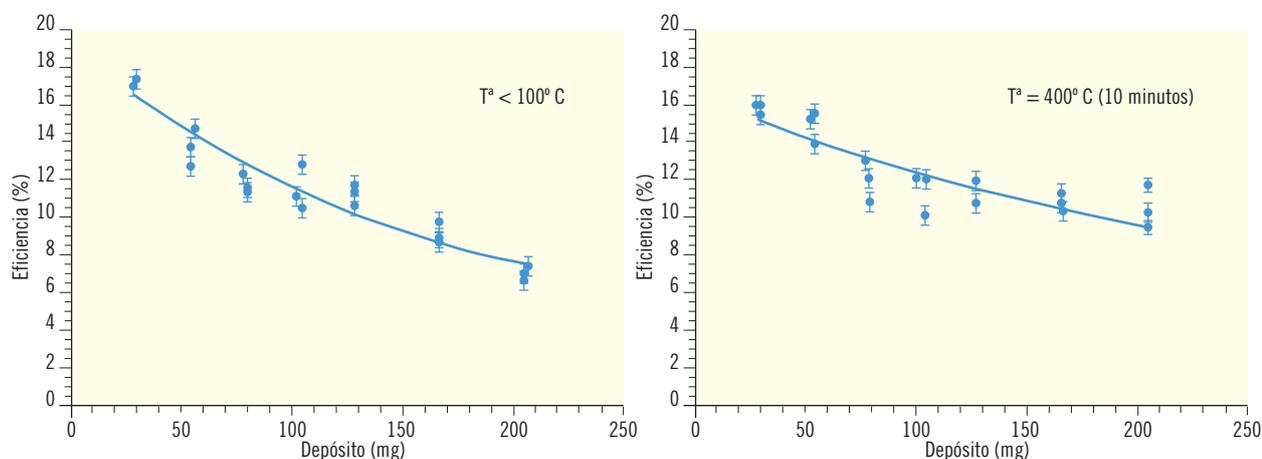


Tabla 4.10b Valores de los parámetros obtenidos tras el ajuste a una función exponencial de los valores experimentales de la eficiencia, correspondientes a las planchetas patrón preparadas con nitrato sódico, antes y después de ser sometidas a un choque térmico a 400° C

Parámetro	Desecación a Tª < 105° C	Planchetas sometidas a choque térmico a 400° C
Ef0 (%)	19,4 ± 0,8	16,5 ± 0,7
B (l/mg)	0,011 ± 0,001	0,006 ± 0,001
R2	0,91	0,73

frente a la fabricada con ^{230}Th y ^{238}U . Este hecho pone de manifiesto la importancia que posee la adecuada selección del patrón de referencia que se utilice para fabricar las curvas de calibración. La validación del radionucleido de referencia más adecuado para tal fin, se realizará inicialmente en el apartado 4.2, en donde se comprobará con cuál de estos radionucleidos de referencia, la predicción que se obtiene para el índice de actividad alfa total, reproduce mejor la suma de las actividades alfa presentes en una serie de muestras sintéticas, a las que se les ha incorporado actividades bien conocidas de diferentes radionucleidos emisores alfa. Posteriormente, dicha selección será de nuevo validada utilizando, a tal fin, diferentes muestras de agua naturales, ver apartado 4.3.

4.1.2.5. Variación de la curva de calibración en eficiencia de ^{241}Am al someter las planchetas patrón a un choque térmico de 400°C

Se han sometido a las planchetas utilizadas para construir la curva de calibración en eficiencia con un patrón de ^{241}Am a un choque térmico de 400° C durante 10

minutos. Como se ha indicado, a esta temperatura se funden las sales de nitrato, favoreciéndose la homogeneidad en la distribución del depósito salino. En la figura 4.13 se muestran las curvas de calibración de las eficiencias experimentales obtenidas tras los ajustes a una función del tipo exponencial (1) y en la tabla 4.10b se muestran los parámetros de ajuste obtenidos para ambas curvas.

Las sales de nitrato al fundirse a 400° C se distribuyen por la plancheta de forma que ocupan inicialmente la parte inferior de las estrías de la misma. Es por ello que la eficiencia experimental se modifica en el siguiente sentido: a) la autoabsorción disminuye, puesto que el depósito salino posee menor espesor, hecho especialmente observable para depósitos mayores a 130 mg; b) la distancia del patrón o de la muestra al mylar del contador aumenta, puesto que parte de las sales adheridas en la parte superior de las estrías se sitúan, tras el choque térmico, en las partes inferiores de las mismas.

Tal y como se indicó en el apartado 4.1.1.1, si la presencia de nitratos en el residuo seco producido es muy im-

portante, es posible que bajo condiciones de elevada humedad relativa en el laboratorio, se hidraten significativamente las citadas sales contenidas en la plancheta durante la medida en un contador proporcional. En esta situación, tras la medida en el contador, es recomendable realizar una segunda determinación de la masa del residuo salino depositado sobre la plancheta. De esta forma se puede determinar cuánto se ha incrementado éste por hidratación. En los casos en los que se supere en un 30% el incremento de masa, es recomendable volver a desecar la muestra y someterla después a un choque térmico a 400° C, para convertir en óxidos a las sales de nitrato. Dado que, como se ha visto en este apartado, la eficiencia de detección experimenta una significativa variación al someter a las planchetas a choques térmicos, en tales casos, es absolutamente necesario el utilizar para las muestras sometidas a los citados choques térmicos, la curva de calibración en eficiencia obtenida bajo las mismas condiciones térmicas. Es importante tener en cuenta que existe un riesgo cierto de perder una parte del depósito salino, durante el choque térmico al que se somete la plancheta, tal y como se demostró en el apartado 4.1.1.2. Aunque, sin embargo, para una muestra de agua con esta problemática es preferible asumir dicha posibilidad de pérdida de depósito salino tras el choque térmico, puesto que la incertidumbre asociada a la disminución del recuento alfa por hidratación de las sales es mucho mayor. Por otro lado, otra alternativa al choque térmico consiste en volver a desecar la plancheta a una temperatura inferior a 105° C para eliminar su humedad y, tras dos días de espera en un desecador, medirla en un contador de centelleo de ZnS(Ag) calibrado a tal fin, dado que, para efectuar este tipo de medidas, es necesario colocar un disco de ZnS(Ag) sobre el depósito salino de la plancheta que podrá mitigar, al menos en parte, el efecto higroscópico de las sales.

4.1.2.6. Tiempo óptimo de medida. Estrategia en las medidas de larga duración

Si se acumulan en un sistema contador un mínimo total de cuentas N durante un tiempo t , la tasa de recuento por unidad de tiempo es:

$$R = \frac{N}{t} \quad (3)$$

Despreciando la incertidumbre asociada a la determinación de t frente al de N , la desviación típica del recuento viene dada por:

$$\sigma_R^2 = \frac{\sigma_N^2}{t^2} \longrightarrow \sigma_R = \sqrt{\frac{R}{t}} = \sqrt{N} \quad (4)$$

La conclusión que se deriva de la expresión anterior, es que la desviación típica de la tasa de recuento disminuye con la raíz cuadrada del tiempo de medida. Ahora bien, el límite de la desviación, cuando el tiempo tiende al infinito, tiende a su vez a cero. Esta afirmación es correcta desde el punto de vista matemático, sin embargo, desde el punto de vista físico es una incongruencia, puesto que a medida que mejora la precisión matemática, disminuye la precisión física, debido entre otros aspectos a la creciente probabilidad de inestabilidades en la cadena electrónica. En este sentido, es necesario buscar un tiempo óptimo de medida, variable en cada sistema de detección, teniendo en consideración diversos parámetros, como son el límite de detección que se desea alcanzar, la estabilidad temporal, tanto de los equipos de detección como de las condiciones de medida, la sistemática del trabajo del laboratorio de radiactividad que lo aplica, etc.

Es por ello que la principal cuestión a evaluar es, si en las medidas de bajas actividades es más favorable realizar una única medida ininterrumpida de larga duración, o una tanda de n medidas, cuya suma de los tiempos empleados sea igual al tiempo total previsto utilizado en la única medida de larga duración.

La precisión alcanzable con una única medida ininterrumpida en la que se acumulan N cuentas en un tiempo t es: . Ahora bien, si la medida se realiza acumulando los resultados de n medidas independientes, de forma que $N = N_1 + N_2 + \dots + N_n$ es:

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2 = \sqrt{\frac{R_1}{t_1} + \frac{R_2}{t_2} + \dots + \frac{R_n}{t_n}} = \\ &= \sqrt{N_1 + N_2 + \dots + N_n} = \sqrt{N} \end{aligned} \quad (5)$$

Por lo tanto, . Este resultado indica que la observación de N cuentas distribuidas aleatoriamente, tiene una desviación típica de .

Tabla 4.12. Valores de concentración de los radionucleidos de cada una de las alícuotas de agua sintética fortificada radiactivamente

Alícuota	Actividad \pm Incertidumbre (Bq/L)
H ₂ O sintética + ^{nat} U	0,197 \pm 0,005
H ₂ O sintética + ²²⁶ Ra	0,234 \pm 0,005
H ₂ O sintética + ^{nat} U + ²²⁶ Ra	0,427 \pm 0,005 (²²⁶ Ra: 0,228; ^{nat} U: 0,199)
H ₂ O sintética + ²¹⁰ Po	0,172 \pm 0,004
H ₂ O sintética + ^{nat} U + ²²⁶ Ra + ²¹⁰ Po	0,642 \pm 0,005 (²²⁶ Ra: 0,228; ^{nat} U: 0,199; ²¹⁰ Po: 0,215)

Por ello, en la práctica es conveniente dividir el tiempo de medida previsto para una muestra en intervalos más cortos o ciclos. De esta forma, es más fácil detectar perturbaciones de corta duración o espurios y, en consecuencia, desechar los ciclos afectados. Sin embargo, para muestras de baja actividad, del orden de o inferiores a 100 mBq/L, es importante tener en cuenta la variabilidad del fondo del equipo en el recuento neto de las muestras. Es por ello, que no conviene que los ciclos de medida tengan duraciones temporales excesivamente pequeñas. Tal y como se verá en apartados sucesivos, un valor de compromiso recomendable para los tiempos de medida, puede ser en torno a 800 minutos por ciclo.

4.2. Optimización del método (método de desecación)

Para llevar a cabo la optimización de los diferentes métodos aquí estudiados, se ha preparado una muestra de agua sintética (ver anexo 10.1), con unas concentraciones seleccionadas para los principales aniones (carbonato, bicarbonato, cloruro...) y cationes (sodio, potasio, magnesio, calcio...). A alícuotas de dicha muestra de agua sintética se le han incorporado actividades bien conocidas de diferentes emisores alfa. En la tabla 4.12 se muestran los valores de la actividad incorporada a cada alícuota de agua sintética trazada radiactivamente.

Es importante tener en cuenta que la muestra de agua sintética fabricada tiene un residuo seco tal, que solo es necesario tomar un volumen de unos 100 mL para obtener en torno a 100 mg de depósito salino en la plancheta. El AMD que se obtiene para una medida del ín-

dice alfa total de una muestra de agua, durante 2.400 minutos, que se haya preparado con el citado volumen, está en torno a 0,05 Bq/L, valor que es la mitad del valor paramétrico establecido en el R.D. 140/2003 para el índice de actividad alfa total: 0,1 Bq/L. Es por ello que no es recomendable aplicar el método de desecación a muestras cuyo residuo seco sea del orden o superior a 1 g/L o equivalentemente, que su conductividad sea del orden o superior a 1 mS/cm.

4.2.1. Determinación del índice alfa total en las muestras de agua sintética: Estudio del radioisótopo emisor y del tiempo transcurrido entre la preparación y la medida.

4.2.1.1. Estudio preliminar. Medidas de corta duración con muestras de agua sintética fortificadas con ²²⁶Ra y ^{nat}U

Se han preparado dos réplicas de muestras de agua sintética trazadas cada una de ellas con actividades bien conocidas de ²²⁶Ra y con ^{nat}U, respectivamente. Cada réplica se ha medido en ciclos de 200 minutos, desde el momento de su preparación, con el fin de determinar el comportamiento del índice de actividad alfa total, en función del tiempo transcurrido desde dicha preparación. En las figuras 4.14 y 4.15 se muestran los índices de actividad alfa total calculados a partir del uso como patrones de calibración de los siguientes radionucleidos (²⁴¹Am, ²³⁰Th y ^{nat}U).

En primer lugar, cabe destacar que para los niveles de actividad incorporados a las aguas sintéticas fortificadas (del orden de 0,2 Bq/L), el tiempo de medida utilizado (200 min), se obtiene una incertidumbre de recuento significativamente elevada, hecho que se constata en la elevada dispersión de los valores obtenidos en cada ciclo de medida para los índices de actividad alfa total, para las 4 réplicas ensayadas. A partir de este hecho se concluye que para las experiencias que se van a llevar a cabo con muestras fortificadas radiactivamente, es necesario incrementar los tiempos de medida, para disminuir la incertidumbre, tal y como se ha detallado en el apartado 4.1.2.6. En consecuencia, para las medidas realizadas posteriormente se ha seleccionado como tiempo de medida 400 min./ciclo.

Figura 4.14. Índice de actividad alfa total calculado utilizando los tres patrones de calibración propuestos, para las dos réplicas de agua sintética trazadas con $0,197 \pm 0,005$ Bq/L de ^{nat}U [U-1; U-2] en función del tiempo transcurrido desde la preparación de la plancheta. Tiempo de medida de cada ciclo: 200 minutos. (azul: ^{241}Am ; verde: ^{nat}U ; naranja: ^{230}Th)

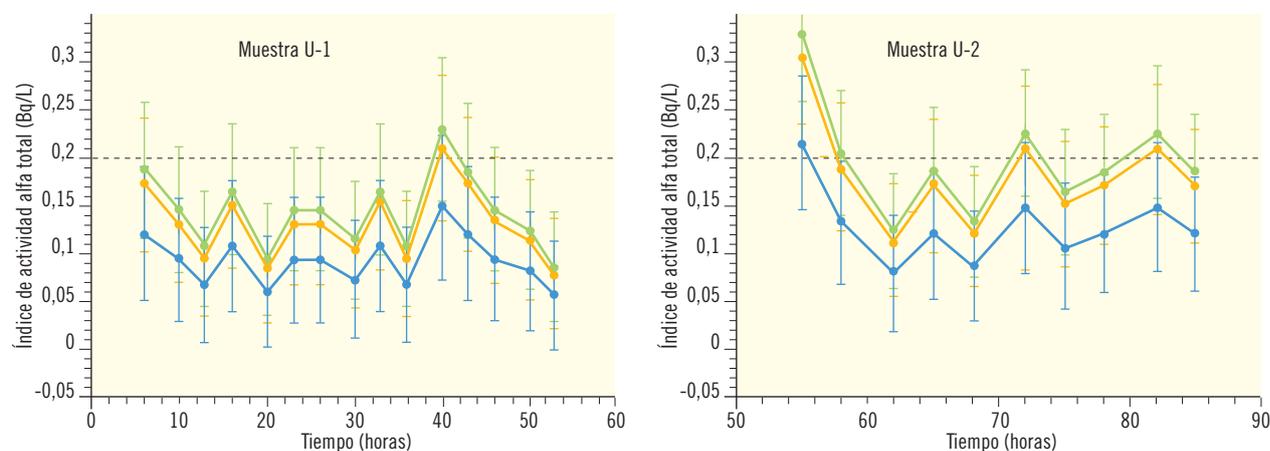
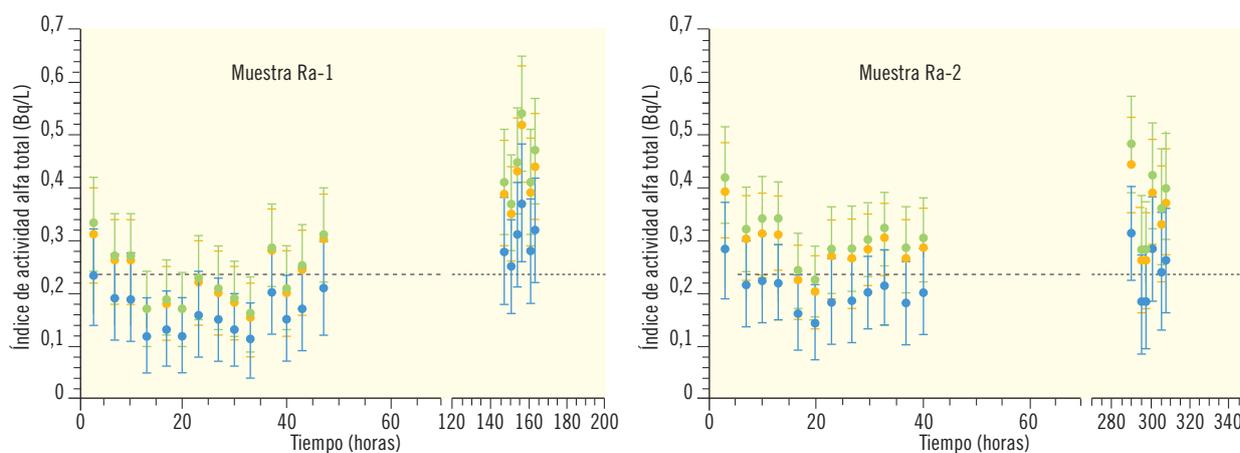


Figura 4.15. Índice de actividad alfa total calculado utilizando los tres patrones de calibración propuestos, para las dos réplicas de agua sintética trazadas con $0,234 \pm 0,005$ Bq/L de ^{226}Ra [Ra-1; Ra-2] en función del tiempo transcurrido desde la preparación de la plancheta. Tiempo de medida de cada ciclo: 200 minutos. (azul: ^{241}Am ; verde: ^{nat}U ; naranja: ^{230}Th)

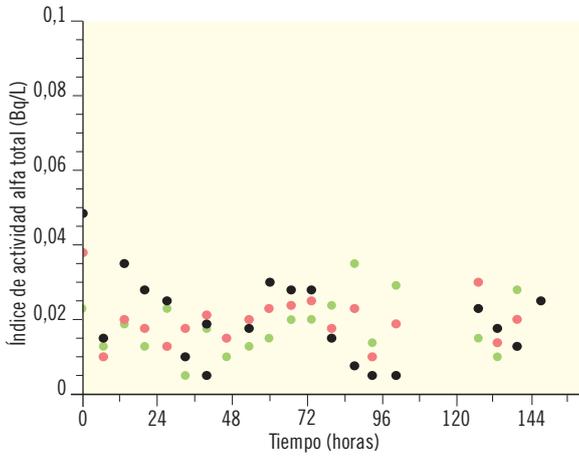


Otra observación que debe destacarse, es que el índice de actividad alfa total obtenido en las medidas realizadas a las muestras de agua sintética fortificadas con Ra inmediatamente después de la preparación de las mismas, es más elevado que el obtenido una vez transcurridas al menos 24 horas desde su preparación. Lo cual es un indicativo de la presencia en la muestra de los radionucleidos descendientes del radio con periodo de semidesintegración corto.

Por otro lado, tal y como se detalla en los apartados sucesivos, se observa que en ambas experiencias existe

inicialmente una subestimación del índice de actividad alfa total presente en el agua sintética, cuando éste se calcula utilizando la curva de calibrado en eficiencia preparada con ^{241}Am como radionucleido de referencia. En otro orden de cosas, para las muestras de agua sintética fortificadas con ^{226}Ra se observa, sin embargo, que transcurridos unos cinco días desde la preparación de la muestra, el índice de actividad alfa total se ha incrementado en un factor entre un 1,5 y 2 frente al primer valor registrado, debido al crecimiento en la plancheta de otros emisores alfa descendientes del ^{226}Ra .

Figura 4.16. Evolución temporal de los recuentos en el canal alfa de planchetas blanco agua



4.2.1.2 Estudio con muestras de agua sintética fortificadas con ^{226}Ra y ^{nat}U

A raíz de los resultados obtenidos en el apartado anterior, en donde se observó una significativa incertidumbre de recuento y una elevada dispersión entre los valores individuales del índice de actividad alfa total medido para cada réplica, se procedió a repetir la experiencia elevando el tiempo de medida al doble (es decir, 400 minutos por ciclo) y midiendo todas las

réplicas simultáneamente, utilizando para ello un equipo con 10 contadores proporcionales (Berthold 770-2). De estos 10 contadores, tres se destinaron a la medida de blancos preparados con agua bidestilada, con el fin de comprobar la variabilidad del fondo durante la medida de las muestras de agua sintética fortificadas. En la figura 4.16 se muestra la evolución temporal registrada para los recuentos alfa medidos con los tres blancos de agua bidestilada, identificados por diferentes colores.

Tal y como se puede apreciar, existe una considerable dispersión en torno al valor promedio de 0,020 cpm, registrando valores en el rango de 0,008 – 0,048 cpm. Para los recuentos obtenidos con las muestras de agua fortificada con Ra y U ($\sim 0,3$ cpm), esta variabilidad puede suponer una dispersión del 8% en el cálculo del índice de actividad alfa total, mientras que para los recuentos obtenidos con las muestras de agua fortificada con U ($\sim 0,15$ cpm), esta variabilidad puede suponer dispersiones de hasta el 13%. Este hecho queda reflejado en las figuras 4.17 a 4.19, en las que se muestran los valores de los índices de actividad alfa total calculados para cada ciclo de medida, utilizando las curvas de calibración en eficiencia referidas a los tres radionucleidos patrón utilizados en el presente en estudio.

Figura 4.17. Índice de actividad alfa total para dos réplicas de agua sintética trazadas con $0,197 \pm 0,005$ Bq/L de ^{nat}U [U-4; U-5] en función del tiempo transcurrido desde la preparación de la plancheta. Tiempo de medida de cada ciclo: 400 minutos. (azul: ^{241}Am ; verde: ^{nat}U ; naranja: ^{230}Th)

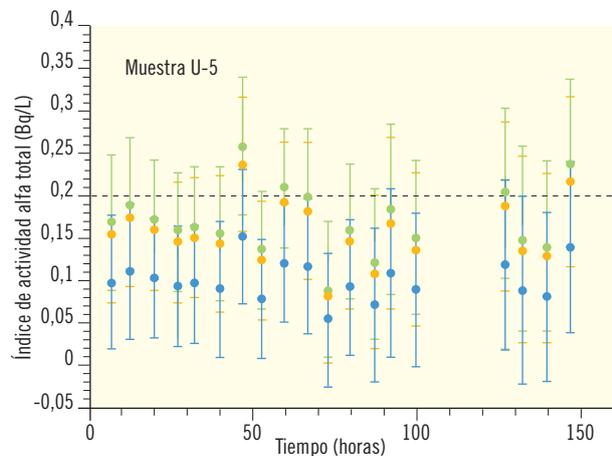
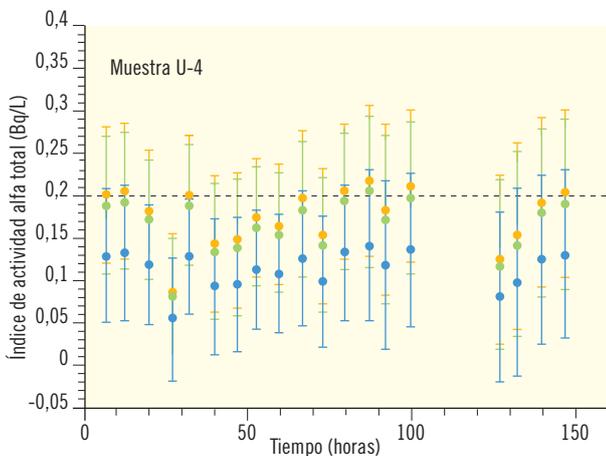


Figura 4.18. Índice de actividad alfa total para dos réplicas de agua sintética trazadas con $0,234 \pm 0,005$ Bq/L de ^{226}Ra [Ra-3; Ra-4] en función del tiempo transcurrido desde la preparación de la plancheta. Tiempo de medida de cada ciclo: 400 minutos. (azul: ^{241}Am ; verde: ^{238}U ; naranja: ^{230}Th)

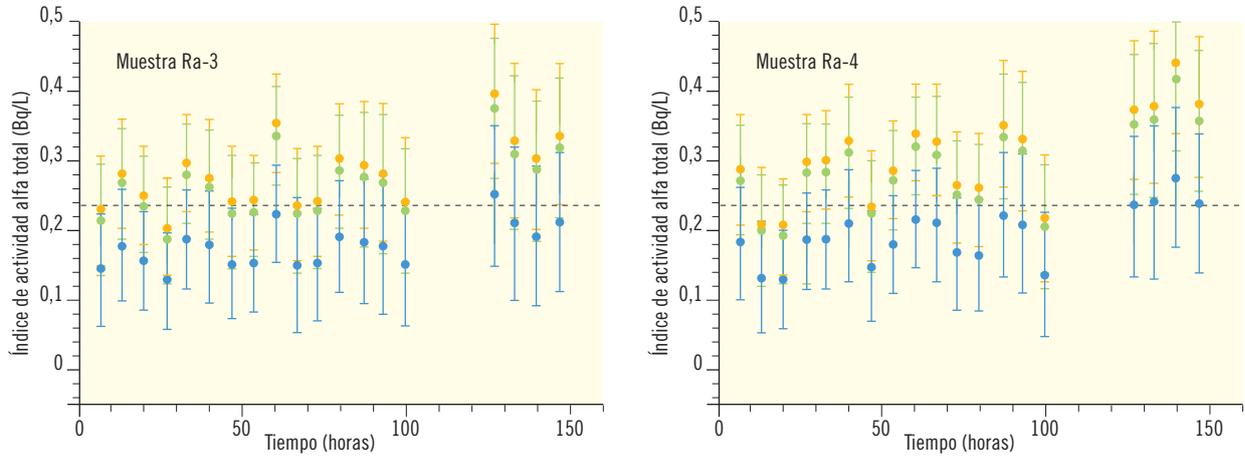
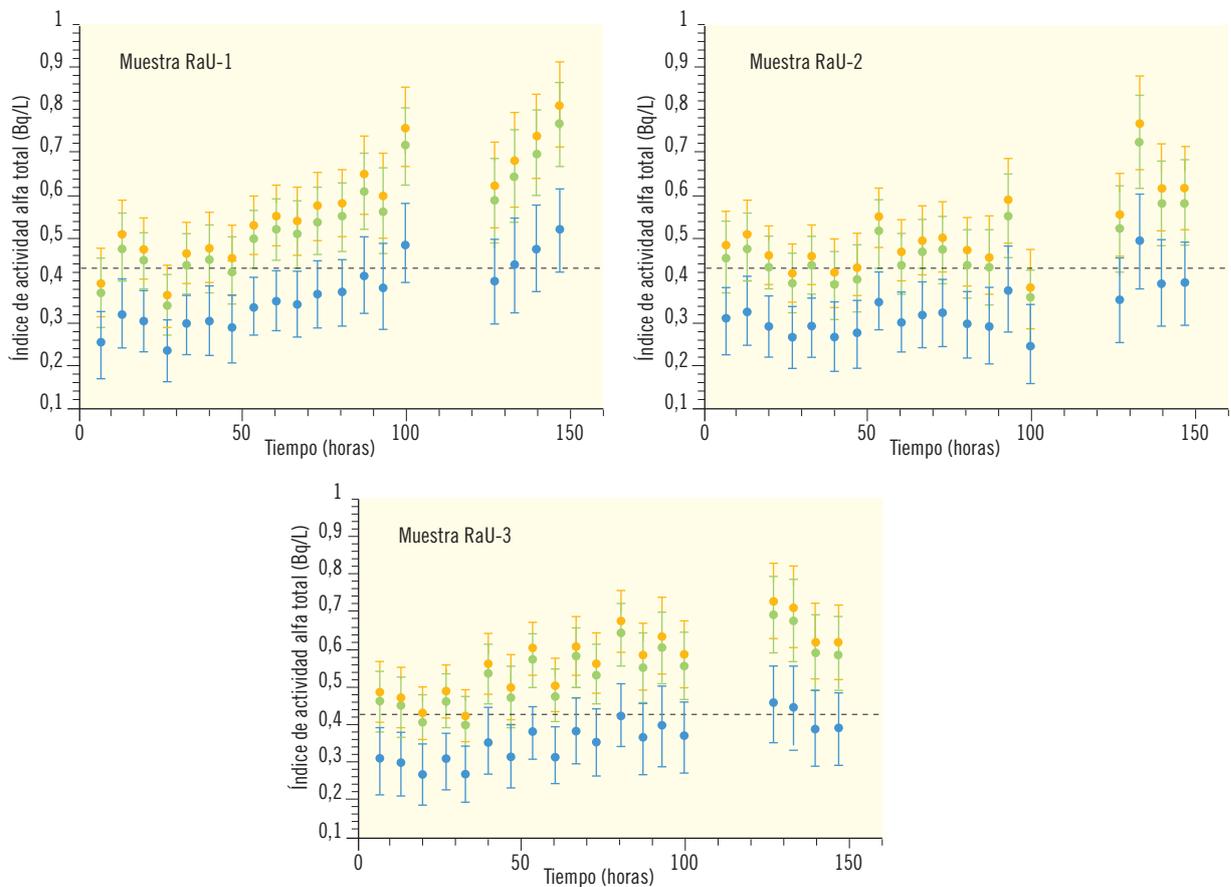


Figura 4.19. Índice de actividad alfa total para tres réplicas de agua sintética trazadas con $0,427 \pm 0,005$ Bq/L de $^{226}\text{Ra} + ^{238}\text{U}$ [RaU-1; RaU-2; RaU-3] en función del tiempo transcurrido desde la preparación de la plancheta. Tiempo de medida de cada ciclo: 400 minutos. (azul: ^{241}Am ; verde: ^{238}U ; naranja: ^{230}Th)



En las figuras anteriores se puede apreciar que para los tres tipos de agua sintética fortificada radiactivamente que se han medido, la curva de calibración en eficiencia preparada con ^{241}Am subestima sistemáticamente los valores de los índices de actividad alfa total, sobre todo en las muestras con presencia de $^{\text{nat}}\text{U}$. Por otro lado, los índices de actividad alfa total calculados con las curvas de eficiencia fabricadas con ^{230}Th y $^{\text{nat}}\text{U}$ presentan valores más próximos al valor real de la actividad añadida al fortificar la muestra sintética. Hay que hacer notar que la concentración de sulfatos en el agua sintética producida es elevada (próxima al límite legal para una agua potable) y esto supone una mayor atenuación de las partículas alfa, por lo tanto, un menor recuento y, en consecuencia, un valor del índice de actividad alfa total menor, al compararlo con una curva de calibración en eficiencia fabricada íntegramente con un sustrato de nitrato sódico, como ya se ha explicado en los apartados anteriores. Por otro lado, se aprecia que entre 48 y 100 h el valor del índice de actividad alfa total obtenido en las muestras de agua sintética que contenían ^{226}Ra se aproxima a los valores de referencia añadidos.

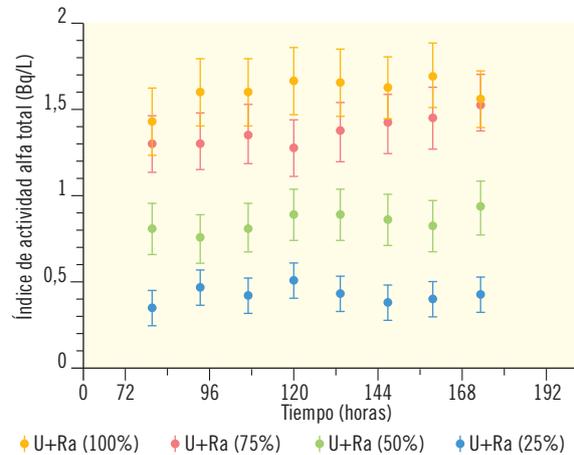
La conclusión que se desprende de los anteriores resultados, es que el uso de ^{241}Am como patrón de referencia para la determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua no es excesivamente recomendable. Siendo el ^{230}Th y la combinación de $^{234}\text{U} + ^{238}\text{U}$ ($^{\text{nat}}\text{U}$) más adecuados para este fin.

4.2.1.3 Estudio con muestras de agua sintética fortificadas con ^{226}Ra y $^{\text{nat}}\text{U}$ en proporciones crecientes de ^{226}Ra

Se ha realizado una experiencia con varias muestras de agua sintética fortificada radiactivamente con una concentración constante de $^{\text{nat}}\text{U}$ y concentraciones de ^{226}Ra en proporciones crecientes frente a la de $^{\text{nat}}\text{U}$. Las proporciones seleccionadas han sido: 25%, 50%, 75% y 100% de la concentración total de $^{\text{nat}}\text{U}$. El objetivo de esta experiencia ha sido determinar si se logra observar una relación experimental que permita estimar la presencia de ^{226}Ra en una muestra de agua natural, a partir de la comparación de los índices de actividad obtenidos para dos medidas de las correspondientes planchetas, separadas en el tiempo, por ejemplo a los 2 y 7 días tras su preparación.

En la figura 4.19b se muestran los resultados obtenidos para el índice de actividad alfa total referido al patrón

Figura 4.19b. Evolución temporal del índice de actividad alfa total medido en muestras de agua sintética fortificadas con una cantidad fija de $^{\text{nat}}\text{U}$ y diferentes proporciones de ^{226}Ra



de ^{230}Th , para una de las réplicas de cada una de las muestras que han sido preparadas al fortificarlas radiactivamente con las proporciones de $^{\text{nat}}\text{U}$ y ^{226}Ra que se han indicado con anterioridad.

Tal y como se puede apreciar en la figura, no es posible establecer una relación experimental nítida que permita cuantificar qué porcentaje sobre la actividad alfa total se corresponde a la presencia de ^{226}Ra en la muestra, puesto que para cualquiera de las proporciones de ^{226}Ra propuestas para la experiencia, las medidas realizadas entre 2 y 7 días tras finalizar la preparación de las muestras, no permiten discernir claramente el crecimiento neto del recuento alfa que delataría la presencia de este radionucleido, dado que la incertidumbre asociada a cada una de las medidas individuales, debido a la variabilidad intrínseca del fondo del sistema de detección empleado, en este caso un contador proporcional de flujo de gas, es significativamente más elevada que la variación temporal del índice de actividad alfa total debida a la introducción de proporciones crecientes de ^{226}Ra en la muestra.

4.2.1.4 Estudio con muestras de agua sintética fortificadas con ^{210}Po

La presencia de actividades significativas del ^{210}Po no es habitual en las aguas de origen natural, sin embargo no es descartable que éste pueda existir y de hecho de-

Figura 4.20. Índice de actividad alfa total para cinco réplicas de agua sintética trazadas con $0,172 \pm 0,004$ Bq/L de ^{210}Po [Po-1; Po-2; Po-3; Po-4; Po-5] en función del tiempo transcurrido desde la preparación de la plancheta. Tiempo de medida de cada ciclo: 400 minutos. (patrones de calibrado utilizados: azul: ^{241}Am ; verde: $^{\text{nat}}\text{U}$; naranja: ^{230}Th)

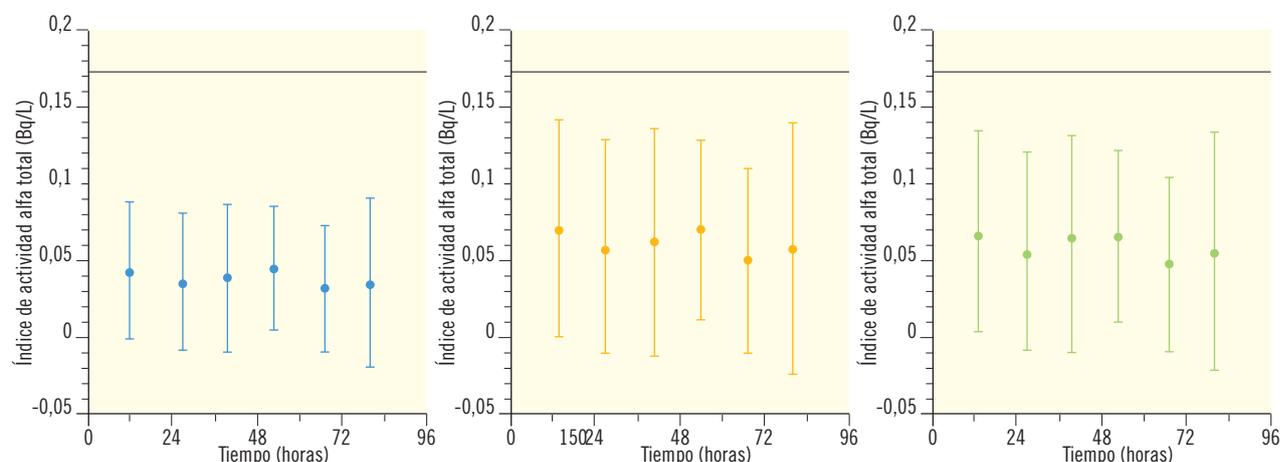
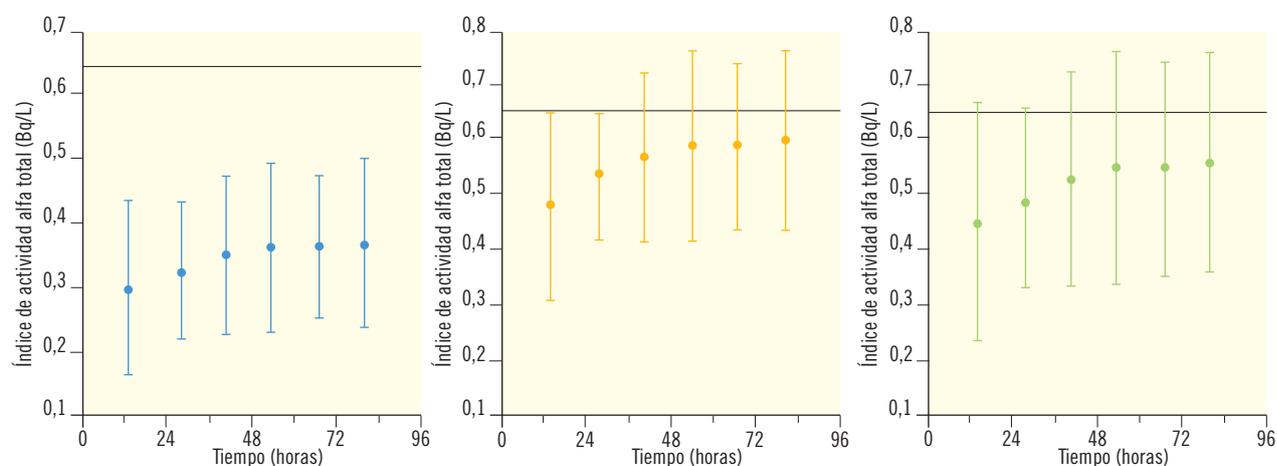


Figura 4.21. Índice de actividad alfa total para cinco réplicas de agua sintética trazadas con $0,642 \pm 0,004$ Bq/L de ^{226}Ra ($0,288$ Bq/L) + $^{\text{nat}}\text{U}$ ($0,197$ Bq/L) + ^{210}Po ($0,215$ Bq/L) [RaUPo-1; RaUPo-2; RaUPo-3; RaUPo-4; RaUPo-5] en función del tiempo transcurrido desde la preparación de la plancheta. Tiempo de medida de cada ciclo: 400 minutos. (Patrones de calibrado utilizados: azul: ^{241}Am ; verde: $^{\text{nat}}\text{U}$; naranja: ^{230}Th)



bido a su elevada radiotoxicidad, se está considerando la inclusión de su medida en la nueva Directiva Europea para la determinación de la DIT.

Para la realización de la experiencia encaminada a determinar las condiciones para las que mejor se reproduce la actividad alfa total presente en la muestra, se han preparado de nuevo cinco réplicas de cada muestra de agua sintética fortificada radiactivamente. Las 10 muestras resultantes se han medido simultáneamente en el contador proporcional de flujo de gas, de forma que, al

igual que se indicó en el apartado anterior, las condiciones de medida son idénticas para dichas 10 muestras. Tal y como se aprecia en las figuras 4.20 y 4.21, la dispersión obtenida en las 5 réplicas de cada muestra de agua sintética analizada es considerablemente significativa.

Los resultados obtenidos demuestran que en el método de desecación de la plancheta bajo lámpara de infrarrojos, se pierde una parte significativa, probablemente por evaporación, del ^{210}Po incorporado al agua.

Para comprobar la no existencia de problemas en el agua sintética fortificada con $^{210}\text{Pb} + ^{210}\text{Po}$, se realizó una separación radioquímica de ^{210}Po y posterior medida mediante espectrometría alfa. El resultado obtenido fue que la cantidad de ^{210}Po presente en dicha muestra de agua sintética era de $0,172 \pm 0,024 \text{ Bq/L}$, valor que coincide con la actividad teórica añadida (ver tabla 4.12). Por otro lado, se prepararon utilizando los métodos de desecación y de coprecipitación, dos muestras que se midieron durante 3 ciclos de 800 minutos cada uno, en los contadores proporcionales de flujo de gas. Los resultados de los índices de actividad alfa total obtenidos referidos al patrón de ^{241}Am fueron los siguientes: muestra preparada por el método de evaporación: $60 \pm 20 \text{ mBq/L}$; muestra preparada por el método de coprecipitación: $115 \pm 4 \text{ mBq/L}$. De estos resultados se deduce, tal y como se indica en el apartado 5, en donde se detalla el método de determinación del índice alfa total en aguas mediante coprecipitación, que las pérdidas observadas no son tan solo debidas a la temperatura que se alcanza al desecar la muestra en la plancheta bajo la lámpara de infrarrojos ($> 75^\circ \text{C}$), sino que también está relacionado con la forma química en la que se encuentra en la muestra el ^{210}Po . En las muestras de agua sintética fortificadas con un patrón de $^{210}\text{Pb} + ^{210}\text{Po}$ y en medio ácido (HNO_3 , 1 mL/L de muestra), el ^{210}Po se encuentra en forma catiónica y, por tanto, durante la evaporación y posterior desecación en la plancheta, se pierde éste en parte por evaporación. Sin embargo, tal y como se detallará en el apartado 5, en el método de coprecipitación, el ^{210}Po está ligado a los óxidos de hierro que se forman al ajustar el pH y favorecer la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y, en esta forma química, es más resistente a evaporarse al aplicar la temperatura de secado del filtro (105°C).

En cualquier caso, la presencia de ^{210}Po y el comportamiento temporal de las medidas del índice de actividad alfa total mediante desecación en un contador proporcional de flujo de gas, se volverá a estudiar en la aplicación de esta metodología sobre aguas naturales, en las que en una de ellas hay presencia no desdeñable de ^{210}Pb , y se han realizado sus medidas transcurridos unos cuatro meses desde la fecha de recogida, con lo cual se ha determinado su actividad a partir de la presencia de ^{210}Po en dicha agua.

4.2.2. Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos en los apartados anteriores, se obtiene como primera conclusión que usando ^{241}Am como patrón de referencia para construir la curva de calibración en eficiencia, el valor de índice de actividad alfa total obtenido subestima significativamente la actividad incorporada al agua, para todas las muestras de agua sintética fortificadas con ^{226}Ra . Por su parte, en las muestras de agua sintética fortificadas únicamente con ^{226}Ra , el índice de actividad alfa obtenido, o bien es del orden de la actividad añadida para este radionucleido (muestras Ra-2 y Ra-4) o queda ligeramente subestimado (muestras Ra-1 y Ra-3), pero siempre con predicciones dentro del intervalo de la incertidumbre de medida.

Por otro lado, y a partir de los resultados obtenidos, se deduce que utilizando el ^{230}Th y el ^{235}U como patrones de referencia para las curvas de calibración en eficiencia, el valor del índice de actividad alfa total obtenido, reproduce con mayor exactitud el valor de la actividad incorporada a las aguas sintéticas que han sido fortificadas con ^{226}Ra . Sin embargo, con el uso de estos radionucleidos como patrones de referencia, queda ligeramente sobreestimado el índice de actividad alfa total en las muestras de agua sintética que han sido exclusivamente fortificadas con ^{226}Ra . Finalmente, estos resultados no son aplicables a las muestras de agua sintética fortificadas únicamente con ^{210}Po , o con éste combinado con otros radionucleidos, puesto que en las experiencias realizadas se observa que éste radionucleido se ve drásticamente afectado por el proceso de desecación, ya que se pierde una proporción significativa de su actividad durante el citado paso del procedimiento.

Otra conclusión digna de ser destacada, es el hecho de que existe una significativa dispersión en el valor del índice de actividad alfa total predicho, para las réplicas de las muestras de agua sintética fortificadas radiactivamente, aun cuando todas las medidas se han realizado simultáneamente y, por lo tanto, en idénticas condiciones de funcionamiento del equipo de medida. Este hecho se refleja en la figura 4.22 y en la tabla 4.14. A partir de estos resultados se deduce que existe, por un lado, una considerable variabilidad intrínseca asociada a la preparación de di-

Figura 4.22. Valor promedio del índice alfa total medido simultáneamente en diferentes réplicas para la misma muestra sintética fortificada. En rojo se muestra la incertidumbre de propagación del valor medio y en negro la dispersión de las medidas con un nivel de confianza del 95% (2σ). [Gráfica de la izquierda: Réplicas RaU; Gráfica de la derecha: Réplicas RaUPo]

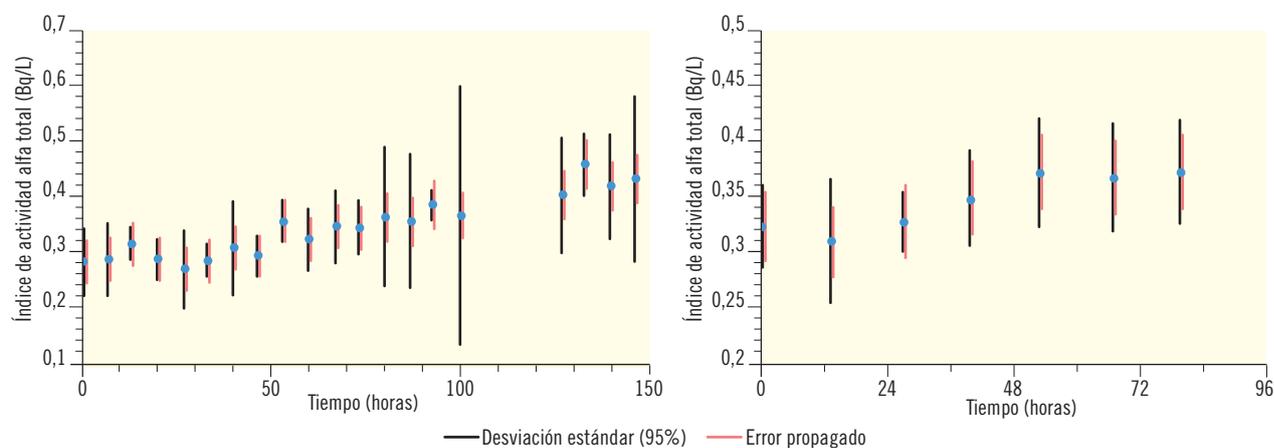


Tabla 4.14. Valores de la dispersión, para un nivel de confianza del 95%, de los índices de actividad alfa total medidos simultáneamente para cada una de las réplicas consideradas

Muestra	Réplicas	Actividad alfa total añadida (Bq/L)	Rango de dispersión del índice alfa total entre réplicas ($2 \cdot \sigma$) (%)	Valor medio de la dispersión del índice alfa total entre réplicas ($2 \cdot \sigma$) (%)
Agua sintética fortificada con ^{226}Ra y $^{\text{nat}}\text{U}$	3	$0,427 \pm 0,005$	6 – 67	22
Agua sintética fortificada con ^{226}Ra , $^{\text{nat}}\text{U}$ y ^{210}Po	5	$0,642 \pm 0,004$	16 – 36	25

chas réplicas y, por otro lado, que es considerable la dispersión asociada a la medida, que es del orden del 25%, todo ello para muestras con actividades alfa del orden de las que se están evaluando y cuyos recuentos alfa en los contadores proporcionales de flujo de gas están entre 5 y 12 veces sobre el fondo estándar alfa del equipo utilizado.

En cualquier caso, en la aplicación de la metodología propuesta a las muestras de agua naturales seleccionadas, se volverá a abordar este estudio de la dispersión de los resultados.

Por último, debe señalarse con respecto a los resultados obtenidos en las diferentes medidas efectuadas, que el momento óptimo para la medida de la muestra está dentro del intervalo de 48 a 120 horas (2 a 5 días) tras su preparación, puesto que en las muestras de agua sintética fortificadas con ^{226}Ra , transcurridos de 5 a 7 días desde la preparación de la muestra, el índice de actividad alfa total obtenido se ha incrementado de forma apreciable, con respecto al obtenido en la medida efectuada tras 48 h después de concluida la citada preparación.

Tabla 4.15 Número de réplicas preparadas para cada una de las muestras de agua natural seleccionadas. Rango de volúmenes y residuos secos obtenidos en cada réplica.

Código	Código reducido	Número de réplicas total	Rango de volumen utilizado (L)	Rango de depósitos obtenidos (mg)
Agua superficial A	Sup-A	5	0,080 – 0,088	86,2 – 105,7
Agua superficial B	Sup-B	6	0,146 – 0,152	141,9 – 151,9
Agua subterránea A	Subt-A	7	0,086 – 0,094	98,1 – 121,3
Agua subterránea B	Subt-B	6	0,050	113,2 – 131,1
Agua potable A	Pot-A	9	0,142 – 0,150	90,4 – 130,9
Agua potable B	Pot-B	6	0,450 – 0,480	83 – 92,9
Agua potable C	Pot-C	7	0,062 – 0,075	63,8 – 86,5
Agua potable D	Pot-D	7	0,025 – 0,090	105,1 – 376

4.3. Aplicación de la metodología a muestras de agua natural

4.3.1. Elección de las aguas naturales a estudiar. Reproducibilidad del depósito máximo

En el anexo 10.2 se detalla de forma resumida la descripción de las aguas naturales utilizadas para verificar el funcionamiento de la aplicación a las mismas del método de desecación, una vez optimizado.

A cada una de dichas muestras de agua naturales seleccionadas para estos ensayos, se les realiza además las correspondientes separaciones radioquímicas, para determinar los niveles de actividad que poseen para los principales emisores alfa en ellas existentes, concretamente para el: $^{234,235,238}\text{U}$, $^{224,226}\text{Ra}$ y ^{210}Po . En Anexo 10.3 se recopilan los niveles de actividad obtenidos para los citados radionucleidos.

Por otra parte, se han preparado varias réplicas por aplicación del método de desecación a cada una de dichas aguas. Con el fin de obtener para cada una de las citadas réplicas el valor de su actividad alfa total, se ha desecado un volumen de muestra tal que el residuo seco obtenido estuviera en todos los casos, en torno a los 100 mg. A todas ellas se les ha añadido entre 1 y 2 mL de HNO_3 cc antes de su transferencia a la correspondiente plancheta. El proceso final de desecación en plancheta se ha llevado a cabo bajo lám-

para de infrarrojos (IR), a una distancia de la misma suficiente para obtener una temperatura de secado inferior a 105°C .

Para determinar el volumen de muestra a tomar para obtener un residuo seco en torno a los citados 100 mg, se ha utilizado la expresión (6) propuesta por A. Jiménez (Jiménez, 1993), en la que se determina dicho volumen teniendo en cuenta la conductividad de la muestra. En base a este criterio se han preparado las sucesivas réplicas de cada muestra de agua natural, de forma que los volúmenes seleccionados para cada una de ellas han estado próximos al valor así deducido. En la tabla 4.15 se muestra el rango de volúmenes utilizados y el número de réplicas preparadas para cada una de las muestras de agua natural consideradas en esta experiencia.

$$V_0 = \frac{100}{C} \quad (6)$$

Cabe señalar que el precitado método de determinación del volumen óptimo para obtener 100 mg de depósito a partir de la conductividad de la muestra de agua, suele ser de aplicación general, pero se puede dar la circunstancia excepcional, tal y como se puede comprobar que sucede en la muestra de Agua potable D, que no sea aplicable dicha correspondencia. Concretamente, en esta muestra, el volumen óptimo obtenido a partir de la relación (6) de 0,090 L. Sin embargo, el depósito obtenido para dicho volumen es de 375 mg. Por lo que, finalmente, se ha tenido que estimar el volumen

Tabla 4.16 Cuantificación de la dispersión existente entre los residuos secos obtenidos para cada una de las réplicas preparadas.

Código	Número de réplicas considerado	Volumen utilizado (L)	Depósito medio $\pm 2\sigma$ (mg)	Dispersión (%)
Agua superficial B	3	0,146	153 \pm 6	4
Agua subterránea A	4	0,090	104 \pm 16	15
Agua subterránea B	6	0,050	125 \pm 14	11
Agua potable A	3	0,150	108 \pm 12	11
Agua potable B	3	0,460	86 \pm 6	7
Agua potable C	4	0,064	68 \pm 6	9
Agua potable D	3	0,025	106 \pm 2	2

óptimo a partir del método de la determinación del residuo seco.

Por otro lado, en la tabla 4.16 se muestra la dispersión asociada a la preparación de las planchetas utilizando el mismo volumen de muestra.

Realizando un cálculo del residuo seco promedio y de la desviación estándar obtenidos entre todas las réplicas preparadas con el mismo volumen de agua, ver tabla 4.16, se puede apreciar que la dispersión de los residuos secos es inferior al 15%, para todas las muestras de agua analizadas. Esta dispersión tiene que ser considerada a la hora de determinar el índice de actividad alfa total, puesto que la eficiencia de detección de la muestra se calcula teniendo en cuenta el residuo seco. En el apartado 4.4. se estiman las incertidumbres totales de la medida de la actividad alfa total mediante el método de desecación.

4.3.2 Estudio de la evolución temporal del índice de actividad alfa total en muestras de aguas naturales

Los resultados obtenidos con las muestras de agua sintética demostraron, por un lado, que en muestras de agua con presencia significativa de ^{226}Ra , el índice de actividad alfa total aumenta a medida que se dilata el tiempo transcurrido entre la preparación de la muestra y su medida, encontrándose que para el método de desecación de muestras de agua, el momento óptimo para

su medida se sitúa dentro del intervalo comprendido entre las 48 y las 96 h tras finalizar la preparación de la muestra en la plancheta. Por otro lado, en dichos resultados se observó que los índices de actividad alfa total calculados utilizando ^{241}Am como patrón de referencia para la fabricación de la curva de calibración, subestiman la actividad alfa total añadida al agua sintética, independientemente de los radionucleidos naturales presentes en dichas aguas. Sin embargo, al utilizar como patrones de referencia el ^{230}Th y $^{\text{nat}}\text{U}$ los índices de actividad alfa total calculados son más próximos a la actividad α a la suma de las actividades incorporadas.

En esta primera parte de la aplicación de la metodología a aguas naturales, repetiremos las mismas experiencias antes descritas, con el fin de comprobar y reafirmar las ya mencionadas conclusiones, pero esta vez referidas a aguas de origen natural que poseen naturalmente incorporados diferentes radionucleidos emisores alfa.

En las figuras 4.23 a 4.26 se muestra la evolución temporal del índice de actividad alfa total en las 8 muestras de agua natural utilizadas para esta parte del estudio. En cada una de las citadas representaciones gráficas se muestra, además, la suma de las actividades alfa de los siguientes emisores ^{238}U , ^{234}U , ^{224}Ra , ^{226}Ra y ^{210}Po (mediante una línea continua de color negro y su dispersión mediante líneas discontinuas del mismo color), así como la actividad específica debida únicamente al contenido de U en la muestra (color verde) y al contenido en Ra (color rojo).

Figura 4.23. Evolución temporal del índice de actividad alfa total para las diferentes réplicas preparadas para las aguas naturales de origen superficial (ver anexo 10.2). En color azul se muestra índice de actividad alfa total referido a ^{241}Am , en verde a $^{\text{nat}}\text{U}$ y en naranja a ^{230}Th . Figura de la Izquierda: Agua Superficial A (Sup-A). Figura de la Derecha: Agua Superficial B (Sup-B)

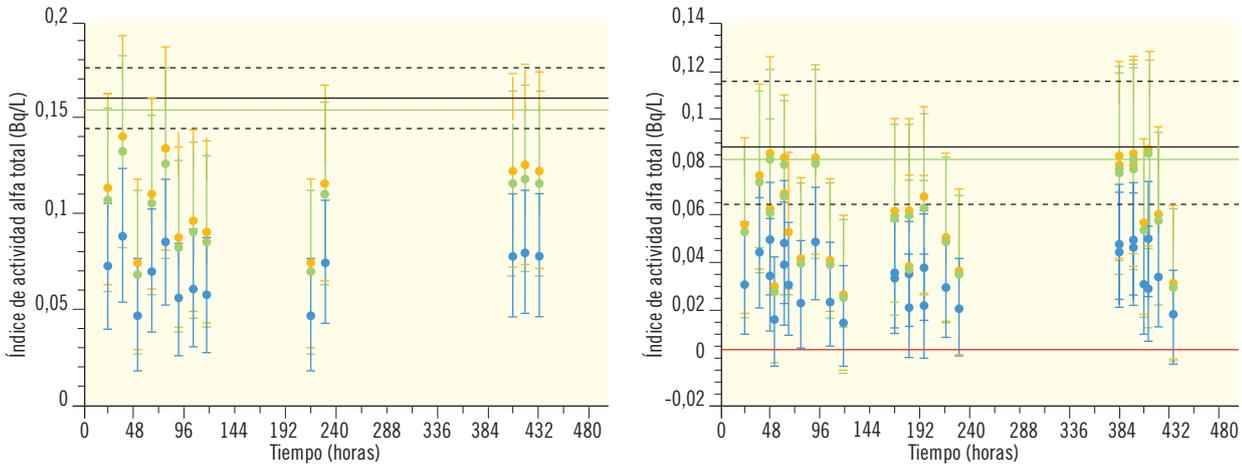
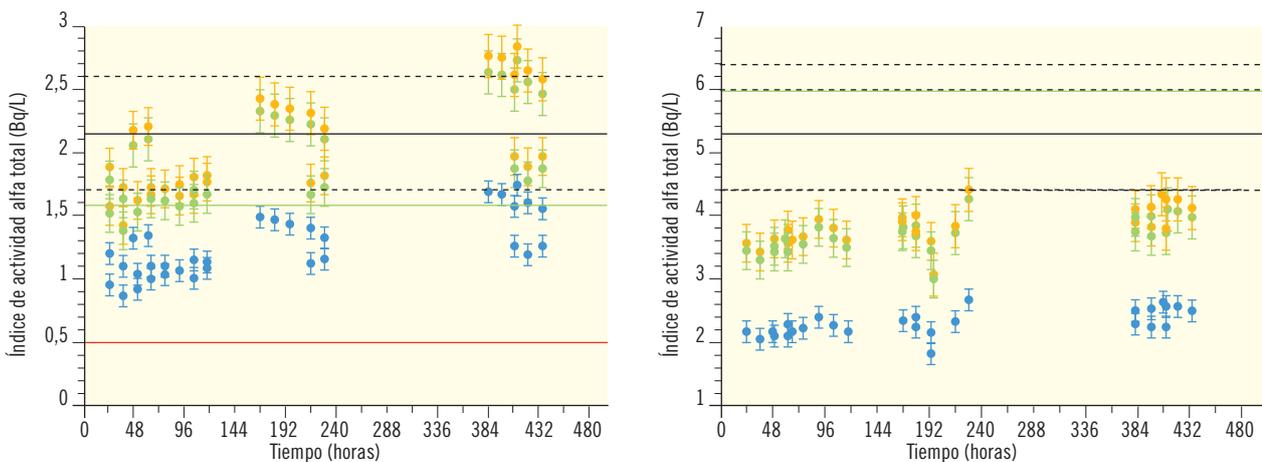


Figura 4.24. Evolución temporal del índice de actividad alfa total para las diferentes réplicas preparadas para las aguas naturales de origen subterráneo (ver anexo 10.2). En color azul se muestra el índice de actividad alfa total referido a ^{241}Am , en verde a $^{\text{nat}}\text{U}$ y en naranja a ^{230}Th . Figura de la Izquierda: Agua Subterránea A (Subt-A). Figura de la Derecha: Agua Subterránea B (Subt-B)



En primer lugar, y antes de entrar en la discusión de los resultados, es necesario matizar el hecho de que para todas las medidas realizadas se aporta el valor del índice de actividad obtenido y su incertidumbre de recuento. Sin embargo, en muchas de estas medidas, tal y como se puede comprobar en la tabla de resultados 10.4.1 (anexo 10.4), dicho valor del índice de actividad alfa total es inferior al de su actividad mínima detectable (AMD), ateniéndose a los criterios de L. Currie (Currie, 1968) (Currie, 2000). Por ello, debe tenerse en cuenta que en

las muestras identificadas como Sup-B, Pot-B y Pot-C, los valores de los índices de actividad alfa total obtenidos deben presentarse todos ellos con respecto a sus respectivas AMDs o actividades mínimas detectables.

Una primera observación que se puede extraer a partir de los resultados expuestos en las figuras anteriores, es que la dispersión existente entre los índices de actividad alfa total obtenidos para cada una de las réplicas, es significativa para aquellas muestras de agua natural que po-

Figura 4.25. Evolución temporal del índice de actividad alfa total para las diferentes réplicas preparadas para las aguas naturales potables (ver anexo 10.2). En color azul se muestra el índice de actividad alfa total referido a ^{241}Am , en verde a $^{\text{nat}}\text{U}$ y en naranja a ^{230}Th . Figura de la Izquierda: Agua Potable A (Pot-A). Figura de la Derecha: Agua Potable B (Pot-B)

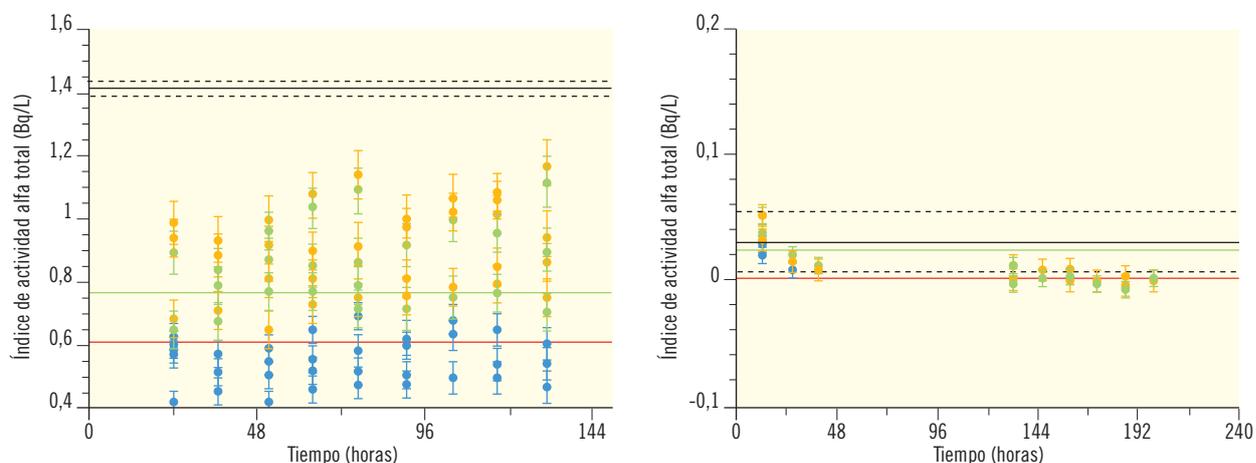
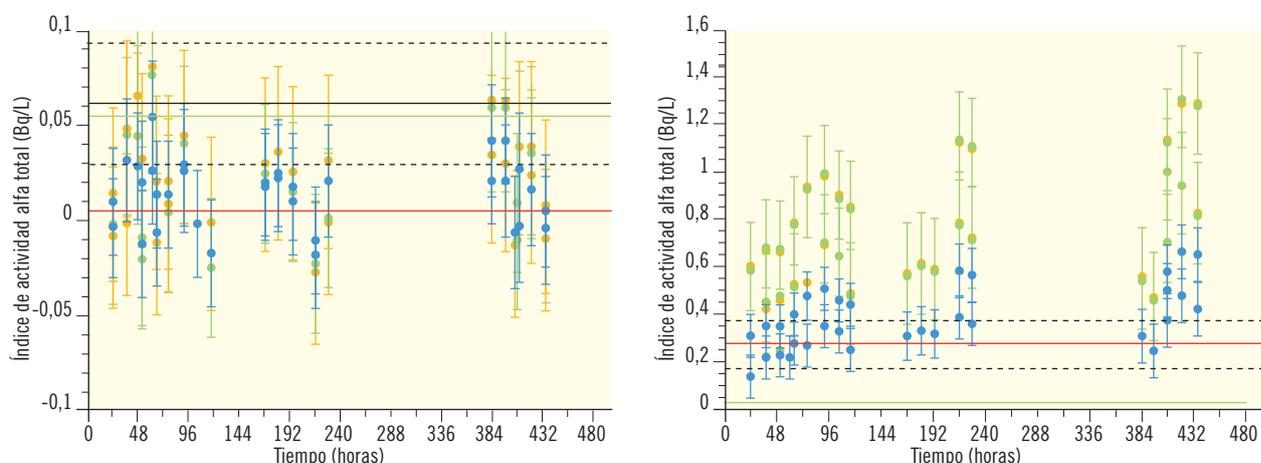


Figura 4.26. Evolución temporal del índice de actividad alfa total para las diferentes réplicas preparadas para las aguas naturales potables (ver anexo 10.2). En color azul se muestra el índice de actividad alfa total referido a ^{241}Am , en verde a $^{\text{nat}}\text{U}$ y en naranja a ^{230}Th . Figura de la Izquierda: Agua Potable C (Pot-C). Figura de la Derecha: Agua Potable D (Pot-D)



seen una concentración no despreciable de Ra, tal es el caso de las identificadas como: Subt-A, Pot-A y Pot-D.

Otra observación a tener en cuenta es que en aquellas muestras de agua natural que presentan una concentración significativa de U, independientemente de que además exista en las mismas una presencia medible de Ra y/o Po, los índices de actividad alfa total calculados utilizando ^{230}Th y/o $^{\text{nat}}\text{U}$ como patrones de referencia o bien reproducen correctamente el valor de la actividad

alfa total (Sup-A, Sup-B y Pot-C) o, aun cuando subestiman el valor de dicha actividad alfa total, sin embargo reproducen adecuadamente el valor de actividad de U contenido en la muestra (Subt-A, Pot-A). La única excepción es la muestra Subt-B, que se trata de un agua subterránea con una elevada concentración de $^{234,238}\text{U}$, ambos en equilibrio. En cualquier caso, para esta muestra en particular, los valores del índice de actividad alfa total calculados, utilizando para las curvas de calibración en eficiencias los patrones de referencia de ^{230}Th

y/o ^{nat}U , son los más próximos que se obtienen al valor de la suma de las actividades alfa, determinado a partir de la medida mediante espectrometría alfa de todos los emisores alfa presentes en dicha muestra de agua.

Por lo que se refiere a las muestras de agua natural con presencia de Ra, se puede observar que el índice de actividad alfa total se incrementa a medida que también lo hace el tiempo que transcurre entre la fecha de preparación de la muestra y la de su medida. Hecho éste que ya se había constatado en las pruebas realizadas con agua sintética. Además, y al igual que ha ocurrido con las ya citadas pruebas con agua sintética, no siempre el índice de actividad alfa total de todas las planchetas réplicas fabricadas para la misma agua, tienen el mismo comportamiento temporal, como se puede apreciar, a modo de ejemplo, en el agua Subt-A. Por otro lado y con respecto a la muestra de agua natural que presenta únicamente una concentración significativa de Ra (Pot-D), se puede observar que el índice de actividad alfa total calculado utilizando como referencia el ^{230}Th y/o el ^{nat}U está sobreestimado, no ocurriendo así con el índice de actividad alfa total calculado, utilizando como referencia el ^{241}Am , confirmándose así los resultados ya obtenidos por Arndt y West (Arndt, 2002) y los expuestos además en la norma EPA (EPA, 1980), en los que se indican que los índices de actividad alfa total obtenidos utilizando como patrón de referencia el ^{241}Am reproducen con mayor exactitud la actividad alfa del ^{226}Ra contenida en la muestra de agua. Este agua presenta otra singularidad y es su elevado residuo seco del orden de 4.7 g/L, con una presencia predominante de carbonatos. Lo cual, en cierta medida podría explicar la diferencia existente entre el índice alfa total obtenido utilizando como patrón de referencia el ^{230}Th y/o el ^{nat}U y la suma de las actividades alfa de todos los emisores específicos presentes en la citada muestra, dado que como se mostró en el apartado 4.1.1.3., la eficiencia de la curva de calibración resultante del uso de carbonato sódico como matriz salina, es algo más eficiente que la obtenida utilizando como matriz salina al nitrato sódico. Por otro lado, la muestra de agua potable Pot-A, en donde hay presencia simultánea significativa de Ra y U, presenta de nuevo el comportamiento inicialmente descrito. Es decir, el índice de actividad alfa total obtenido utilizando como patrón

de referencia el ^{241}Am subestima significativamente la actividad presente en la muestra, mientras que los índices alfa total obtenidos con el uso de los patrones de referencia de ^{230}Th y/o ^{nat}U , son más próximos al valor de suma de todos los emisores alfa contenidos en dicha muestra, resultando finalmente que la inexactitud cometida en estos últimos casos, tal y como se expondrá en el apartado 4.3.4, es del orden de un 20%.

En las muestras analizadas en las que no hay una presencia significativa de Radio, se puede apreciar que los valores de índice de actividad alfa total no dependen, dentro de la elevada dispersión que poseen los resultados obtenidos, del momento en el que se realiza la medida, incluso hasta si han transcurrido más de 10 días desde la fecha final de su preparación. Véanse las aguas: Sup-A, Sup-B, Pot-B y Pot-C. Sin embargo, en aquellas muestras de agua en donde se aprecia, como se ha citado antes, un incremento del índice de actividad alfa total en función del tiempo transcurrido desde el final de la preparación de la misma, se puede determinar que el momento óptimo para la medida de las planchetas preparadas mediante el método de desecación, está dentro del rango dos a cinco días (48 – 120 horas).

4.3.3 Estudio de la precisión del índice de actividad alfa total en muestras de aguas naturales.

En el siguiente apartado se resumen los resultados obtenidos en el estudio de la dispersión de los índices de actividad alfa total calculados a partir de las medidas de las tres réplicas de cada una de las muestras de agua natural. Estas medidas se han efectuado simultáneamente en el mismo sistema contador, en tres momentos diferentes: inmediatamente tras su preparación ($t_0=0$ h), tras 2 días ($t=48$ h) y tras 7 días ($t=168$ h) después de la citada fecha. El tiempo de medida para cada una de las medidas efectuadas ha sido de 2.400 minutos, divididos en tres ciclos de 800 minutos cada uno. En la tabla 4.17 se muestran los resultados obtenidos para los índices de actividad, referidos todos ellos al patrón de referencia de ^{230}Th .

Los resultados muestran, en primer lugar, que las medidas efectuadas inmediatamente después de la

Tabla 4.17. Índices de actividad alfa total promedio, límites de detección (AMD) y dispersión (D) obtenidos para cada una de las muestras de agua natural. Número de réplicas por muestra: 3. Entre paréntesis se registran los valores del índice de actividad alfa total que normalmente se deberían expresar como AMD.

Muestra	$t_0=0$ h			$t=48$ h			$t=168$ h		
	$\bar{\alpha}_{Total}$ (mBq/L)	AMD	D (%)	$\bar{\alpha}_{Total}$ (mBq/L)	AMD	D (%)	$\bar{\alpha}_{Total}$ (mBq/L)	AMD	D (%)
Sup-A	130 ± 30	72	18	150 ± 30	74	17	120 ± 20	74	14
Sup-B	100 ± 80	61	77	(60 ± 10)	61	16	80 ± 15	61	20
Subt-A	1900 ± 200	75	12	1900 ± 300	75	17	2000 ± 300	75	16
Subt-B	3900 ± 200	150	5	3800 ± 300	150	8	3500 ± 400	150	11
Pot-A	800 ± 120	47	16	1100 ± 300	47	28	1100 ± 300	47	26
Pot-B	20 ± 4	13	18	(5 ± 3)	13	59	(2 ± 1)	13	50
Pot-C	(60 ± 20)	82	30	(60 ± 30)	82	4	(50 ± 30)	82	50
Pot-D	460 ± 20	270	4	380 ± 80	270	19	580 ± 80	273	13

Tabla 4.18. Resultados de los índices de actividad alfa total individuales y promedio obtenidos en las diferentes réplicas preparadas con cada una de las muestras de agua natural y medidas simultáneamente.

Muestra	Réplica	α_{Total} (mBq/L)	$t_0=48$ h		Dispersión (%)
			$\bar{\alpha}_{Total}$ (mBq/L)	AMD	
Subt-A	1	2000 ± 140	1900 ± 300	75	17
	2	2100 ± 160			
	3	1500 ± 110			
Subt-B	1	4000 ± 280	3800 ± 300	150	8
	2	3900 ± 280			
	3	3400 ± 250			
Pot-A	1	800 ± 60	1100 ± 300	47	28
	2	1100 ± 80			
	3	1400 ± 100			
Pot-D	1	300 ± 50	380 ± 80	270	19
	2	450 ± 70			
	3	400 ± 60			

preparación de las tres planchetas réplicas tienen, o bien asociada una mayor dispersión (ver Sup-A y Sup-B), o bien que el índice de actividad alfa total registrado es superior al obtenido en la medida siguiente, transcurridas 48 horas (ver Pot-D), o al obtenido para el resto de medidas efectuadas con posterioridad (ver Sup-B, Subt-B y Pot-B). De estos resultados se deduce, que es recomendable esperar 48 horas desde que ha concluido la preparación de la muestra, hasta efectuar su medida en un contador proporcional de flujo de gas o en un detector de centelleo de ZnS(Ag).

Otro de los resultados que se puede extraer de la tabla 4.17 es que la dispersión es muy elevada para las muestras cuya actividad promedio está próxima al AMD (ver Pot-C, Pot-B y Sup-B), lo cual es lógico, puesto que la variabilidad asociada al equipo de medida en recuentos del orden del fondo del equipo, es también elevada, tal y como se aprecia en la figura 4.16. Por lo que respecta a la dispersión del índice de actividad alfa total de las muestras de agua natural con niveles de actividad alfa total significativamente superiores al AMD se observa que, tanto aquellas que únicamente contienen U (ver Sup-A y Subt-B), como

Tabla 4.19. Características químicas y emisores alfa presentes en las muestras naturales seleccionadas para el estudio

Muestra	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Residuo (g/L)	U_{tot}	Ra_{tot}	^{210}Po	^{230}Th
Subt-A	1225	1	$1,59 \pm 0,17$	$0,56 \pm 0,12$	$0,014 \pm 0,003$	-
Pot-A	700		$0,77 \pm 0,16$	$0,59 \pm 0,07$	$0,018 \pm 0,006$	-
Sup-A	1318	1.5	$0,17 \pm 0,03$	$0,006 \pm 0,003$	$0,0012 \pm 0,0003$	$0,009 \pm 0,007$
Pot-B	214	0.4	$0,024 \pm 0,011$	$0,002 \pm 0,001$	$0,0004 \pm 0,0003$	$0,012 \pm 0,007$
Pot-C	1896	-	$0,055 \pm 0,015$	$0,004 \pm 0,002$	-	-
Pot-D	1295		$0,026 \pm 0,013$	$0,24 \pm 0,03$	$0,0005 \pm 0,0004$	$0,011 \pm 0,010$
Sup-B	-	0.7	$0,08 \pm 0,02$	-	$0,0010 \pm 0,0005$	$0,010 \pm 0,006$
Subt-B	-	2.1	$6,0 \pm 0,6$	$0,15 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,02$	

aquellas con un contenido no despreciable de Radio (ver Subt-A, Pot-A y Pot-D) registran, en general, dispersiones del orden de o inferiores al 25 % de dicho índice de actividad alfa total, tal y como se puede ver en la tabla 4.18, en donde se muestran los índices de actividad alfa total obtenidos para cada una de las réplicas fabricadas de las muestras Subt-A, Subt-B, Pot-A y Pot-D, que son las que mayor recuento alfa presentan, medidas todas ellas efectuadas a los dos días tras su preparación. En las ya citadas muestras con contenido no despreciable de Ra (ver Subt-A, Pot-A y Pot-D) se puede comprobar además, que las medidas efectuadas 7 días después de la preparación de las muestras, presentan un mayor o menor incremento del índice de actividad promedio. En algunos casos muy significativos, del orden de hasta un factor 1,5 para la muestra Pot-D, o en otros casos prácticamente indistinguible, al estar enmascarado por la dispersión de los resultados, como ocurre en la muestra Pot-A.

En cualquier caso, de los resultados anteriores se pueden deducir tres conclusiones: a) para el método de desecación, no es recomendable, por un lado, la medida inmediata de la muestra, así como tampoco el efectuarla para tiempos superiores a 5 días tras finalizar su preparación; b) la dispersión asociada a la preparación y a la medida de las muestras con índices de actividad alfa total del orden del AMD es muy elevada, debido a la también elevada variabilidad del recuento para el fondo del equipo; c) la dispersión del índice de actividad alfa total de muestras con actividad alfa total significativamente superior al AMD es del orden del o inferior al 25%.

4.3.4. Estudio de la exactitud en el índice de actividad alfa total en muestras de aguas naturales.

Se ha visto en el apartado anterior los resultados que se obtienen para la precisión de las medidas. En este apartado se abordará el estudio de la exactitud en la determinación del índice de actividad alfa total mediante la aplicación del método de desecación. Para ello, se correlacionarán los valores de índice de actividad alfa total obtenidos, con los valores de la suma de actividades específicas alfa. En la tabla 4.19 se muestran los niveles de actividad de los radionucleidos específicos determinados por triplicado para las aguas naturales ensayadas, por los tres laboratorios implicados en el presente estudio.

En las figuras 4.27, 4.28 y 4.29 se muestran las correlaciones obtenidas entre los índices de actividad alfa total medidos a los dos y siete días tras finalizar la preparación de las muestras, frente a la suma de las actividades de los radionucleidos específicos presentes en las mismas.

En la tabla 4.20 se muestran los resultados de la exactitud en la determinación del índice de actividad alfa total, calculado a partir del uso de diferentes patrones de referencia.

De los resultados expuestos se puede deducir que los índices de actividad alfa total determinados utilizando como patrón de calibración el ^{241}Am son los más inexactos. De hecho, a excepción de las muestras Pot-C y

Figura 4.27. Índice de actividad alfa total obtenido por el método de desecación, referido al ^{241}Am , medido a los 2 días (izquierda) y 7 días (derecha), en función de la actividad alfa total en la muestra determinada a partir de la suma de las determinaciones específicas de las muestras naturales.

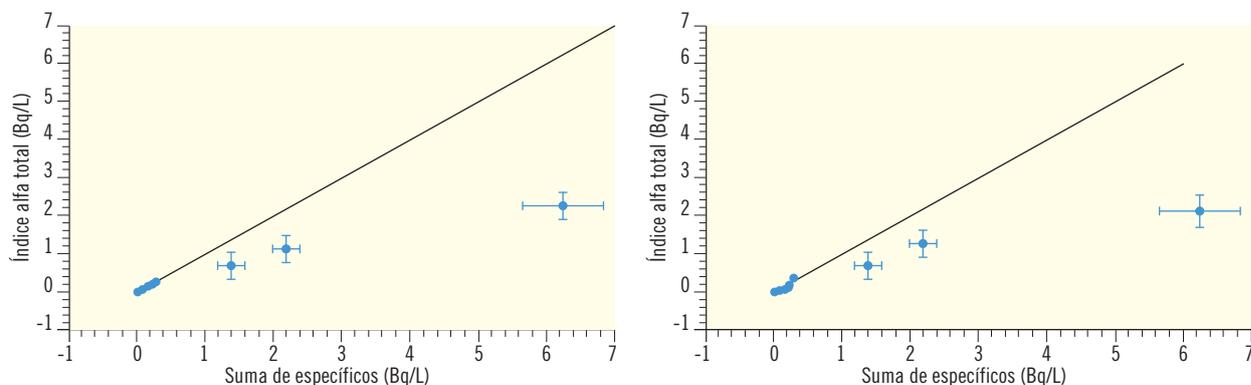


Figura 4.28. Índice de actividad alfa total obtenido por el método de desecación, referido al ^{230}Th , medido a los 2 días (izquierda) y 7 días (derecha), en función de la actividad alfa total en la muestra determinada a partir de la suma de las determinaciones específicas de las muestras naturales.

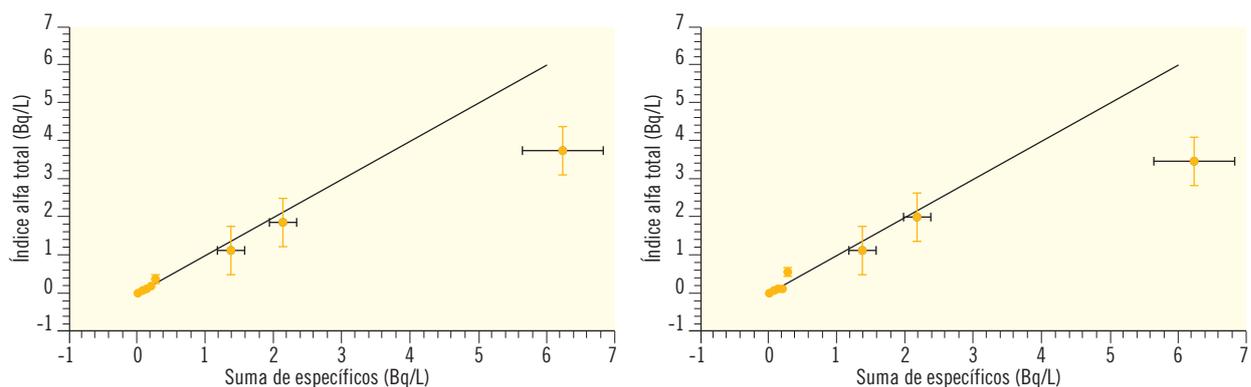


Figura 4.29. Índice de actividad alfa total obtenido por el método de desecación, referido al $^{\text{nat}}\text{U}$, medido a los 2 días (izquierda) y 7 días (derecha), en función de la actividad alfa total en la muestra determinada a partir de la suma de las determinaciones específicas de las muestras naturales.

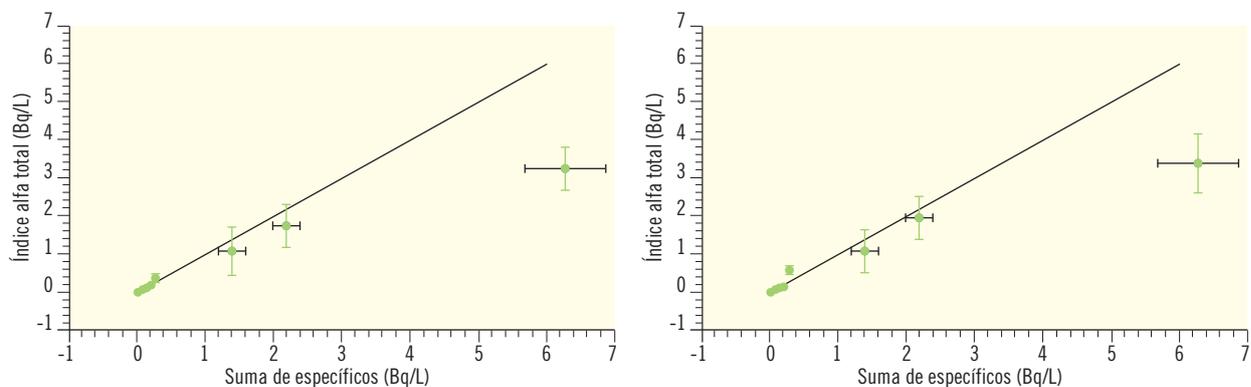


Tabla 4.20. Valores de exactitud obtenidos en función del patrón de calibración utilizado.

Muestra	Alfa total Específicos (Bq/L)	Exactitud (^{241}Am) (%)	Exactitud (^{230}Th) (%)	Exactitud ($^{\text{nat}}\text{U}$) (%)
Subt-A	$2,2 \pm 0,2$	54 ± 18	86 ± 30	82 ± 27
Pot-A	$1,38 \pm 0,17$	50 ± 28	81 ± 46	78 ± 45
Sup-A	$0,17 \pm 0,03$	53 ± 20	81 ± 33	75 ± 29
Pot-B	$0,026 \pm 0,013$	11 ± 9	18 ± 11	22 ± 18
Pot-C	$0,059 \pm 0,015$	71 ± 70	105 ± 105	97 ± 72
Pot-D	$0,27 \pm 0,04$	86 ± 34	138 ± 57	131 ± 54
Sup-B	$0,08 \pm 0,02$	40 ± 16	68 ± 27	67 ± 27
Subt-B	$6,2 \pm 0,6$	37 ± 6	61 ± 11	52 ± 11

Pot-D, todas las demás tienen asociada exactitudes no superiores al 54%, aspecto éste que de forma gráfica se aprecia en la figura 4.27. Por el contrario, la exactitud de los índices de actividad alfa total obtenidos utilizando como patrones de calibración ^{230}Th y/o $^{\text{nat}}\text{U}$ es significativamente superior a la obtenida con ^{241}Am , siendo éstas superiores al 65% en todas las aguas naturales ensayadas, con la excepción de la muestra Pot-B, cuyo índice alfa total es inferior al AMD. No es posible, sin embargo, discernir en base al uso del parámetro exactitud con cuál de los dos patrones de referencia, ^{230}Th y/o $^{\text{nat}}\text{U}$, se obtienen índices de actividad alfa total más exactos, dadas las incertidumbres asociadas a estas medidas. No obstante, teniendo en cuenta que:

- En primer lugar, tal y como se detalla en el apartado 7.2, en donde se ha realizado una estadística de la concentración de los diferentes radionucleidos naturales presentes en aguas naturales recogidas en diversos puntos de España, el agua tipo que mejor las representaría su actividad alfa total porcentualmente es debida en un 80% al ^{238}U , frente a un 13% de ^{226}Ra , y siendo despreciable con respecto a los anteriores las presencias porcentuales de ^{232}Th y ^{210}Po .
- En segundo lugar, la adquisición del patrón de ^{230}Th es menos problemática, al tratarse de un solo radionucleido, frente a la adquisición de $^{\text{nat}}\text{U}$, que es el resultado de la mezcla de dos isótopos de Uranio: ^{234}U y ^{238}U ,

En cualquier caso, también se puede concluir que, como ya se ha comentado en otros apartados, no es recomendable el uso del patrón de referencia de ^{241}Am , salvo en situaciones muy concretas, para la determinación del índice de actividad alfa total de muestras de agua, siempre que se desee que el valor que se obtenga sea similar al contenido en emisores alfa existentes en las muestras analizadas.

4.4. Estimación de las incertidumbres.

A lo largo del estudio realizado se ha evaluado la variabilidad asociada a diversos parámetros, tanto desde el punto de vista de la curva de calibración, como los asociados bien a los recuentos de las diferentes réplicas de muestras de agua sintética fortificadas radiactivamente, o bien para aguas naturales con diferentes radionucleidos naturales emisores alfa. En el presente apartado se presenta una evaluación y cuantificación final de la variabilidad asociada a la determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua mediante la preparación y medida de planchetas, siguiendo el método de desecación.

En primer lugar, se resumen brevemente los resultados obtenidos en un estudio previo llevado a cabo por Romero y colaboradores (CSN, 2003), en el que se realizó una valoración exhaustiva de las fuentes de incertidumbre asociadas a la medida del índice de actividad alfa total. En este trabajo se identifican tres grupos de incertidumbres que influyen mayoritariamente en el proceso de medida del índice alfa total:

Tabla 4.21. Fuentes de incertidumbre asociadas a la preparación y medida de muestras de agua para la determinación del índice de actividad alfa total por el método de desecación

	Variabilidad	Apartado
Incertidumbre asociada a los parámetros de ajuste de la expresión (1) a los datos experimentales de eficiencia	Parámetro $Ef_0 \sim 5\%$ Coeficiente espesor másico (cm^2/mg) $\sim 10\%$	4.1.2.3
Variación en el recuento neto de muestras con actividades del orden de 200 mBq/L asociada a la dispersión intrínseca del fondo alfa de un contador proporcional de flujo de gas.	Hasta un 13 %	4.2.1
Precisión asociada a la preparación y medida de muestras por el método de desecación	Hasta un 25%	4.3.3
Repetibilidad asociada a la obtención del residuo seco para un volumen constante de muestra de agua	Hasta un 15%	4.3.1

1. La incertidumbre del recuento de las detecciones, se cuantifica como una distribución de *Poisson*, y su contribución a la incertidumbre de la actividad es mayoritaria, concretamente del 54%. Se reduce cuando la muestra incrementa su actividad frente a la mínima detectable o cuando se aumenta el tiempo de medida.
2. Las incertidumbres del proceso de la toma de la muestra, de la calibración del detector y de la concentración de la muestra son similares y varían del 3% al 5%, siendo su contribución total del 14%. Reducir este valor es realmente difícil.
3. La incertidumbre producida por la diferencia en la autoabsorción de las emisiones alfa asociada a la falta de homogeneidad en el espesor de la muestra es difícil de calcular y asimismo difícil de reducir. Su valor contribuye en un 32% en la incertidumbre total de la actividad alfa. El número de grados de libertad para obtener cada parámetro y el cálculo del número de grados de libertad efectivos de la actividad alfa total, apenas influye en el cálculo del factor de cobertura para un nivel de confianza del 95%.

Teniendo en consideración las conclusiones obtenidas por Romero y colaboradores (CSN, 2003) antes expuestas, se ha abordado el estudio de las incertidumbres llevado a cabo en este trabajo. De forma resumida en la tabla 4.21 se muestran las diferentes

fuentes de variabilidad cuantificadas a lo largo del estudio.

Tanto la variabilidad asociada al recuento neto debido a la dispersión del fondo del equipo de medida, como la variabilidad debida a la obtención del residuo seco, están consideradas en la precisión (repetibilidad) asociada a la preparación y medida de las muestras por el método de desecación y es del orden del 25%.

Para determinar la incertidumbre total (incertidumbre estándar combinada) de una medición es necesario evaluar todas las componentes de la incertidumbre que afectan a la medida. Para ello es recomendable seguir las pautas que se establecen en las diferentes guías existentes de evaluación de incertidumbres, como por ejemplo la Eurachem (Eurachem, 2000) o Nordtest Report TR537 (Magnusson, 2004). Estos métodos se basan en identificar, cuantificar y combinar todas las fuentes de incertidumbre del procedimiento analítico teniendo en cuenta, además, la información generada tanto en los ejercicios de interlaboratorios, como en la medida de patrones y de materiales de referencia.

Así pues, a la hora de estimar la incertidumbre total de la medida alfa total, es necesario tener en cuenta la incertidumbre de recuento, la asociada al cálculo de la eficiencia experimental de la muestra (incertidumbre de los parámetros de la curva de calibración) y, por último, considerar la variabilidad total asociada a la prepa-

ración. En este sentido, la expresión de cálculo de la incertidumbre de recuento viene dada por:

$$u(A) = \frac{2}{60 \cdot E_i \cdot V} \cdot \sqrt{\frac{cpm_{\alpha}^2}{t(m)} + \frac{cpm_{\alpha}^2}{t(b)}} \quad (7)$$

donde:

$u(A)$ es la incertidumbre de recuento en la determinación del índice de actividad alfa total, en $Bq \cdot m^{-3}$;

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 ;

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;

Por otro lado, la incertidumbre combinada total, en la que se tiene en cuenta las incertidumbres asociadas al

instrumento de medida, al volumen y a la eficiencia experimental, viene dada por la expresión:

$$u_c = \sqrt{u(A)^2 + A_{\alpha}^2 \left[\left(\frac{u(E_i)}{E_i} \right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V} \right)^2 \right]} \quad (8)$$

donde:

$u(A)$ es la incertidumbre de recuento en la determinación del índice de actividad alfa total, en $Bq \cdot m^{-3}$;

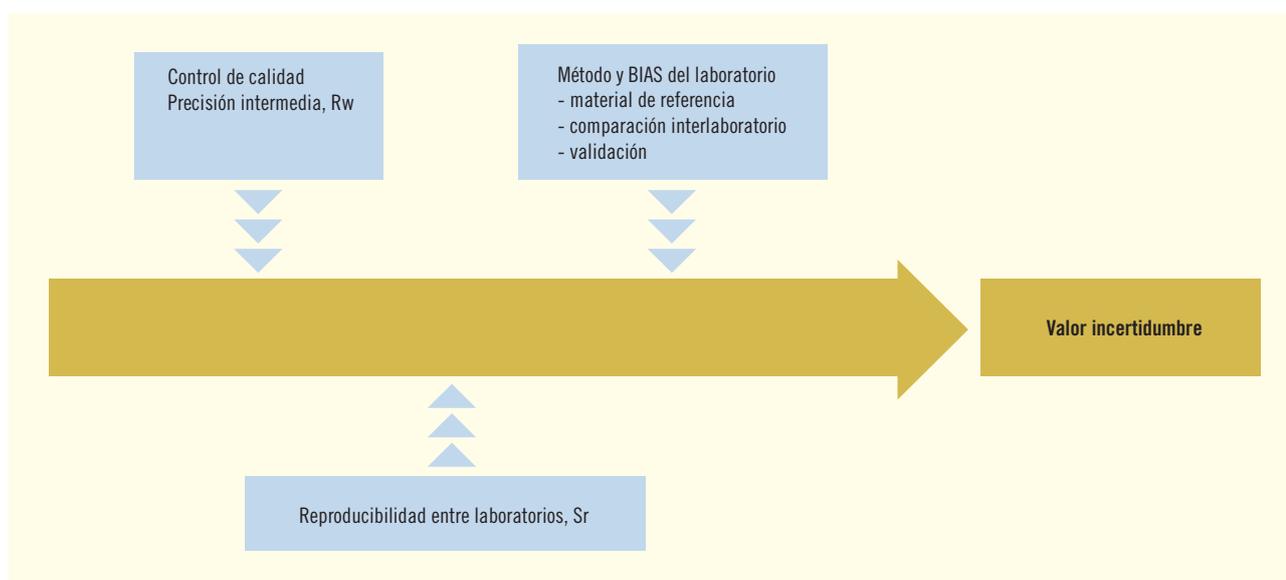
$u(E_i)$ es la incertidumbre de la eficiencia de la muestra, en tanto por uno;

$u(V)$ es la incertidumbre asociada al volumen de muestra, en m^3 ;

A es el valor de índice de actividad alfa total, en Bq/m^3

Ahora bien, tal y como recomiendan las guías anteriormente citadas es necesario tener en cuenta otras fuentes de incertidumbre basadas en el método y BIAS del laboratorio y en la reproducibilidad entre laboratorios. En la figura 4.30 se muestra un ejemplo al respecto extraído del método Nordtest (Magnusson, 2004).

Figura 4.30. Esquema de evaluación de las incertidumbres según el método Nordtest (Magnusson, 2004)



En los apartados anteriores del presente trabajo se ha realizado un estudio de la incertidumbre del método y BIAS del laboratorio con materiales de referencia (muestras sintéticas fortificadas) y diversas comparaciones interlaboratorios y validaciones (muestras de agua natural). Como ya se ha indicado, esta incertidumbre puede alcanzar hasta un 25%.

Por otro lado, se ha realizado una evaluación de la incertidumbre de reproducibilidad entre los tres laboratorios participantes, con los tres métodos evaluados en este trabajo, cuyos resultados se detallan en un reciente

trabajo publicado a partir de los resultados obtenidos en este estudio (Montaña, 2013). A partir de los resultados interlaboratorios se ha obtenido una desviación del orden del 30%.

Dadas las significativas dispersiones observadas tanto por BIAS interlaboratorio como a partir de la reproducibilidad entre laboratorios, es recomendable tener en consideración esas incertidumbres a la hora de evaluar el índice de actividad alfa total mediante el método de:

$$u_{total} = u_c + u_{aleatorio} \quad (9)$$

MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN



5

5.1. Consideraciones previas

A continuación se presentan los aspectos que se ha considerado más importante estudiar para la reformulación del procedimiento de coprecipitación así como los resultados obtenidos. Estos aspectos han surgido de la comparación de las diversas propuestas encontradas en la bibliografía sobre la metodología asociada a este procedimiento (EPA, 1984; APHA, 1998; Suárez-Navarro y col. 2002; CSN, 2005).

Las conclusiones extraídas de los estudios realizados, que se detallan en los apartados siguientes, serán incluidas en el procedimiento detallado que será publicado por el Consejo de Seguridad Nuclear en la Colección de Informes Técnicos. Serie de Vigilancia Radiológica Ambiental.

En este trabajo para la medida de la actividad se han utilizado 4 detectores de centelleo sólido (denominados ZnS-1, 2, 3 y 4) y un equipo con 10 detectores proporcionales a flujo de gas de bajo fondo (denominados AB-1, 2, ..., 10).

5.1.1. Comprobación del pH de viraje del púrpura de bromocresol en diferentes aguas de distribución

En el método de coprecipitación se utiliza el púrpura de bromocresol como indicador del pH de precipitación del hidróxido de hierro según el procedimiento publicado por el CSN (2005) y en el resto de la bibliografía. El viraje teórico de este indicador se produce a pH entre 5,2 y 6,8 siendo el cambio de color de amarillo a púrpura. Para poder definir de forma más concreta el pH de trabajo, se comprobó mediante pHmetro el valor experimental al cual se produce el viraje. En la tabla siguiente (tabla 5.1) se indican los valores de pH y la temperatura de trabajo al realizar la coprecipitación en 10 muestras de agua. La base utilizada para la neutralización fue NH_4OH 6M y el rango de pH obtenido fue de [7,1-7,7].

De acuerdo con estos resultados, en el procedimiento se indicará como pH preferente de coprecipitación el rango de $\text{pH}=7,5 \pm 0,5$. Para verificar que se trabaja en el rango establecido se puede utilizar el indicador “púrpura de bromocresol” o bien un pHmetro.

Tabla 5.1. Control del pH y de la temperatura de coprecipitación en aguas de distribución.

Muestra	pH	Temperatura (°C)
8442.1/09	7,58	38,4
8442.2/09	7,14	50,8
8442.3/09	7,46	38,6
8442.4/09	7,71	46,5
8442.5/09	7,45	38,7
8442.6/09	7,4	41,7
8442.7/09	7,3	45,5
8442.8/09	7,3	44,3
8442.9/09	7,31	44,3
8442.10/09	7,2	47,4

5.1.2. Temperatura de coprecipitación

Otro aspecto importante que se ha controlado durante la obtención del hidróxido de hierro ha sido la temperatura a la cual se ha realizado la precipitación. El hidróxido de hierro forma un precipitado coloidal y la coagulación de éste se favorece mediante calentamiento. La bibliografía (CSN, 2005; Suárez y col., 2002; Suárez, 2009) especifica como temperatura de trabajo 50 °C. Por lo tanto, se ha considerado importante realizar un control del intervalo de temperatura a la cual se realiza la precipitación de esta sal. En la tabla 5.1 se presentan las temperaturas a las cuales se realizó la precipitación en 10 muestras de agua. La medida se realizó mediante la sonda de temperatura del pHmetro y se anotó la temperatura a la que se adicionó el NH_4OH 6M. El rango de temperatura obtenido fue entre 38 y 51 °C. **Por lo tanto, en el procedimiento se propondrá como temperatura aproximada de coprecipitación, un intervalo comprendido entre $45 \pm 10^\circ\text{C}$.**

5.1.3. Proceso de filtración

Durante la filtración del precipitado generado en la coprecipitación, se observó que se producía una pequeña pérdida de precipitado que quedaba adherido en la parte inferior del embudo de filtración. Para minimizar dicha pérdida de precipitado, se ensayó el siguiente proceso: una vez filtrada toda la muestra de líquido, se dejó pasar aire durante unos 10 minutos para eliminar el agua del precipitado. Para comprobar si había pérdi-

Tabla 5.2. Características de preparación de los blancos y mg de residuo.

Muestra	Volumen agua (ml)	mg	Características preparación
blanco-1	500	20,7	con tensoactivo
blanco-2	500	20,7	con tensoactivo
B-0/04	500	17,5	con tensoactivo
B-1/04	500	18,6	con tensoactivo
B-2/04	500	17,9	con tensoactivo
Promedio = 19,1 Sesgo = +5 %			
B-2/04	500	17,9	sin tensoactivo
B-3/04	500	18,3	sin tensoactivo
B-4/04	500	18,7	sin tensoactivo
B-5/07	500	18,0	sin tensoactivo
B-8/09	500	16,7	sin tensoactivo
B-9/10	500	17,2	sin tensoactivo
B-10/10	500	17,0	sin tensoactivo
B-11/10	500	17,5	sin tensoactivo
B-12/10	500	18,0	sin tensoactivo
Promedio = 17,7 Sesgo = -2 %			

das cuantificables, se prepararon patrones con una actividad conocida de ^{241}Am , se realizó un lavado del embudo de filtración con ácido nítrico diluido (4N), y se añadieron estas aguas de lavado al sobrenadante.

Los resultados obtenidos al medir la actividad en el líquido sobrenadante y las aguas de lavado con ácido nítrico, fueron del orden del blanco, lo que confirma que con este procedimiento de filtrado las pérdidas de precipitado que se producen durante el filtrado son mínimas.

En el procedimiento se especificará que, en el proceso de filtración, se dejará pasar aire durante aproximadamente 10 minutos para eliminar la máxima cantidad de agua y minimizar así la pérdida de precipitado en el proceso de filtración.

5.1.4. Temperatura de secado del residuo

Según el procedimiento presentado por el CSN (2005), el filtro con el residuo final de coprecipitación se puede secar mediante una lámpara de infrarrojos o bien una estufa, sin indicar a que temperatura.

Durante la validación del procedimiento se realizó un control de la temperatura de secado de varias muestras.

Se comprobó que realizando el secado del precipitado a 105°C durante una hora se conseguía un peso constante del mismo. Se decidió no usar la lámpara de infrarrojos para evitar deformación de la superficie de los filtros y que el filtro se quemase si la temperatura superaba los 130°C . Utilizando la estufa garantizamos una temperatura de secado constante y controlada.

Así que se recomienda utilizar una estufa para secar los filtros con el precipitado final hasta obtener un peso constante. Es adecuada una temperatura de secado de 105°C durante una hora para obtener un peso constante. Inmediatamente después del secado, la muestra se guardará en un desecador con sílica gel y pasados 15 minutos se realizará la pesada y se anotará la fecha y hora de actuación. En el caso de realizar la medida en detectores de ZnS, se colocará el disco de ZnS en este momento.

5.1.5. Adición de tensoactivo y pulpa de papel

Según el procedimiento presentado por el CSN no se tiene en cuenta la adición de tensoactivo durante la preparación, en cambio el procedimiento establecido por la EPA (1984) y la APHA (1998) si lo tiene en cuenta, como también la adición de pulpa de papel. La adición

de tensoactivo podría ayudar a la formación del precipitado ya que el precipitado de hidróxido de hierro se caracteriza por ser gelatinoso. La adición de pulpa de papel facilita la filtración.

Durante los estudios previos del procedimiento en nuestro laboratorio, se estudió la adición de tensoactivo (5 gotas de una dilución detergente/agua 1:4) para ver la influencia en el residuo obtenido. Este estudio se realizó en diferentes blancos (ver tabla 5.2), siendo la desviación de los valores de residuo obtenidos con y sin la adición de tensoactivo del +5 y -2 % respectivamente (la cantidad de precipitado teórico a obtener es de 18,1mg). **Por lo tanto, la conclusión a la que se llegó fue que la adición de tensoactivo no influye en una mejora de la formación del precipitado. Además hay que tener en cuenta que la coagulación del precipitado ya se ha favorecido mediante el calentamiento de la muestra tal y como se ha explicado en el apartado anterior.**

Por otra parte, no se han observado pérdidas en el precipitado debido a la naturaleza del filtro utilizado (nitrato de celulosa con un tamaño de poro de 0,45 μ m) y por el hecho de establecer 10 minutos de filtrado extra después de finalizar la adición del precipitado en el filtro. **También se descarta el uso de la pulpa de papel por el posible aumento del factor de autoabsorción.**

5.1.6. Comprobación de la precipitación total de los emisores alfa a diferente pH

En la Tesis de Suárez (2009) se comprobó la precipitación total por el método de coprecipitación de los siguientes isótopos emisores alfa: ^{nat}U , ^{240}Pu , ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{210}Po y ^{241}Am . Los resultados obtenidos indicaban que en el precipitado se recuperaba prácticamente el 100 % de estos emisores. Parsa y col. (2011) también comprueban la precipitación de diferentes emisores alfa (^{209}Po , ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{241}Am) obteniendo resultados satisfactorios de recuperación en el precipitado.

En nuestro caso únicamente hemos comprobado la precipitación total del ^{nat}U debido a su presencia mayoritaria en las muestras de aguas naturales y además porque el $Fe(OH)_3$ y teóricamente el hidróxido de uranio, sin la presencia del sulfato de bario, precipita a un pH

Tabla 5.3. Valores de residuo y pH de coprecipitación.

Muestra patrón	pH	mg residuo obtenidos
U_1/10	6,5	17,6
U_2/10	7,0	18,0
U_3/10	7,5	17,9
U_4/10	8,0	18,0
U_5/10	6,5	17,4
U_6/10	7,0	18,7
Promedio		17,9
Desviación estándar (σ)		0,4
Desviación Estándar (CV %)		2,5

más básico (pH=9-10) que el pH propuesto en el método de coprecipitación (pH=7-8). Nuestro estudio se diferencia de los anteriores en que se comprobó la precipitación total del uranio a través de una determinación de los isótopos de uranio por espectrometría alfa en el sobrenadante de las muestras de agua marcadas con un patrón de ^{nat}U . En los otros estudios indicados anteriormente (Suárez, 2009), la recuperación del uranio en el precipitado se determinaba a través de una nueva coprecipitación en el sobrenadante.

También se ha comprobado la coprecipitación total del ^{210}Po a partir de un patrón de ^{210}Pb .

5.1.6.1. Uranio

La precipitación total del uranio se ha comprobado en un rango de pH variable debido a que existen laboratorios que están llevando a cabo la coprecipitación a pH=8 (pH superior al correspondiente al indicador "púrpura de bromocresol"). Se han realizado 6 coprecipitaciones en soluciones de agua que contienen patrón de uranio a pH diferentes entre 6.5 a 8. En el sobrenadante obtenido en las coprecipitaciones se han realizado determinaciones de uranio por electrodeposición del mismo y posterior espectrometría alfa.

a) Precipitado

En la siguiente tabla (tabla 5.3) se presentan los valores del peso de residuo obtenido en cada coprecipitación realizada a diferentes pH.

Tabla 5.4. Valores de actividad de uranio obtenidos en el sobrenadante y rendimiento de recuperación de uranio en la coprecipitación.

Identificación muestra	pH	^{238}U (Bq)			^{234}U (Bq)			Total uranio en sobrenadante (Bq)			Uranio añadido (Bq)	(%)Recuperación uranio en el precipitado
		0,008	±	8E-04	0,009	±	8E-04	0,017	±	0,002		
U_3/10	7.5	0,008	±	8E-04	0,009	±	8E-04	0,017	±	0,002	2,384	99,3
U_4/10	8	0,008	±	7E-04	0,008	±	7E-04	0,016	±	0,002	2,404	99,4
U_5/10	6.5	0,012	±	2E-03	0,016	±	2E-03	0,028	±	0,005	2,362	98,8
U_6/10	7	0,011	±	2E-03	0,010	±	2E-03	0,021	±	0,005	2,386	99,1

Tabla 5.5. Recuperación del ^{210}Po obtenido por el método de coprecipitación.

Muestra (ref)	cpm en el residuo de la coprecipitación de la muestra		sobrenadante de la muestra (ref)	cpm en el residuo de la coprecipitación del sobrenadante de la muestra		Recuperación ^{210}Po (%)
Po_1.1AB	19,24	± 0,43	Po_1.2AB	0,33	± 0,18	98,31
Po_2.1AC	25,90	± 0,25	Po_2.2AC	0,20	± 0,03	99,23
Po_3.1AB	28,55	± 0,44	Po_3.2AB	0,44	± 0,04	98,48

Como se puede observar no existe diferencia significativa en los mg de residuo obtenidos a diferente pH de coprecipitación.

b) Sobrenadante

En la tabla 5.4 se presentan los valores de actividad de uranio correspondientes al sobrenadante obtenido en las coprecipitaciones realizadas a diferentes pH, determinados por espectrometría alfa.

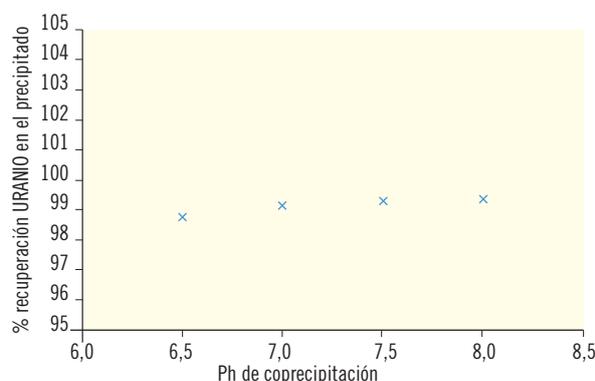
En el siguiente gráfico (figura 5.1) se representa el porcentaje de recuperación de uranio en el precipitado a diferentes pH. Como se observa no existe diferencia significativa en función de los diferentes pH estudiados. [F5.1]

Según los resultados anteriores, se ha comprobado que en el intervalo de pH entre 6.5 y 8, la recuperación del Uranio obtenido en el precipitado de coprecipitación es superior al 99%.

5.1.6.2. ^{210}Pb y ^{210}Po

Se ha estudiado también la coprecipitación del ^{210}Po , mediante la utilización de un patrón de ^{210}Pb (en equilibrio con el ^{210}Bi y ^{210}Po). Se realizaron tres preparaciones, dos de ellas se midieron en el contador proporcional y una en un detector de centelleo sólido de $\text{ZnS}(\text{Ag})$. De cada preparación se realizó en el sobrenadante de la muestra una segunda coprecipitación (es decir, si partimos de la muestra 1.1 su sobrenadante sería el 1.2). En la siguiente tabla (5.5) se muestran los resultados respecto a los porcentajes de recuperación. La recuperación de ^{210}Po en el precipitado de la coprecipitación se obtiene utilizando la expresión:

Figura 5.1. Recuperación de uranio en el precipitado a diferentes pH.



$$\% \text{ recuperación} = \frac{\text{cpm}_{\text{muestra}}}{\text{cpm}_{\text{muestra}} + \text{cpm}_{\text{sobrenadante de la muestra}}}$$

Tabla 5.6. Masa de residuo obtenida en la preparación de los blancos de coprecipitación.

Muestra	mg	Muestra	mg	Muestra	mg
B-0/04	17,5	B-4/04	18,7	B-10/10	17,0
B-1/04	18,6	B-5/07	18,0	B-11/10	17,5
B-2/04	17,9	B-8/09	16,7	B-12/10	18,0
B-3/04	18,3	B-9/10	17,2	B-13/11	17,6
Promedio: 17,8			Desviación standard (σ): 0,6		

Por lo tanto, la precipitación del ^{210}Po mediante el método de coprecipitación es cuantitativa (recuperación superior al 98 %).

Cabe destacar que de acuerdo con nuestros resultados y los estudios realizados por Suárez (2009) y Parsa y col. (2011), la precipitación de los emisores alfa ^{nat}U , ^{240}Pu , ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{210}Po y ^{241}Am es cuantitativa en las condiciones propuestas en el procedimiento.

5.1.7. Estudio de los blancos

5.1.7.1. Comprobación de la cantidad de residuo precipitado

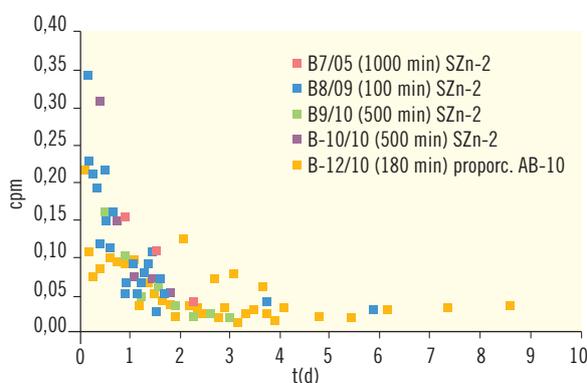
Como se indicará en el procedimiento detallado, durante el proceso de coprecipitación se adicionan los portadores de Ba^{+2} y Fe^{+3} . La cantidad de ambos portadores es de 5 mg, ya que con esta cantidad se asegura la recuperación cuantitativa de los radionucleidos presentes en la muestra de agua.

Sabiendo que el peso teórico de precipitado ha de ser de 18,1 mg, se comprobó la cantidad de residuo obtenida cuando se prepararon varios blancos. En la siguiente tabla (5.6) se presentan los mg de residuo obtenidos en 12 muestras blanco de agua destilada. **Se ha obtenido que la diferencia entre la cantidad de residuo promedio obtenida y la cantidad teórica ha sido de -1,7 %, por lo tanto podemos afirmar que la precipitación ha sido cuantitativa y reproducible.**

5.1.7.2. Evolución temporal de la medida de los blancos

Debido a que en el método propuesto por la EPA se recomienda hacer la medida a las 3 horas desde la prepa-

Figura 5.2. Evolución de la actividad detectada en blancos de coprecipitación.



ración, se ha estudiado la evolución de la actividad detectada en el “blanco” de coprecipitación considerando el tiempo transcurrido desde la preparación. Para ello, se inició el recuento justo después de su preparación, realizando a continuación medidas sucesivas. En la figura 5.2 se observa la variación de las cpm en función de los días transcurridos desde la preparación del blanco.

Se ha estudiado la evolución en 5 blancos de coprecipitación aplicando diferentes tiempos de recuento, cuatro de ellos se midieron en detectores de centelleo sólido de $\text{ZnS}(\text{Ag})$ y uno mediante un detector del proporcional. Las características de las medidas de cada blanco se muestran en la leyenda del gráfico representado en esta misma figura.

En la figura 5.2 se observan valores más altos de las cpm durante los dos primeros días después de la preparación y una posterior estabilización de las mismas. El aumento de las cpm en las primeras horas después de la preparación se pone de manifiesto de forma más evidente si la medida se realiza con detectores de ZnS .

Tabla 5.7. cpm detectadas en los diferentes reactivos usados en la metodología de coprecipitación. También se presentan las cpm de un filtro solo y un filtro por donde se ha pasado aire durante 20 minutos.

Parámetros	Detector proporcional			
	Portador Ba ⁺²	Portador Fe ⁺³	Filtro solo	Filtro + aire
cpm alfa ± σ ⁽¹⁾	0,015 ± 0,009	0,012 ± 0,005	0,014 ± 0,008	3,5 ± 5,8 [18,8—0,1] ²
Fondo alfa (cpm media ± 2 σ)	0,015 ± 0,019	0,017 ± 0,019	0,014 ± 0,016	0,021 ± 0,029
cpm beta ± σ ⁽¹⁾	0,304 ± 0,027	0,319 ± 0,024	0,380 ± 0,024	11,7 ± 21,1 [69,9—1,1] ²
Fondo beta (cpm media ± 2 σ)	0,188 ± 0,150	0,193 ± 0,155	0,347 ± 0,273	0,198 ± 0,171

¹ Valor medio (cpm) obtenidos durante 10 recuentos en un intervalo de medida (entre 0 y 3 días desde la preparación).

² Entre corchetes se indican los valores máximos y mínimos obtenidos durante los recuentos.

a) Valoración de las interferencias radiactivas

Con el objetivo de explicar los valores altos de las cpm los primeros días después de la preparación, se consideró una posible contaminación radiactiva de los reactivos utilizados en la preparación. Para comprobarlo se prepararon 2 muestras, una con 1 mL del portador de Ba⁺² y otra con 1 mL de portador de Fe⁺³. Por otra parte, para valorar la posible influencia de los descendientes del Rn durante el filtrado, se realizó la medida de dos filtros, en uno de ellos se hizo pasar aire durante 20 minutos, que es el tiempo que normalmente se necesita para filtrar las muestras, mientras que el otro se midió directamente (sin paso de aire). Las medidas se realizaron en un contador proporcional a flujo de gas. En la tabla 5.7 se presentan los resultados obtenidos así como los valores del fondo del detector utilizado.

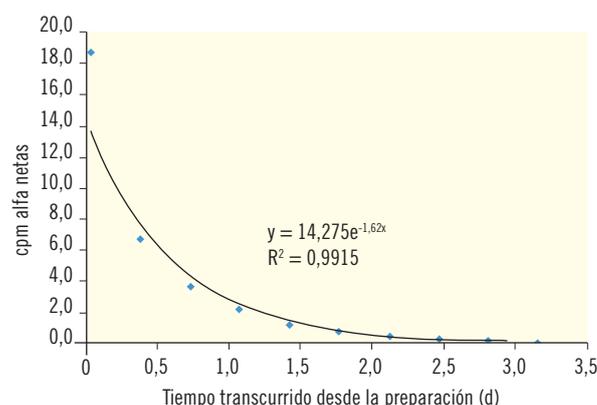
Puede observarse en la tabla, que los valores (cpm) de las preparaciones con reactivos (portador de Ba⁺², portador de Fe⁺³ y filtro sin nada) no difieren de los fondos alfa de los detectores empleados para las medidas. No obstante si hacemos pasar aire a través del filtro el valor medio obtenido aumenta significativamente.

De acuerdo con los resultados, el proceso de filtrado (paso de aire a través del filtro) hace aumentar las cpm alfa durante los dos primeros días después de la preparación.

b) Evolución temporal antes de los dos días

En la figura 5.3 se presenta la evolución temporal de las cpm alfa netas detectadas en la muestra (filtro+aire) sin

Figura 5.3. Evolución temporal cpm alfa en muestra de filtro+aire (sin precipitado).



precipitado, medida en detector proporcional durante los primeros días después del filtrado.

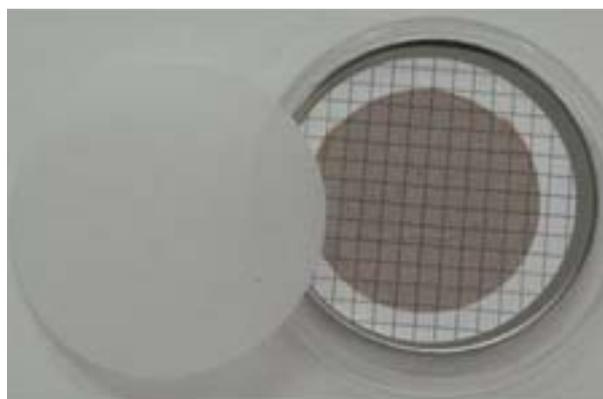
A partir de la evolución temporal de las cpm alfa representadas en la figura 5.3, se ha determinado el período de semidesintegración de los emisores alfa que contribuyen al aumento de la actividad durante los primeros días. El valor del período de semidesintegración obtenido es de aproximadamente 10 h y puede corresponder a los descendientes del ²²²Rn y ²²⁰Rn que contiene el aire que se hace circular por el filtro durante el proceso de filtración.

También se ha estudiado la evolución de las cpm en blancos con mayor residuo (26,8 y 34,5 mg), observándose una disminución de la contribución de los descendientes del radón-torón del aire al aumentar la cantidad de residuo (mayor autoabsorción).

Tabla 5.8. Valores de cpm de los blancos en los detectores de ZnS-1, ZnS-2 y AB-10.

Detectores	Centelleo sólido				Proporcional		
	ZnS-1 blanco	ZnS-2 blanco	ZnS-1 fondo	ZnS-2 fondo	AB-10 blanco	AB-10 fondo	
Media (cpm alfa)	0,0233	0,0230	0,0044	0,0050	0,0300	0,016	
σ	0,0095	0,0093	0,0021	0,0026	0,0084	0,006	
CV %	40,58	40,44	47,73	52,00	28,08	37,50	
n (nº preparaciones)	7	8	67	62	5	34	
tipo A % = (σ/\sqrt{n})	15,3	14,3	5,8	6,6	12,6	6,13	
Intervalo aceptación cpm	(-2 σ)	0,0044	0,0044	0,0002	0,0002	0,0132	0,0040
	(+2 σ)	0,0423	0,0416	0,0086	0,0102	0,0469	0,0280

Figura 5.4. Distribución uniforme del precipitado en el filtro a simple vista.



Así, la actividad detectada en el blanco de coprecipitación 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. Además, hay que indicar que en equipos con valores de fondo superiores a 0,05 cpm (detector proporcional) es posible que no se observe este aumento de las cpm durante los dos primeros días.

5.1.7.3. Estadística de los blancos medidos a partir de los dos días.

De acuerdo con lo indicado en el apartado 5.1.7.2 la actividad detectada en los blancos se estabiliza transcurridos dos días desde su preparación. En la tabla 5.8 se indican las cpm de varios blancos preparados mediante el método de coprecipitación (residuo de 18 mg), medidos en los detectores de centelleo sólido de ZnS (1 y 2) y en el detector proporcional (AB-10) (tiempo de medida: 1500 min) a partir de los dos días. También se incluyen los valores de fondo de los equipos.

Según los resultados obtenidos en ambos tipos de detectores, los valores de cpm del “blanco” de coprecipitación son superiores a los del fondo de los equipos. Por consiguiente, para el cálculo de la actividad se restará el valor del blanco medido a partir de los dos días después de la preparación.

5.1.8. Estudio morfológico del residuo obtenido por coprecipitación

Algunos autores consideran el residuo de coprecipitación como un residuo no homogéneo (Arndt y West 2002) debido a que no existe garantía de que todos los radionucleidos y las sales precipitadas estén distribuidos homogéneamente en el residuo. Por este motivo se consideró de interés estudiar mediante microscopía óptica y electrónica la morfología y distribución de este residuo.

5.1.8.1. Distribución del depósito en la superficie

En la figura 5.4 se observa a simple vista una distribu-

Figura 5.5. Imágenes obtenidas por microscopía óptica conectada a una cámara digital. De izquierda a derecha, imágenes con un aumento de 0.65x, 1.5x y 5.0x respectivamente; todas ellas con un aumento adicional de 0.63x de la cámara digital.



Figura 5.6. Visualización de los diferentes componentes del precipitado a través de una imagen de la sección transversal del filtro.

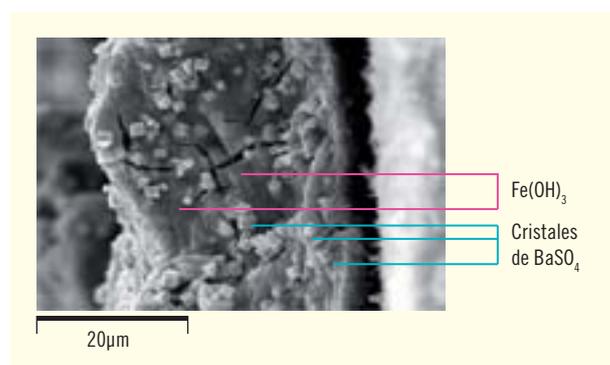


Tabla 5.9. Altura del residuo en micrómetros.

Medidas (μm)	Media (n=5)	σ	Mediana
32,0			
30,3			
32,3	30,9	1,0	30,3
30,0			
30,0			

ción homogénea del precipitado. Mediante imágenes obtenidas por microscopía óptica (figura 5.5) se comprueba que el residuo se encuentra homogéneamente distribuido por todo el filtro aunque no tiene la misma apariencia que la observada a simple vista (figura 5.4). Debido al proceso de secado y la característica gelatinosa del precipitado de hidróxido de hierro, el precipitado se fragmenta formando pequeñas áreas de precipitado distribuidas homogéneamente sin desprenderse del filtro.

5.1.8.2. Distribución del depósito en altura

Mediante imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) se comprobó que la altura del depósito es constante. Se determinó la altura en diferentes zonas de la imagen, obteniéndose una altura media de 30,9 μm (ver tabla 5.9).

5.1.8.3. Distribución de las diferentes sales precipitadas

Mediante imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido fue posible visualizar los diferentes compuestos formados durante la coprecipitación. Las sales que precipitan son el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y el BaSO_4 . A continuación se observan diferentes imágenes de perfil y en planta.

En la figura 5.6 se observan unos pequeños cristales que son el BaSO_4 precipitado en forma de cristales cúbicos y que se encuentra mezclado con un sólido amorfo que es el $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Para determinar la morfología de la sal de hierro, es necesario trabajar con un microscopio electrónico de mayor resolución. Para comprobar que la asignación de las diferentes sales era correcta se obtuvieron los espectros de los dos tipos de materiales

Figura 5.7. Imagen utilizada para obtener el mapa de distribución del Ba y el Fe.

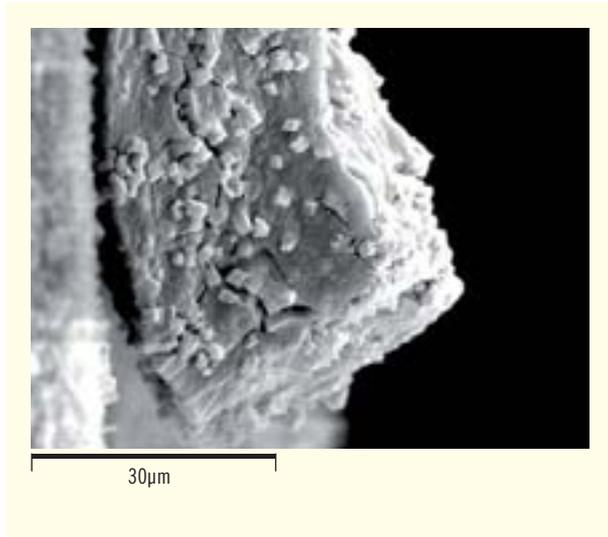
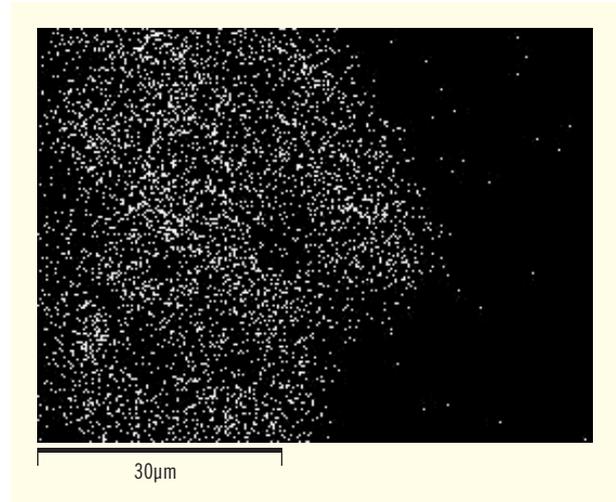


Figura 5.8. Mapa de distribución del bario.



mediante espectrometría dispersiva de rayos X (EDX), observándose los picos correspondientes al bario y hierro.

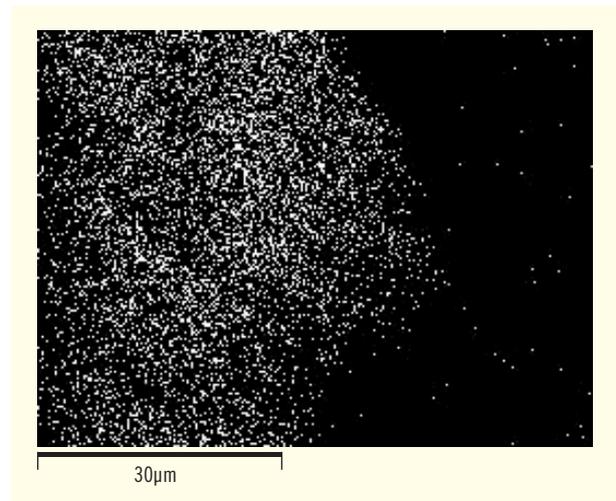
Gracias a las imágenes por microscopía electrónica, las diferentes masas atómicas del Ba y Fe, y el software correspondiente, se ha obtenido un mapa de distribución de las diferentes sales. A partir de una imagen obtenida por SEM (figura 5.7) se obtuvieron dos mapas de distribución mediante EDX, uno para el Ba (figura 5.8) y el otro para el Fe (figura 5.9). Como se observa en estas imágenes la distribución de cada uno de ellos es homogénea.

Considerando las figuras anteriores, el residuo obtenido por el método de coprecipitación es homogéneo en superficie y en altura. Tanto el sulfato de bario como el hidróxido de hierro están homogéneamente distribuidos en el residuo de coprecipitación.

5.2. Estudio de la calibración de los equipos de medida

El ^{nat}U , ^{230}Th , ^{241}Am son los emisores alfa más frecuentemente utilizados en la calibración para la determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua. Las energías alfa y las eficiencias de estos patrones

Figura 5.9. Mapa de distribución del hierro.



nes de calibración no son iguales y se incrementan en el orden de:

$$^{nat}\text{U} < ^{230}\text{Th} < ^{241}\text{Am}$$

Así, el índice de actividad alfa total dependerá del patrón de calibración utilizado y se incrementará en el orden de:

$$^{241}\text{Am} < ^{230}\text{Th} < ^{nat}\text{U}$$

Tabla 5.10. Valores medios de residuo de coprecipitación obtenidos para diferentes orígenes de muestras de agua potable.

Tipos de muestra			
Subterránea		Total MEDIA de mg residuo	20,4
Media de mg residuo	20,8	σ	1,52
Número de muestras	29	max	23,6
Superficial		min	16,3
Media de mg residuo	19,9	n	58
Número de muestras	29		

Por lo tanto, una muestra podría superar el valor paramétrico (0,1 Bq/L) cuando se usa el ^{230}Th o uranio como patrón de calibración o ser inferior cuando se usa el ^{241}Am .

5.2.1. Definición del rango de la curva de calibración

Con el objetivo de establecer un rango de residuos para la obtención de las curvas de calibración, se realizó una estadística entre las muestras de agua analizadas mediante el método de coprecipitación en estudios previos.

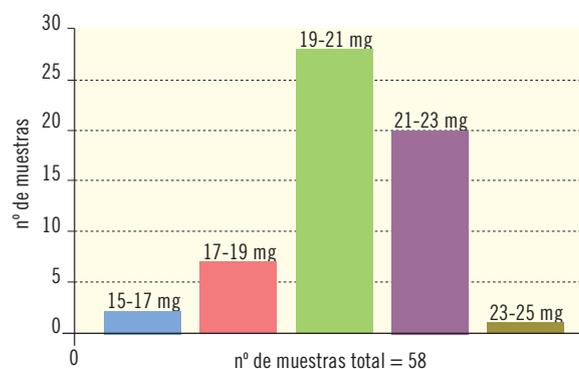
En la tabla 5.10 se presentan para diferentes orígenes de muestras de agua potable la media de los mg de residuo obtenidos para cada tipo de agua, así como la media total, para una población de 58 muestras de agua. La distribución de los valores de residuo obtenidos se presenta en la figura 5.10.

Como se observa en el gráfico de la figura 5.10, la mayoría de las muestras presentan un rango de residuo de coprecipitación entre 19 y 23 mg. Se decide establecer un rango mayor comprendido entre 17 a 35 mg de residuo para obtener la curva de calibración.

5.2.2. Obtención de las curvas de calibración

Para realizar las curvas de calibración en eficiencias se han preparado diferentes patrones con distintos espe-

Figura 5.10. Distribución del número de muestras en función de los mg de residuo de coprecipitación.



sores másicos y se han representado las eficiencias de detección obtenidas (y) en función de los mg de residuo (x).

El procedimiento para preparar los patrones ha sido el de aplicar el método de coprecipitación añadiendo una cantidad constante y conocida de uno de los cuatro patrones utilizados (^{241}Am , ^{230}Th , $^{\text{nat}}\text{U}$ y ^{226}Ra) y se han variado las cantidades de portador (Fe^{+3} y Ba^{+2}). Las cantidades añadidas se han variado con un incremento constante del volumen de ambos portadores en un rango de 1 a 2 mL. De esta forma, se establece como punto inicial el realizado con 1 mL de portador de bario y 1 mL de portador de hierro ya que estas van a ser las cantidades utilizadas en el método de coprecipitación y que van a servir para obtener la eficiencia de detección para un “residuo cero” (aprox. 18 mg de precipitado) para dicho método.

Las curvas en eficiencia se han realizado (en la mayoría de los casos) para cinco residuos, la mayoría de ellos preparados por triplicado con el fin de tener una estadística adecuada. El rango de pesos obtenidos varió entre 17 y 35 mg, que cubre muy por encima el rango habitual de los pesos de los precipitados obtenidos en el análisis rutinario de las muestras de agua. Las curvas en eficiencia se determinaron para los dos sistemas de medida habituales, detectores proporcionales y detectores ZnS.

En el caso del contador proporcional, se han realizado 10 curvas, una para cada uno de los detectores del equi-

Tabla 5.11. Diferentes ajustes aplicados a las curvas en eficiencia obtenidas con los patrones de ^{241}Am en el detector AB-5 del contador proporcional.

Tipo de ajuste	Ecuación	Coefficiente de correlación (R^2)
Lineal	$y = -0,0056x + 0,339$	$R^2 = 0,9214$
Polinómica grado 2	$y = 2,977E-04x^2 - 0,0213x + 0,5355$	$R^2 = 0,9931$
Exponencial	$y = 0,4006e^{-0,029x}$	$R^2 = 0,9563$
Potencial	$y = 2,0773x^{-0,7403}$	$R^2 = 0,9873$

Tabla 5.12. Ecuaciones en promedio con ^{241}Am para los 10 detectores del contador proporcional.

Detector	Eficiencia Am-241, 17-35 mg (Ex)				Eficiencia (E_0) (17,8mg)
	ax^2	bx	c	R^2	
AB-1	2,923E-04	-0,0210	0,5311	0,9927	0,2533
AB-2	3,064E-04	-0,0219	0,5511	0,9933	0,2616
AB-3	2,812E-04	-0,0205	0,5294	0,9939	0,2564
AB-4	3,113E-04	-0,0223	0,5639	0,9923	0,2693
AB-5	2,977E-04	-0,0213	0,5355	0,9931	0,2528
AB-6	3,291E-04	-0,0231	0,5615	0,9896	0,2599
AB-7	3,071E-04	-0,0219	0,5514	0,9939	0,2619
AB-8	3,207E-04	-0,0232	0,5833	0,9995	0,2712
AB-9	3,201E-04	-0,0229	0,5731	0,9945	0,2702
AB-10	3,726E-04	-0,0205	0,5364	0,9956	0,2617
promedio	3,039E-04	-0,02187	0,5517	0,9953	$0,26 \pm 2,5\%$ (CV %)

po. En el caso del detector de centelleo sólido de sulfuro de zinc, se han realizado 4 curvas, una para cada uno de los detectores disponibles en el laboratorio.

En la bibliografía no se especifica una función matemática a la que deban ajustarse los datos de la eficiencia experimental en función del residuo obtenido por coprecipitación. Tampoco se especifica un rango de residuos adecuado para calibrar los contadores de flujo de gas o detectores de ZnS. Parsa y col. (2005) establecen un rango de residuos entre 20 y 140 mg y utilizan una curva de ajuste potencial. Suárez y col. (2002) utilizan un ajuste polinómico de grado dos pero estableciendo un rango de residuos entre 17 y 35 mg. Sin embargo, Martín Sánchez y col. (2009), para la metodología de evaporación, estudian la eficiencia en función del residuo, tanto experimentalmente como teóricamente mediante simulación de Montecarlo. Para densidades inferiores a 10 mg/cm^2 establecen un comportamiento exponencial y para densidades superiores a este valor consideran un valor constante.

5.2.2.1. Calibración con ^{241}Am

Se han preparado 12 patrones, que representan 5 residuos diferentes. Dos residuos se prepararon por triplicado y tres por duplicado.

a) Curvas en eficiencia para los detectores del contador proporcional

En la tabla 5.11 se presentan los diferentes ajustes aplicados a los puntos experimentales obtenidos en uno de los detectores proporcionales una vez medidos todos los patrones de ^{241}Am . Como se observa, la ecuación que mejor se ajusta es la polinómica de grado dos, sin embargo los ajustes potencial y exponencial también presentan un buen coeficiente de correlación. Debido al mejor ajuste de la ecuación polinómica se ha utilizado este tipo de ajuste en los 10 detectores proporcionales.

En la tabla 5.12 se presentan las ecuaciones con ajuste polinómico de grado dos obtenidas para cada de-

Tabla 5.13. Diferentes ajustes aplicados a las curvas en eficiencia obtenidas con los patrones de Am-241 en el detector ZnS-3.

Tipo de ajuste	Ecuación	Coefficiente de correlación (R ²)
Lineal	$y = -0,0076x + 0,4622$	R ² = 0,9596
Polinómica grado 2	$y = 2,949E-04x^2 - 0,0232x + 0,6568$	R ² = 0,9993
Exponencial	$y = 0,5503e^{-0,02884x}$	R ² = 0,9836
Potencial	$y = 2,834x^{-0,7398E-01}$	R ² = 0,9993

Tabla 5.14. Ecuaciones en eficiencia del ²⁴¹Am para los detectores de ZnS.

Detector	Eficiencia ²⁴¹ Am, 17-35 mg (Ex)				Eficiencia (E ₀) (17,8mg)
	ax ²	bx	c	R ²	
ZnS-1	2,9490E-04	-0,0232	0,6558	0,9993	0,3389
ZnS-2	2,7955E-04	-0,0228	0,6775	0,9962	0,3629
ZnS-3	2,9380E-04	-0,0229	0,6581	0,9997	0,3450
ZnS-4	3,5832E-04	-0,0261	0,6903	0,9993	0,3414
promedio	3,0374E-04	-0,0232	0,6665	0,9984	0,35 ± 3,1% (CV %)

detector y la eficiencia (E₀) obtenida al aplicar la ecuación correspondiente para un residuo de 17,8 mg (residuo promedio de todos los patrones preparados para una cantidad de cada portador de 1mL, “residuo cero”). Debido a que los coeficientes de ajuste para cada detector eran estadísticamente similares, se ha considerado una ecuación promedio para todos los detectores.

Así, se obtiene una eficiencia media (E₀) de 0,26 para los 10 detectores proporcionales con un coeficiente de variación en porcentaje muy bajo (2,5 %). Los valores de eficiencia obtenidos son comparables a los publicados por otros autores (Suárez 2009).

Como conclusión, se puede indicar que para nuestras condiciones de trabajo, se puede aplicar una única curva de calibración promedio para los diferentes detectores proporcionales.

b) Curvas en eficiencia para los detectores de sulfuro de zinc

En la tabla 5.13 se presentan los diferentes ajustes aplicados a los puntos experimentales obtenidos en el detector ZnS-3. En este caso las curvas que mejor se ajustan son la polinómica de grado dos y la potencial. Por similitud con los detectores proporcionales se ha opta-

do por utilizar la función polinómica de grado dos en los 4 detectores de ZnS.

En la tabla 5.14 se presentan las ecuaciones con un ajuste polinómico de grado dos obtenidas para los cuatro detectores de centelleo sólido de sulfuro de zinc. Debido a que los coeficientes de ajuste para cada detector eran estadísticamente similares, se ha considerado una ecuación promedio para todos los detectores.

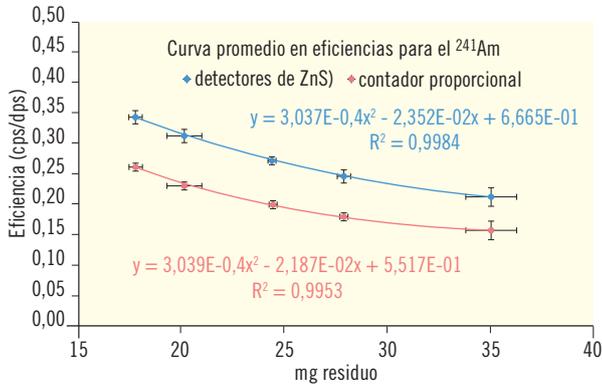
Así, se obtiene una eficiencia media (E₀) de 0,35 para los 4 detectores de ZnS con un coeficiente de variación en porcentaje muy bajo (3,1 %). Los valores de eficiencia obtenidos son comparables a los publicados por otros autores (Suárez 2009).

De acuerdo con los resultados anteriores, en el caso de los detectores de ZnS también se puede aplicar una única curva de calibración promedio para los diferentes detectores de centelleo sólido en las condiciones de trabajo ensayadas.

d) Curvas en eficiencia promedio

En la figura 5.11 se presentan las curvas promedio con ajuste polinómico de grado dos obtenidas a partir de las curvas correspondientes a los 10 detectores del conta-

Figura 5.11. Curvas promedio en eficiencias para el ²⁴¹Am, obtenida a partir del promedio de las curvas obtenidas en los 10 detectores del contador proporcional y los 4 detectores de ZnS.



dor proporcional y a partir de los cuatro detectores de ZnS. Se observa que los dos tipos de detectores presentan la misma tendencia, habiéndose obtenido dos curvas paralelas. **Como era de esperar, la eficiencia obtenida**

en los detectores de ZnS es superior, en un 35 %, a la obtenida en los detectores del contador proporcional.

5.2.2.2. Calibración con ^{nat}U

Se han preparado 14 patrones, que representan cinco residuos diferentes. La mayoría de ellos por duplicado. El primer punto (para una cantidad de portadores de 1 mL) incluye también los patrones preparados para el estudio del pH de precipitación obteniéndose un total de seis réplicas.

a) Curvas en eficiencia para los detectores del contador proporcional

En la tabla 5.15 se presentan los diferentes ajustes realizados en uno de los detectores del contador proporcional una vez medidos todos los patrones de ^{nat}U. En este caso, las ecuaciones que presentan mejores coeficientes de correlación son la polinómica de grado dos y la potencial. Se ha optado por utilizar la función polinómica de grado dos del mismo modo que en el caso de las curvas realizadas con el patrón de ²⁴¹Am.

Tabla 5.15. Diferentes ajustes aplicados a las curvas en eficiencia obtenidas con los patrones de Uranio Natural en el detector AB-1 del contador proporcional.

Tipo de ajuste	Ecuación	Coefficiente de correlación (R²)
Lineal	$y = -0,0049x + 0,2671$	$R^2 = 0,9722$
Polinómica grado 2	$y = 1,666E-04x^2 - 1,384E-02x + 3,802E-01$	$R^2 = 0,9999$
Exponencial	$y = 0,3484e^{-0,036x}$	$R^2 = 0,9937$
Potencial	$y = 2,8184x^{0,939}$	$R^2 = 0,9993$

Tabla 5.16. Ecuaciones en eficiencia del ^{nat}U para los detectores del contador proporcional.

Detector	Eficiencia ^{nat} U, 17-35 mg (E ₀)			R²	Eficiencia (E ₀) (18,1 mg)
	ax²	bx	c		
AB-1	1,67E-04	0,0138	0,3802	0,9999	0,1842
AB-2	1,58E-04	0,0133	0,3733	0,9965	0,1842
AB-3	1,10E-04	0,0116	0,3730	0,9917	0,1980
AB-4	8,92E-05	0,0105	0,3633	0,9971	0,2035
AB-5	5,83E-05	0,0009	0,3380	0,9966	0,1955
AB-6	4,29E-06	0,0098	0,3513	0,9962	0,1990
AB-7	1,42E-04	0,0131	0,3897	0,9960	0,1995
AB-8	1,94E-05	0,0076	0,3456	0,9922	0,2140
AB-9	1,09E-04	0,0116	0,3824	0,9982	0,2070
AB-10	7,69E-05	-0,0102	0,3600	0,9982	0,1995
promedio	9,88E-05	-0,0109	0,3648	0,9963	0,20 ± 4,6 % (CV %)

En la tabla 5.16 se muestran las ecuaciones en eficiencia promedio, para un ajuste polinómico de grado dos, obtenidas para los 10 detectores proporcionales. Se obtiene una eficiencia media de 0,20 para un residuo de 18,1 mg (residuo promedio de todos los patrones preparados para la cantidad de cada portador de 1mL).

Por lo tanto, se puede aplicar una única ecuación para los diferentes detectores debido a la semejanza entre los coeficientes obtenidos y al bajo coeficiente de variación en porcentaje (4,6 %).

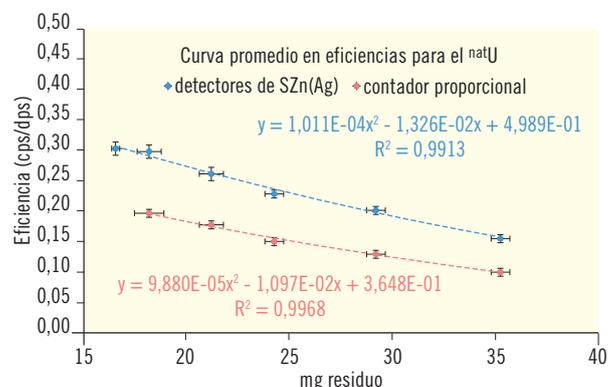
b) Curvas en eficiencia para los detectores de sulfuro de zinc

En la tabla 5.17 se presentan los diferentes ajustes realizados en el detector ZnS-2. Se observa que la ecuación que mejor se ajusta es la polinómica de grado dos.

En la tabla 5.18 se presentan las ecuaciones promedio, para un ajuste polinómico de grado dos, obtenidas en los cuatro detectores de centelleo sólido de sulfuro de zinc. Se obtiene una eficiencia de 0,30 para un residuo de 16,5 mg (residuo promedio de todos los patrones preparados para la cantidad de cada portador de 1mL).

Cabe destacar que se puede aplicar una única ecuación para los diferentes detectores debido a la semejanza

Figura 5.12. Curvas promedio en eficiencias para el ^{nat}U , obtenida a partir del promedio de las curvas obtenidas en los 10 detectores del contador proporcional y en los 4 detectores de ZnS.



entre los coeficientes obtenidos y al bajo coeficiente de variación en porcentaje (3,7 %).

c) Curvas en eficiencia promedio

En la figura 5.12 se presentan las curvas con ajuste polinómico promedio para ambos tipos de detectores, contador proporcional y ZnS. **Como se observa, las dos curvas presentan la misma tendencia, siendo la eficiencia obtenida en detectores de ZnS superior en un 45 % a la obtenida en los detectores del contador proporcional.**

Tabla 5.17. Diferentes ajustes aplicados a las curvas en eficiencia obtenidas con los patrones de Uranio natural en el detector ZnS-2.

Tipo de ajuste	Ecuación	Coefficiente de correlación (R^2)
Lineal	$y = -0,0084x + 0,4535$	$R^2 = 0,9865$
Polinómica grado 2	$y = 1,183E-04x^2 - 1,450E-02x + 5,267E-01$	$R^2 = 0,9922$
Exponencial	$y = 0,583e^{-0,036x}$	$R^2 = 0,9920$
Potencial	$y = 3,911x^{-8,809E-01}$	$R^2 = 0,9760$

Tabla 5.18. Ecuaciones en eficiencia obtenidas con los patrones de ^{nat}U medidos en los detectores de ZnS.

Detector	Eficiencia ^{nat}U , 17-35 mg (Ex)				Eficiencia (E_0) (16,5mg)
	ax^2	bx	c	R^2	
ZnS-1	1,33E-04	-0,0145	0,5066	0,9905	0,2984
ZnS-2	1,18E-04	-0,0145	0,5267	0,9922	0,3168
ZnS-3	8,71E-05	-0,0129	0,5017	0,9893	0,3074
ZnS-4	6,64E-05	-0,0112	0,4610	0,9908	0,2905
promedio	1,01E-04	-0,0133	0,4990	0,9913	0,30 ± 3,7 % (CV %)

Tabla 5.19. Diferentes ajustes aplicados a las curvas en eficiencia obtenidas con los patrones de ^{230}Th en el detector AB-1 del contador proporcional.

Tipo de ajuste	Ecuación	Coefficiente de correlación (R^2)
Lineal	$y = -0,0054x + 0,2951$	$R^2 = 0,9563$
Polinómica grado 2	$y = 1,926E-04x^2 - 0,0155x + 0,4223$	$R^2 = 0,9851$
Exponencial	$y = 0,3778e^{-0,033x}$	$R^2 = 0,9781$
Potencial	$y = 2,4747x^{-0,857}$	$R^2 = 0,9818$

Tabla 5.20. Ecuaciones en eficiencia de ^{230}Th para los detectores del contador proporcional.

Detector	Eficiencia ^{230}Th , 17-35 mg (Ex)			R^2	Eficiencia (E_0) (18 mg)
	ax^2	$-bx$	c		
AB-1	1,926E-04	0,0155	0,4223	0,9851	0,2051
AB-2	2,178E-04	0,0172	0,4543	0,9865	0,2146
AB-3	2,040E-04	0,0164	0,4378	0,9861	0,2102
AB-4	2,074E-04	0,0168	0,4540	0,9821	0,2198
AB-5	1,714E-04	0,0145	0,4130	0,9835	0,2078
AB-6	2,169E-04	0,0171	0,4489	0,9877	0,2123
AB-7	2,311E-04	0,0175	0,4511	0,9747	0,2158
AB-8	2,356E-04	0,0182	0,4762	0,9900	0,2242
AB-9	2,331E-04	0,0183	0,4789	0,9911	0,2256
AB-10	2,432E-04	0,0181	0,4567	0,9734	0,2149
promedio	2,271E-04	0,0177	0,4597	0,9850	$0,22 \pm 3,1\%$ (CV %)

5.2.2.3. Calibración con ^{230}Th

En este caso, se han preparado 18 patrones que representan 6 residuos diferentes. Todos los residuos se prepararon por triplicado.

a) Curvas en eficiencia para los detectores del contador proporcional

En la tabla 5.19 se presentan los diferentes ajustes realizados en uno de los detectores del contador proporcional una vez medidos todos los patrones de ^{230}Th . Como en los casos anteriores, la ecuación que mejor se ajusta es la polinómica de grado dos, sin embargo los ajustes potencial y exponencial también presentan un buen coeficiente de correlación.

En la tabla 5.20 se presentan las ecuaciones promedio para un ajuste polinómico obtenidas para cada detector y la eficiencia obtenida al aplicar la ecuación correspondiente para un residuo de 18,0 mg (residuo prome-

dio de todos los patrones preparados para la cantidad de cada portador de 1mL.)

Se obtiene una eficiencia media de 0,22 para los 10 detectores del contador proporcional para un residuo de 18 mg con un coeficiente de variación en porcentaje muy bajo (3,1 %). Los valores de eficiencia obtenidos no son comparables a los publicados por otros autores (Parsa y col., 2005) debido al rango estudiado (20-140 mg).

De acuerdo con los resultados, podemos aplicar una única ecuación para los diferentes detectores debido a la semejanza entre los coeficientes y el bajo coeficiente de variación en porcentaje obtenidos.

b) Curvas en eficiencia para los detectores de sulfuro de zinc

En la tabla 5.21 se presentan los diferentes ajustes realizados en el detector ZnS-1. Como se observa, las ecuaciones que mejor se ajustan son la polinómica de grado dos y la potencial.

Tabla 5.21. Diferentes ajustes aplicados a las curvas en eficiencia obtenidas con los patrones de ^{230}Th en el detector ZnS-1.

Tipo de ajuste	Ecuación	Coefficiente de correlación (R^2)
Lineal	$y = -0,0076x + 0,4353$	$R^2 = 0,9733$
Polinómica grado 2	$y = 0,0002x^2 - 0,0192x + 0,5800$	$R^2 = 0,9929$
Exponencial	$y = 0,5416e^{-0,033x}$	$R^2 = 0,9892$
Potencial	$y = 3,5192x^{-0,833}$	$R^2 = 0,9925$

Tabla 5.22. Ecuaciones en eficiencia de ^{230}Th para los detectores de ZnS.

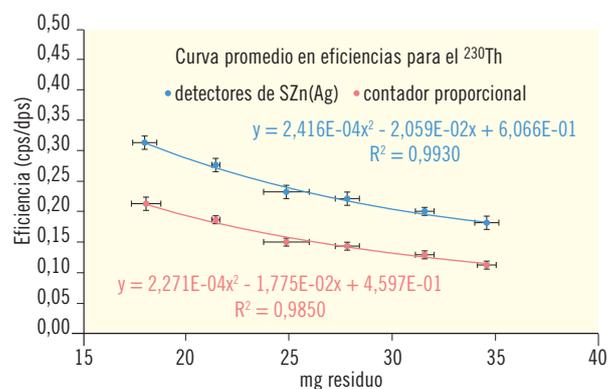
Detector	Eficiencia ^{230}Th , 15-35 mg				Eficiencia (18 mg)
	ax^2	bx	c	R^2	
ZnS-1	2,19E-04	0,01918	0,5800	0,9929	0,3056
ZnS-2	2,25E-04	0,01975	0,6084	0,9924	0,3251
ZnS-3	2,59E-04	0,02165	0,6206	0,9934	0,3149
ZnS-4	2,64E-04	0,02180	0,6173	0,993	0,3114
promedio	2,42E-04	0,020588	0,606575	0,99293	$0,31 \pm 2,6\%$ (SD)

En el caso de los detectores de centelleo sólido se realizaron los mismos ajustes polinómicos que en el caso del contador proporcional, obteniéndose los resultados que se presentan en la tabla 5.22. Se obtiene una eficiencia de 0,31 para un residuo de 18 mg (residuo promedio de todos los patrones preparados para la cantidad de cada portador de 1 mL).

Así, en el caso de los detectores de ZnS también se puede aplicar una única ecuación para los diferentes detectores debido a la semejanza entre los coeficientes obtenidos y al bajo coeficiente de variación en porcentaje.

c) Curvas en eficiencia promedio

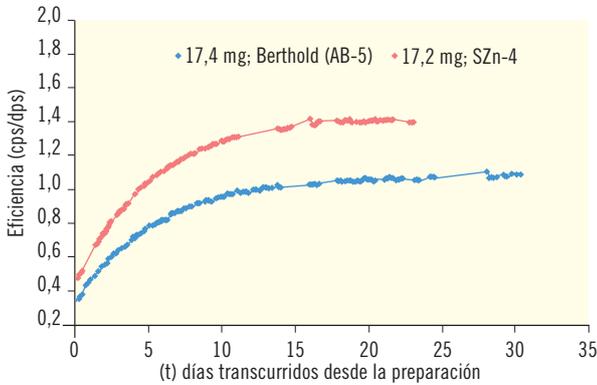
En la figura 5.13 se presentan las curvas promedio con el ajuste polinómico de grado dos calculadas a partir de las curvas obtenidas en los 10 detectores del contador proporcional y a partir de las curvas obtenidas en los 4 detectores de ZnS. Se observa que los dos tipos de detectores presentan la misma tendencia, habiéndose obtenido dos curvas paralelas. **Como era de esperar, la eficiencia obtenida en los detectores de ZnS es superior, en un 41 %, a la obtenida en los detectores del contador proporcional.**

Figura 5.13. Curva en eficiencias para el ^{230}Th , obtenida a partir del promedio de las curvas obtenidas en los 10 detectores del contador proporcional y los cuatro detectores de ZnS(Ag).

5.2.2.3. Calibración con ^{226}Ra

Debido a las características particulares del ^{226}Ra , únicamente se han preparado cuatro patrones con cantidades de residuo de 17 y 25 mg por duplicado y se han medido en uno de los detectores de ZnS y en uno de los detectores del contador proporcional.

Figura 5.14. Evolución temporal (30 días) de la eficiencia del ²²⁶Ra en el detector AB-5 y en el ZnS-4.



En la figura 5.14 se observa la evolución temporal de la eficiencia alfa de los patrones de ²²⁶Ra, de 17 mg de residuo medidos en los dos tipos de detectores, desde el momento de la preparación hasta los 30 días.

La eficiencia alfa a los 30 días en el detector ZnS-4 es un 26% superior a la eficiencia del detector AB-5 del contador proporcional. Se observa un mismo comportamiento del crecimiento del ²²⁶Ra (mismo ajuste) en ambos tipos de detectores.

En la figura 5.15 se ha representado la evolución temporal de la eficiencia corregida del ²²⁶Ra (restando la contribución de los descendientes del Radón) de los patrones de ²²⁶Ra de 17 y 25 mg en los dos tipos de detectores, desde el momento de la preparación hasta los 30 días. También se observa un mismo comportamiento en ambos tipos de detectores, siendo la eficiencia en los detectores de ZnS superior a los detectores proporcionales.

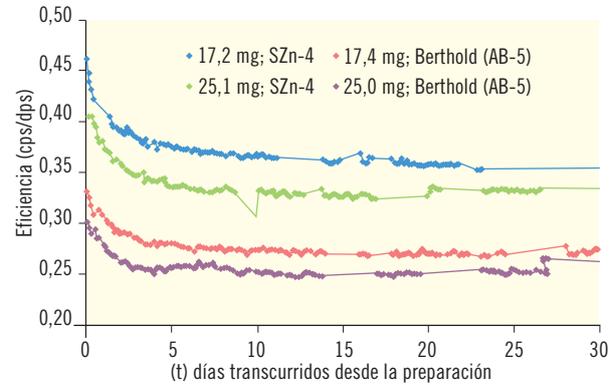
El valor de la eficiencia corregida del radio (E_0 , eficiencia a tiempo $t=0$, ver ecuación 2) se obtiene a partir de la eficiencia obtenida en un momento determinado dividiéndola por el factor $F_6(t)$ (ver ecuación 1).

El factor $F_6(t)$ cuantifica la contribución de los descendientes del ²²²Rn y se calcula mediante la expresión incluida en la ecuación 1.

$$F_6(t) = 4 - 3 \cdot e^{-\lambda t} \quad (\text{ecuación 1})$$

$$E_0 = \frac{E_t}{F_6(t)} \quad (\text{ecuación 2})$$

Figura 5.15. Eficiencia corregida del patrón de ²²⁶Ra para dos cantidades de residuo hasta los 30 días.



La eficiencia corregida se mantiene constante a partir de los 3-4 días de la preparación (ver figura 5.15). Los primeros días se observa una contribución alfa que no estaría corregida a través de este factor. Este comportamiento podría indicar la presencia de impurezas en el patrón, tal como se demuestra posteriormente (ver apartado 5.3.2).

5.2.3. Estabilidad de los patrones

5.2.3.1. Estabilidad del peso con el tiempo

Según la referencia bibliográfica Jobbagy y col. (2010) uno de los inconvenientes del método de coprecipitación es que el precipitado obtenido es higroscópico. Con objeto de comprobarlo, se ha realizado un control del peso de diversos patrones a lo largo del tiempo. La pesada de estos patrones se realizó tras someterlos a condiciones diversas:

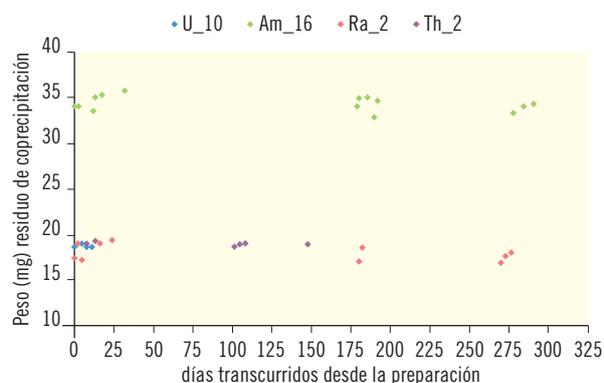
- Permanencia en la sala de recuento con condiciones de humedad (60%) y temperatura (20-22 °C) controladas.
- Guardados en desecador durante los intervalos entre medidas.
- Sin guardar en el desecador después del recuento en detector proporcional.

La siguiente tabla muestra el peso del residuo de diferentes patrones pesados al finalizar la preparación ($t=0$) y el promedio del peso en otros momentos diferentes.

Tabla 5.23. Variación del peso de algunos patrones de ^{nat}U , ^{241}Am , ^{230}Th y ^{226}Ra . Evolución durante aproximadamente un año.

Patrón	Residuo inicial(mg)	Tiempo máximo transcurrido (d)	Promedio residuo (mg)	σ	CV (%)
Ra_2	17,4	277	18,1	1,0	5,3
Th_2	18,6	147	18,9	0,2	1,0
U_10	18,7	354	18,8	0,2	1,0
Am_8	27,9	310	27,8	0,2	0,8
Am_15	29,4	288	29,2	0,5	1,7
Am_16	34,2	290	34,4	0,8	2,3
Am_17	35,9	284	35,9	0,8	2,2

Figura 5.16. Evolución temporal del peso de los patrones preparados.

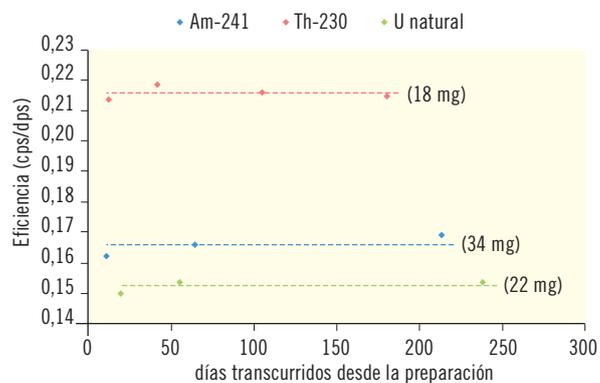


También se indica la desviación relativa del peso del residuo en el intervalo de tiempo de un año.

A modo de ejemplo, la figura 5.16 muestra la evolución temporal del peso en algunos de los patrones preparados con diferentes isótopos como patrón (^{241}Am , ^{230}Th , ^{nat}U y ^{226}Ra).

Se observa que no hay variaciones importantes en el peso de los patrones ya que las desviaciones encontradas han sido inferiores o próximas al 2 % que es similar a la incertidumbre de la pesada, excepto en el caso del patrón de ^{226}Ra .

De acuerdo con los resultados, el peso de los patrones de ^{241}Am , ^{230}Th y ^{nat}U es estable y no es necesario secarlos antes de la medida (intervalo de hasta 300 días), aunque se aconseja mantenerlos en desecador para su conservación. Hay que tener especial cuidado con los patrones de ^{226}Ra .

Figura 5.17. Evolución temporal de las eficiencias de los patrones de ^{241}Am , ^{230}Th y ^{nat}U 

5.2.3.2. Estabilidad temporal de la eficiencia, a partir de los dos días

Con objeto de comprobar la estabilidad temporal de la eficiencia de detección en función del isótopo (^{241}Am , ^{230}Th y ^{nat}U) y de la cantidad de residuo, se han medido cuatro patrones de ^{nat}U (con residuos entre 17,6 y 25,5), cuatro patrones de ^{241}Am (con residuos entre 17,5 y 34,2), un patrón de ^{230}Th y uno de ^{226}Ra en tres momentos diferentes desde la preparación. En la tabla 5.24 se presentan los resultados obtenidos.

Se observa como la desviación estándar obtenida para los patrones de ^{241}Am , ^{230}Th y ^{nat}U ha sido inferior a la incertidumbre expandida ($k=2$) y por lo tanto se consideran estables durante el periodo controlado (aproximadamente un año). En cambio el patrón de ^{226}Ra no se considera estable ya que la desviación estándar ha sido superior a la incertidumbre expandida ($k=2$). Para ilustrar los datos de la tabla 5.24 y a título de ejemplo, en la

Tabla 5.24. Evolución temporal de la eficiencia para patrones de ^{241}Am , ^{230}Th , $^{\text{nat}}\text{U}$ y ^{226}Ra .

Patrón	Residuo (mg) (mg)	Tiempo máximo transcurrido (d)	Eficiencia media	σ	Incidencia de las eficiencias (k=2)
U-1	17,6	358	0,149	0,004	0,006
U-10	18,7	342	0,154	0,004	0,006
U-12	22,0	328	0,152	0,002	0,006
U-13	25,5	328	0,131	0,005	0,006
Am-11	17,5	287	0,276	0,004	0,005
Am-13	23,1	282	0,216	0,002	0,004
Am-8	27,9	301	0,168	0,006	0,004
Am-16	34,2	278	0,166	0,002	0,004
Th-2	18,6	106	0,216	0,003	0,004
Ra-2	17,4	180	1,089	0,032	0,012

Tabla 5.25. Valores de la eficiencia de detección en los detectores proporcionales en función de la energía de los diferentes patrones estudiados.

Isótopo patrón	^{241}Am	^{230}Th	$^{\text{nat}}\text{U}$	^{236}U
E (MeV)	5,4	4,68	U-234: 4,7 U-238: 4,2	4,4 (26%) 4,5 (74%)
E ponderada (MeV)	5,4	4,68	4,45	4,47
Eficiencia (E_0)	0,262	0,212	0,200	0,201

figura 5.17 se presenta la evolución temporal de un patrón de ^{241}Am , de ^{230}Th y de $^{\text{nat}}\text{U}$ de espesores distintos.

Como conclusión, puede indicarse que las eficiencias de los patrones (^{241}Am , ^{230}Th y $^{\text{nat}}\text{U}$) son estables después de 300 días después de la preparación (sin secado previo antes de cada medida y almacenados en desecador). Por el contrario los patrones de ^{226}Ra no son estables.

5.2.4. Valoración final de las eficiencias obtenidas en función del radioisótopo alfa utilizado.

Tal como se ha expuesto anteriormente, se han preparado y medido patrones mediante el método de coprecipitación con los siguientes radionucleidos: ^{241}Am , ^{230}Th y $^{\text{nat}}\text{U}$.

A modo de resumen, en la tabla 5.25 se indican las eficiencias obtenidas para los isótopos de ^{230}Th , $^{\text{nat}}\text{U}$, ^{236}U y ^{241}Am para un recuento realizado a los dos días de la precipitación en detector proporcional y para un resi-

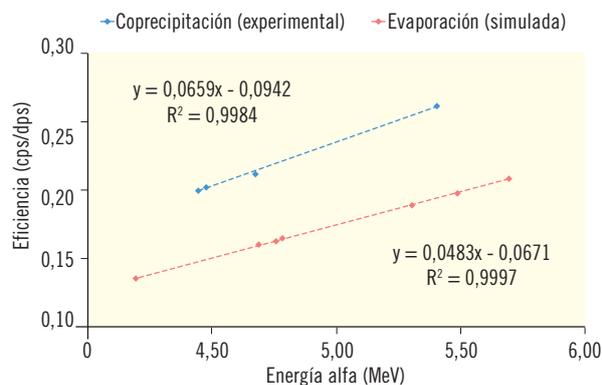
duo teórico de 18 mg. Se indica también la energía de emisión de los distintos emisores alfa con los que se han preparado los patrones.

Si consideramos las eficiencias obtenidas por Ardnt y West (2002), mediante simulaciones de Montecarlo aplicando la metodología de evaporación, para el rango energético estudiado (4,2-5,4 MeV) se observa la misma tendencia (rectas prácticamente paralelas) (figura 5.18) pero con valores de eficiencia más bajos.

Las eficiencias obtenidas con detectores de ZnS han sido superiores a las obtenidas con detectores proporcionales para todos los radionucleidos estudiados. Se ha obtenido una dependencia lineal de la eficiencia en función de la energía del emisor alfa en el rango energético estudiado.

Teniendo en cuenta que el uranio es el isótopo más probable en las muestras de aguas naturales (ver apartado 7.2) los patrones de $^{\text{nat}}\text{U}$ y ^{230}Th serían los recomendados para la calibración en eficiencias. El ^{230}Th

Figura 5.18. Eficiencia de detección en función de la energía de cada uno de los patrones estudiados mediante la metodología de coprecipitación. También se representan las eficiencias de los mismos radionucleidos pero obtenidos mediante simulaciones de Montecarlo y aplicadas a la metodología de evaporación (Arndt y West, 2002).



presenta una energía de emisión próxima a la del uranio y además se trata de un patrón que contiene un único radionucleido presentando una energía de emisión constante. Por el contrario, los patrones de uranio comerciales son mezcla de ^{234}U y ^{238}U y pueden presentar un cierto grado de desequilibrio que hace que la energía no esté totalmente definida.

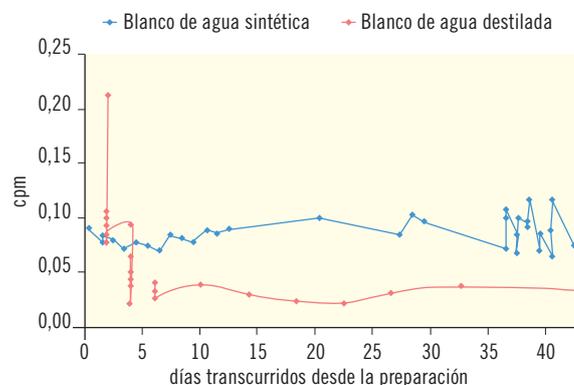
Finalmente cabe destacar, que a diferencia del ^{238}U , éste radionucleido (^{230}Th), al aplicar el método de coprecipitación, precipita en las dos sales presentes en el residuo final [$\text{Fe}(\text{OH})_3$ y BaSO_4]. Dichas sales se ha comprobado que se distribuyen homogéneamente en el residuo final.

El uso de ^{241}Am como patrón de calibración puede sustituir el valor de actividad real en la muestra cuando el radionucleido mayoritario sea el uranio.

5.3. Optimización del método (método de coprecipitación)

Para la optimización del método, el Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de Barcelona llevó a cabo la preparación de una muestra sintética sólida con una cantidad conocida de aniones y cationes, de manera que una vez diluida en agua se obtuviera un agua con una composición representativa de un

Figura 5.19. Evolución temporal de las cpm de un blanco de muestra sintética medida en detector proporcional.



agua natural media a nivel nacional. En el anexo 10.1 se describen las características de esta muestra sólida. A partir de ésta, en el laboratorio del Instituto de Técnicas Energéticas se prepararon 25 L de disolución sintética siguiendo las instrucciones especificadas en dicho anexo.

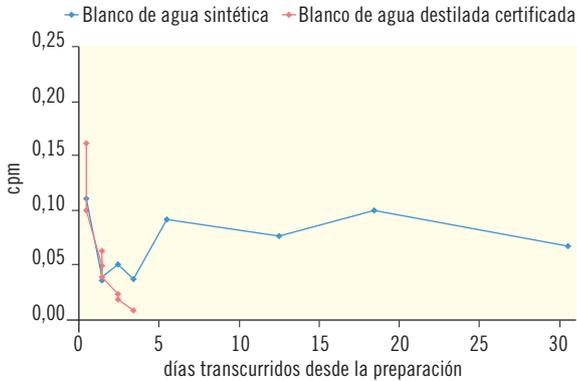
5.3.1. Estudio de los blancos de la muestra sintética

Se ha estudiado la evolución de las cuentas por minuto alfa (cpm) detectadas en el "blanco" de coprecipitación de la muestra sintética (sin fortificar) considerando el tiempo transcurrido entre la preparación y la medida. Para ello, se inició el recuento justo después de su preparación mediante el método de coprecipitación y se fueron realizando medidas sucesivas.

Se han preparado un total de 5 blancos, tres de ellos se midieron mediante detectores de ZnS y dos mediante detector proporcional.

En las figuras 5.19 y 5.20 se presenta la evolución de las cpm en función de los días transcurridos desde la preparación, del blanco sintético (recuentos de 1400 min) y un blanco realizado con agua destilada, medidos en un contador proporcional (recuentos de 180 min) y en un detector de centelleo sólido de ZnS respectivamente.

Figura 5.20. Evolución temporal de las cpm de un blanco de muestra sintética medida en detector de ZnS.



Como se observa en estas figuras, las cpm detectadas en el blanco del agua sintética son superiores a la del blanco con agua destilada. Al igual que sucede con el blanco de agua destilada las cpm se estabilizan transcurridos dos días después de la preparación.

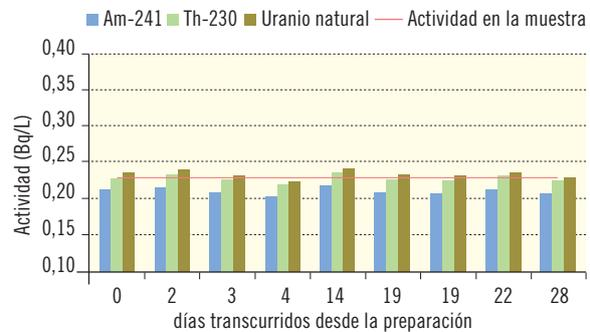
Los valores de las cpm detectadas en los blancos del agua sintética (0,08-0,09 cpm) son superiores a los blancos preparados con agua destilada (0,02 cpm), por lo tanto para el cálculo de la actividad en muestras sintéticas fortificadas se restará la contribución del blanco de agua sintética.

5.3.2. Evolución temporal de la actividad alfa total en muestras sintéticas marcadas con isótopos naturales.

Con el objetivo de estudiar el efecto del isótopo alfa presente en una muestra de agua, se han preparado muestras fortificadas añadiendo a la disolución sintética diferentes radioisótopos emisores alfa de origen natural (^{nat}U , ^{226}Ra y ^{210}Po). Se han preparado 5 muestras distintas: tres en las que se ha añadido un único emisor alfa y dos mezcla de varios emisores alfa. El nivel de actividad total añadida fue del orden de 200 mBq/L.

Para valorar la influencia del tiempo transcurrido entre la preparación y la medida en el índice alfa total, de cada una de las muestras fortificadas se han realizado medidas transcurridos diferentes tiempos después de la preparación. Como mínimo se han realizado 8 medidas, realizadas en tiempos después de la preparación de entre 0 y 30 días, y con tiempos de medida entre 500 y 1.000 min.

Figura 5.21. Evolución temporal de la actividad alfa total, de la muestra con 0,228 Bq/L de Uranio, referida a los patrones de ^{nat}U , ^{241}Am y ^{230}Th .



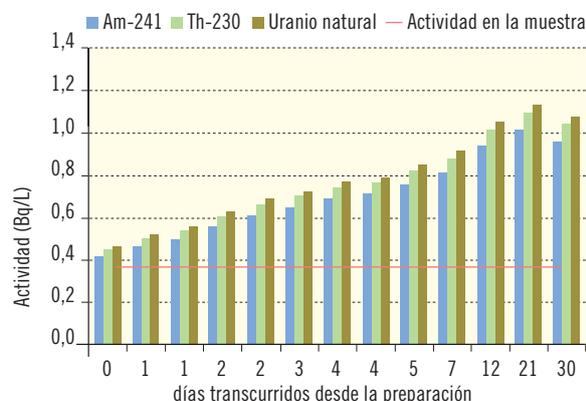
5.3.2.1. Muestras fortificadas con un solo emisor alfa.

A modo de ejemplo en las figuras 5.21 y 5.22 se presenta la evolución temporal de la actividad alfa total para una muestra sintética fortificada con ^{nat}U y para una fortificada con ^{226}Ra , referidas a los diferentes patrones de calibración (^{241}Am , ^{230}Th y ^{nat}U), en función del tiempo transcurrido entre la preparación y la medida.

En la figura 5.22 correspondiente a una de las muestras fortificadas con ^{226}Ra , se observa que la actividad en el momento de finalizar la preparación (tiempo 0) es superior a la actividad esperada y se consideró la posibilidad de que el patrón de ^{226}Ra tuviera alguna impureza radiactiva. Por este motivo se realizó un análisis por espectrometría alfa del patrón de ^{226}Ra y se detectó la presencia de ^{210}Po . Por otra parte el laboratorio de la Universidad de Barcelona también analizó dicho patrón por espectrometría gamma confirmando la presencia de ^{210}Pb con ^{210}Po en equilibrio radiactivo (ver apartado 6.2.3.1). La composición del ^{210}Pb en el patrón de ^{226}Ra se cuantificó en una proporción de 0,7 Bq de ^{210}Po por cada Bq de ^{226}Ra . **Por este motivo, en el patrón de ^{226}Ra se considerará la actividad correspondiente a la impureza del emisor alfa ^{210}Po .**

Tal y como se observa en estos gráficos, en muestras que contienen únicamente ^{nat}U no se observa variación significativa de la actividad alfa total en función del tiempo transcurrido entre la preparación de la muestra

Figura 5.22. Evolución temporal de la muestra fortificada con 0,365 Bq/L de ^{226}Ra (^{210}Po), referida a los patrones de $^{\text{nat}}\text{U}$, ^{241}Am y ^{230}Th .



y la medida. Por el contrario, en muestras que contienen ^{226}Ra la actividad alfa total varía notablemente en función del tiempo transcurrido entre la preparación y la medida de la muestra.

Por otra parte, la actividad referida al patrón de ^{241}Am es inferior a las actividades obtenidas con los otros dos patrones.

Para cuantificar la influencia de este factor de crecimiento, se presenta en la tabla 5.26 la actividad promedio y la desviación estándar de todas las medidas realizadas a partir del momento de la preparación (0 días hasta 30 días) en las muestras sintéticas simples (fortificadas con $^{\text{nat}}\text{U}$ o ^{226}Ra o ^{210}Po), referidas a los diferentes patrones de calibración.

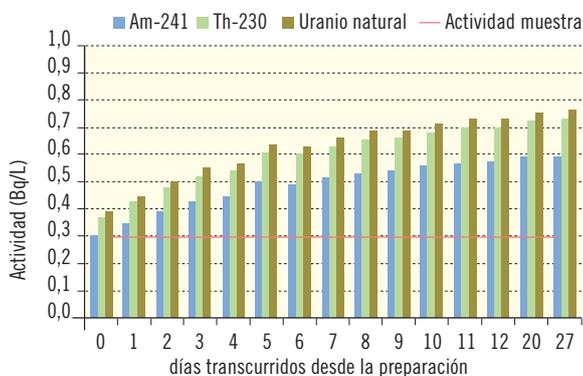
De acuerdo con los resultados que se presentan en la tabla 5.26, en las muestras fortificadas únicamente con $^{\text{nat}}\text{U}$ o ^{210}Po la desviación estándar es inferior al 4%, independientemente del patrón de calibración. Este valor es inferior a la incertidumbre de medida que es del orden de un 7 % ($K=2$). Estos resultados ponen de manifiesto la estabilidad de la actividad alfa total con el tiempo cuando se trata de muestras fortificadas con $^{\text{nat}}\text{U}$ o ^{210}Po .

Tabla 5.26. Variabilidad temporal de la actividad alfa total en muestras sintéticas simples fortificadas con $^{\text{nat}}\text{U}$, ^{210}Po y ^{226}Ra .

Ref. muestra fortificada con:	Actividad ALFA TOTAL (Bq/L) (Promedio \pm σ)			Detector (*)
	Referida al Am-241	Referida al Th-230	Referida al $^{\text{nat}}\text{U}$	
Uranio U_1	0,209 \pm 0,005	0,226 \pm 0,005	0,232 \pm 0,005	ZnS-3 (9)
Uranio U_2	0,212 \pm 0,008	0,238 \pm 0,009	0,243 \pm 0,009	ZnS-2 (8)
Uranio U_3	0,181 \pm 0,006	0,220 \pm 0,008	0,231 \pm 0,008	AB-2 (16)
Uranio U_4	0,176 \pm 0,005	0,208 \pm 0,005	0,212 \pm 0,006	ZnS-2 (5)
Uranio U_5	0,196 \pm 0,004	0,261 \pm 0,005	0,265 \pm 0,006	AB-1 (9)
Uranio U_6	0,188 \pm 0,006	0,248 \pm 0,008	0,258 \pm 0,008	AB-3 (9)
Radio R_1	0,699 \pm 0,193	0,756 \pm 0,209	0,780 \pm 0,215	ZnS-1 (13)
Radio R_2	0,674 \pm 0,194	0,752 \pm 0,220	0,768 \pm 0,230	ZnS-4 (11)
Radio R_3	0,716 \pm 0,156	0,865 \pm 0,188	0,944 \pm 0,205	AB-4 (16)
Radio R_4	0,595 \pm 0,165	0,753 \pm 0,208	0,774 \pm 0,214	ZnS-4 (9)
Radio R_5	0,774 \pm 0,164	0,951 \pm 0,201	1,039 \pm 0,220	AB-4 (17)
Radio R_6	0,666 \pm 0,140	0,835 \pm 0,176	0,929 \pm 0,195	AB-9 (16)
Polonio P_1	0,168 \pm 0,006	0,187 \pm 0,006	0,192 \pm 0,006	ZnS-2 (8)
Polonio P_2	0,175 \pm 0,005	0,190 \pm 0,005	0,193 \pm 0,006	ZnS-3 (8)
Polonio P_3	0,176 \pm 0,006	0,212 \pm 0,007	0,221 \pm 0,007	AB-3 (16)
Polonio P_4	0,165 \pm 0,003	0,186 \pm 0,004	0,185 \pm 0,004	ZnS-3 (8)
Polonio P_5	0,162 \pm 0,006	0,209 \pm 0,008	0,219 \pm 0,008	AB-6 (15)
Polonio P_6	0,158 \pm 0,007	0,195 \pm 0,008	0,209 \pm 0,009	AB-8 (15)

(*) Número de medidas realizadas.

Figura 5.23. Evolución temporal del índice alfa total en una muestra fortificada con Uranio y ^{226}Ra (^{210}Po) con una actividad total de 0,299 Bq/L, referida a los patrones de $^{\text{nat}}\text{U}$, ^{241}Am y ^{230}Th .



En el caso de las muestras fortificadas con ^{226}Ra (^{210}Po) (figura 5.22) la desviación estándar es del orden de un 30 % mientras que la incertidumbre de medida es del orden de un 7% ($K=2$). **Los resultados nos indican que se produce una variación (aumento) de la actividad alfa total en función de los días transcurridos desde la preparación.**

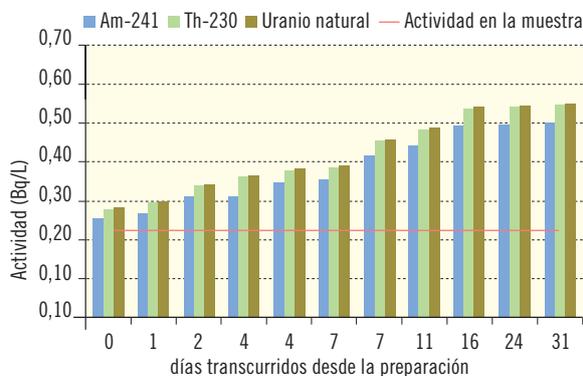
5.3.2.2. Muestras fortificadas con varios emisores alfa: $^{\text{nat}}\text{U}$, ^{226}Ra y ^{210}Po .

A título de ejemplo, en las figuras 5.23 y 5.24 se presentan los resultados alfa total de las muestras sintéticas que son mezcla de ^{226}Ra (^{210}Po) con $^{\text{nat}}\text{U}$ y de ^{226}Ra (^{210}Po) con $^{\text{nat}}\text{U}$ y ^{210}Po respectivamente. Puede observarse que debido a la presencia de ^{226}Ra la actividad alfa total no es estable con el tiempo y ésta aumenta en función de los días transcurridos.

Relación de actividad alfa total (10d/2d)

Posteriormente, con el objetivo de estudiar la evolución temporal en función de la cantidad de ^{226}Ra añadida a la muestra sintética, se han preparado diferentes muestras sintéticas con diferentes proporciones de ^{226}Ra y $^{\text{nat}}\text{U}$. En la tabla 5.27 se indican los porcentajes de las mezclas de $^{\text{nat}}\text{U}$ y ^{226}Ra así como la actividad total añadida. Cada una de las proporciones se preparó por triplicado.

Figura 5.24. Evolución temporal del índice alfa total en una muestra fortificada con Uranio, ^{226}Ra (^{210}Po) y ^{210}Po (actividad total 0,226 Bq/L), referida a los patrones de $^{\text{nat}}\text{U}$, ^{241}Am y ^{230}Th .



Se estudió la evolución temporal de la actividad alfa total de las diferentes mezclas en función del tiempo transcurrido después de la preparación. Dos de ellas se midieron en los detectores de ZnS y la tercera en detector proporcional. A título de ejemplo, en el gráfico de la figura 5.25 se ha representado la evolución temporal de la actividad alfa total en muestras sintéticas con diferentes proporciones de ^{226}Ra , desde 0 % hasta 57 %, que se han medido en detectores proporcionales. Como se observa en el gráfico, la actividad de las mezclas que contienen ^{226}Ra no es constante con el tiempo y va creciendo su actividad en función de los días transcurridos después de la preparación. Los puntos de evolución de la actividad pueden ajustarse a curvas de crecimiento que son paralelas entre sí y con un mayor crecimiento radiactivo cuanto mayor es la proporción de ^{226}Ra en la mezcla. Asimismo cuanto mayor es la proporción de ^{226}Ra , mayor tendencia tiene la curva a un ajuste exponencial.

A partir de las actividades obtenidas durante los diferentes días desde la preparación (referidas al patrón de ^{241}Am) se ha calculado la relación (ratio) entre la actividad alfa total obtenida a los 10 días y a los 2 días después de la preparación. Se consideró este intervalo para que creciera radiactivamente de forma suficiente la actividad del ^{226}Ra , sin alcanzar el equilibrio radiactivo (la relación teórica entre las actividades de ^{226}Ra medidas a los 10 y dos días es de 1,8). Las medidas se han realiza-

Tabla 5.27. Composición radiactiva de las muestras fortificadas preparadas a partir de la muestra sintética con diferentes proporciones de ^{226}Ra y $^{\text{nat}}\text{U}$.

Ref. muestra fortificada	Actividad (Bq/L)			% ^{226}Ra	% $^{\text{nat}}\text{U} + ^{210}\text{Po}$	Detector (*)
	$^{\text{nat}}\text{U}$	^{226}Ra	TOTAL(**)			
U+R_1	0,116	0,105	0,299	35	65	ZnS-3
U+R_2	0,116	0,106	0,301			ZnS-2
U+R_3	0,115	0,105	0,303			AB-6
U+R_13	0,116	0,107	0,299			ZnS-2
U+R_14	0,113	0,102	0,291			AB-1
U+R_15	0,113	0,101	0,290			AB-3
U+R_7	0,085	0,260	0,538	48	52	ZnS-2
U+R_8	0,085	0,260	0,539			ZnS-3
U+R_9	0,085	0,262	0,542			AB-6
U+R_10	0,160	0,052	0,251	21	79	ZnS-2
U+R_11	0,157	0,053	0,249			ZnS-3
U+R_12	0,158	0,053	0,249			AB-6

(*) Detector en el que se ha realizado el recuento; ZnS (detectores de Sulfuro de Zinc, AB (detectores proporcionales a flujo de gas)

(**) En la actividad total se ha incluido la actividad debida a la impureza de ^{210}Po en el patrón de ^{226}Ra .

do en tres detectores diferentes (dos de ZnS y otro del contador proporcional) obteniéndose las curvas que se presentan en las figuras 5.26 y 5.27.

Cabe destacar que al tratarse de una relación entre actividades las figuras indicadas son independientes del patrón utilizado para la calibración y del resto de emisores

alfa presentes en la mezcla. En nuestro caso, aparte del ^{226}Ra se encuentran presentes el $^{\text{nat}}\text{U}$ y el ^{210}Po .

A partir de los recuentos realizados a los 10 y dos días después de la preparación de las muestras sintéticas que contienen diferentes proporciones de ^{226}Ra , se ha podido valorar la presencia de ^{226}Ra en las mezclas y comprobar que se ajustan a una curva exponencial.

Figura 5.25. Evolución temporal del índice alfa total de las muestras sintéticas con diferentes proporciones de ^{226}Ra medidas en detector proporcional y referido al ^{241}Am .

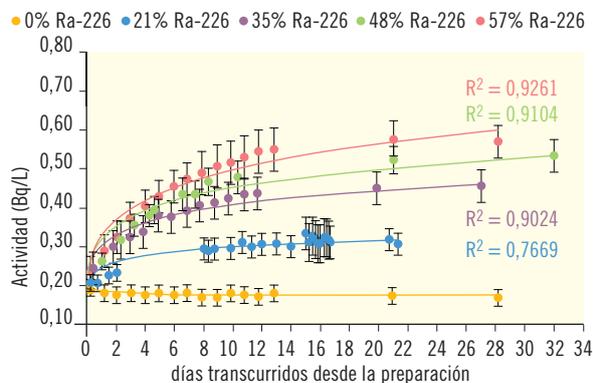


Figura 5.26. Ratio entre la actividad alfa total medida a los 10 y dos días desde la preparación, para diferentes proporciones de ^{226}Ra obtenida en el detector proporcional.

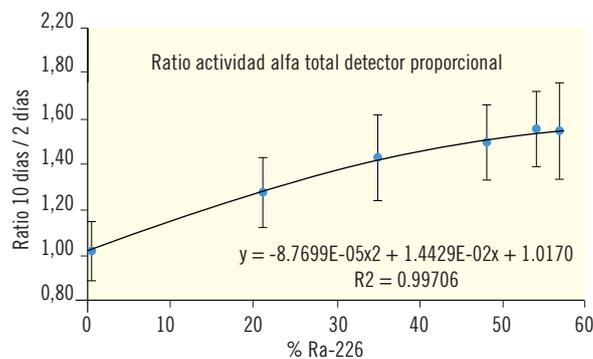
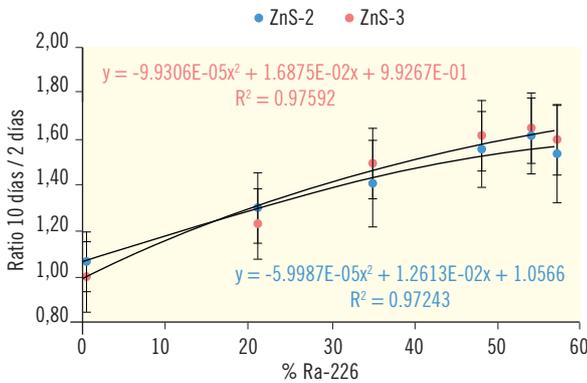


Figura 5.27. Ratio entre la actividad alfa total medida a los 10 y dos días desde la preparación, para diferentes proporciones de Ra-226 obtenida en detectores de ZnS.



La aplicación de las curvas indicadas en las figuras 5.26 y 5.27 en muestras de agua naturales ha de permitir identificar y estimar la actividad de ²²⁶Ra en dichas muestras.

5.3.3. Valoración de los resultados obtenidos con muestras sintéticas

5.3.3.1. Ecuaciones utilizadas

A continuación se presentan las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los parámetros estadísticos utilizados para la optimización del método de coprecipitación.

a) Cálculo de la exactitud

La exactitud se calcula mediante la siguiente expresión:

$$A_j\% = 100 \frac{\bar{X}_j}{Y_j}$$

donde: Y_j es la actividad alfa total real de la muestra en Bq/L; suma de la actividad de los distintos emisores alfa añadida.

\bar{X}_j es el valor promedio del índice alfa total obtenido para esta muestra en Bq/L.

b) Cálculo del sesgo (bias) en porcentaje

El sesgo se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Bias} = \left(\frac{\bar{X}_j - Y_j}{Y_j} \right) \cdot 100$$

donde: Y_j es la actividad alfa total real de la muestra en Bq/L; suma de la actividad de los distintos emisores alfa añadida.

\bar{X}_j es el valor promedio del índice alfa total obtenido para esta misma muestra en Bq/L.

c) desviación estándar (típica) en función del equipo de medida

$$\sigma_{ij} = \left[\sum_{h=1}^{n_{ij}} (X_{ijh} - \bar{X}_{ij})^2 / (n_{ij} - 1) \right]^{1/2}$$

donde: X_{ijh} es el valor de la réplica h de la muestra j del laboratorio i.

\bar{X}_{ij} es el promedio del resultado individual de la muestra j del laboratorio i.

n_{ij} es el número de réplicas por muestra j y por laboratorio i.

d) Repetibilidad del ensayo (entre equipos diferentes)

La repetibilidad entre equipos diferentes de la desviación estándar para cada muestra se calcula mediante la siguiente expresión (dos tipos de detectores: ZnS y detector proporcional):

$$\sigma_{s_j} = \left(\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \right)^{1/2}$$

5.3.3.2 Resultados obtenidos.

En las tablas 5.28, 5.29, 5.30, 5.31, 5.32 se presentan los resultados correspondientes a cada una de las muestras sintéticas estudiadas así como la actividad alfa total añadida en cada tipo de muestra. Se han hecho seis réplicas, tres medidas en detectores proporcionales y tres

Tabla 5.28. Valores del índice de actividad alfa total referidos al ^{241}Am , ^{230}Th y $^{\text{nat}}\text{U}$ y parámetros estadísticos de la muestra sintética 1, fortificada con $^{\text{nat}}\text{U}$.

Muestra sintética 1 Parámetro	Actividad alfa total a los dos días		
	^{241}Am	^{230}Th	$^{\text{nat}}\text{U}$
Y_j (Bq/L)	$0,228 \pm 0,003$	$0,228 \pm 0,003$	$0,228 \pm 0,003$
X_j (Bq/L)	$0,180 \pm 0,013$	$0,225 \pm 0,019$	$0,230 \pm 0,015$
Aj (%) (exactitud)	$79,1 \pm 5,7$	$98,6 \pm 8,3$	$100,9 \pm 6,4$
Bias (%) (1)	$-17,7 \pm 1,5$	$-1,4 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,06$
σ_{ij} (%) en ZnS	12,5	13,2	12,3
σ_{ij} (%) en Proporcional	4,8	5,9	3,9
σ_{ej} (%)	9,9	9,1	8,3

(1) El signo antes del número indica la dirección del sesgo.

Tabla 5.29. Valores del índice de actividad alfa total referidos al ^{241}Am , ^{230}Th y $^{\text{nat}}\text{U}$ y parámetros estadísticos de la muestra sintética 2, fortificada con ^{226}Ra (2).

Muestra sintética 2 Parámetro	Actividad alfa total a los dos días		
	^{241}Am	^{230}Th	$^{\text{nat}}\text{U}$
Y_j (Bq/L)	$0,365 \pm 0,005$	$0,365 \pm 0,005$	$0,365 \pm 0,005$
X_j (Bq/L)	$0,528 \pm 0,035$	$0,636 \pm 0,041$	$0,677 \pm 0,029$
Aj (%) (exactitud)	$144,7 \pm 9,6$	$174,3 \pm 11,4$	$185,5 \pm 7,8$
Bias (%) (1)	$44,7 \pm 3,0$	$74,3 \pm 4,8$	$85,5 \pm 3,6$
σ_{ij} (%) en ZnS	13,9	6,9	7,1
σ_{ij} (%) en Proporcional	7,3	6,5	6,0
σ_{ej} (%)	9,9	6,8	9,0

(1) El signo antes del número indica la dirección del sesgo.

(2) La actividad del patrón de ^{226}Ra añadida incluye la contribución de la impureza de ^{210}Po presente en el patrón en una proporción de 1/0,7 correspondiente a $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Po}$.

medidas en detectores de ZnS. Se presentan los valores del índice alfa total transcurridos dos días desde la preparación mediante el método de coprecipitación, referidos a los tres patrones de calibración considerados en el apartado 5.2 (^{241}Am , ^{230}Th y $^{\text{nat}}\text{U}$) y también los parámetros estadísticos. Los valores de actividad, exactitud y bias que se presentan en las tablas son valores medios calculados a partir de los resultados obtenidos en las medidas realizadas en los dos tipos de detectores.

Según los resultados presentados en las tablas anteriores (5.28-5.32) la precisión obtenida para las medidas realizadas en detectores de centelleo sólido de sulfuro de zinc ha estado comprendida entre 4 y 15 % y para las medidas realizadas en detectores proporcionales ha

estado comprendida entre 2 y 10 %. Estos valores de precisión son similares a los obtenidos por Whitaker (1986) que fueron entre 10-15 %. **Además la repetibilidad del ensayo considerando distintos tipos de equipos ha estado comprendida entre 4 y 10 %.**

La exactitud del método la valoraremos mediante el sesgo obtenido. En la figura 5.28 se representa el sesgo en las muestras sintéticas en función del patrón utilizado para el cálculo de la eficiencia de calibración y en función del isótopo presente en las distintas muestras sintéticas. Se presentan los valores medios obtenidos con los dos tipos de detectores. En las muestras que contienen patrón de ^{226}Ra se incluye la contribución de la impureza de ^{210}Po .

Tabla 5.30. Valores del índice de actividad alfa total referidos al ^{241}Am , ^{230}Th y $^{\text{nat}}\text{U}$ y parámetros estadísticos de la muestra sintética 3, fortificada con ^{210}Po .

Muestra sintética 3 Parámetro	Actividad alfa total a los dos días		
	^{241}Am	^{230}Th	$^{\text{nat}}\text{U}$
Yj (Bq/L)	0,170 ± 0,003	0,170 ± 0,003	0,170 ± 0,003
Xj (Bq/L)	0,158 ± 0,011	0,191 ± 0,016	0,197 ± 0,014
Aj (%) (exactitud)	93,4 ± 6,5	112,9 ± 9,2	116,2 ± 8,2
Bias (%) (1)	-6,6 ± 0,5	12,9 ± 1,1	16,2 ± 1,1
σ_{ij} (%) en ZnS	4,2	5,9	6,5
σ_{ij} (%) en Proporcional	4,0	3,8	2,5
σ_{ej} (%)	3,9	5,1	6,8

(1) El signo antes del número indica la dirección del sesgo.

Tabla 5.31. Valores del índice de actividad alfa total referidos al ^{241}Am , ^{230}Th y $^{\text{nat}}\text{U}$ y parámetros estadísticos de la muestra sintética 4, fortificada con ^{226}Ra (2) y $^{\text{nat}}\text{U}$.

Muestra sintética 4 Parámetro	Actividad alfa total a los dos días		
	^{241}Am	^{230}Th	$^{\text{nat}}\text{U}$
Yj (Bq/L)	0,297 ± 0,006	0,297 ± 0,006	0,297 ± 0,006
Xj (Bq/L)	0,358 ± 0,022	0,441 ± 0,032	0,453 ± 0,023
Aj (%) (exactitud)	120,4 ± 7,4	148,5 ± 10,8	152,2 ± 7,9
Bias (%) (1)	20,4 ± 1,3	48,5 ± 3,5	52,2 ± 2,7
σ_{ij} (%) en ZnS	6,6	6,4	7,3
σ_{ij} (%) en Proporcional	8,7	8,8	10,1
σ_{ej} (%)	7,1	7,7	9,2

(1) El signo antes del número indica la dirección del sesgo.

(2) La actividad del patrón de ^{226}Ra añadida incluye la contribución de la impureza de ^{210}Po presente en el patrón en una proporción de 1/0,7 correspondiente a $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Po}$.

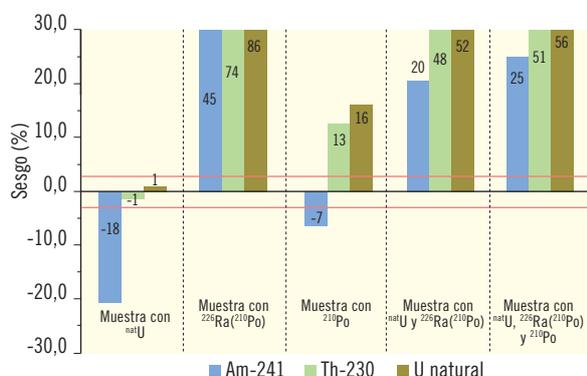
Tabla 5.32. Valores del índice de actividad alfa total referidos al ^{241}Am , ^{230}Th y $^{\text{nat}}\text{U}$ y parámetros estadísticos de la muestra sintética 5, fortificada con ^{226}Ra (2), $^{\text{nat}}\text{U}$, ^{210}Po .

Muestra sintética 5 Parámetro	Actividad alfa total a los dos días		
	^{241}Am	^{230}Th	$^{\text{nat}}\text{U}$
Yj (Bq/L)	0,226 ± 0,004	0,226 ± 0,004	0,226 ± 0,004
Xj (Bq/L)	0,283 ± 0,016	0,342 ± 0,026	0,354 ± 0,020
Aj (%) (exactitud)	124,9 ± 7,1	151,0 ± 11,4	156,4 ± 8,7
Bias (%) (1)	24,9 ± 1,4	51,0 ± 3,9	56,4 ± 3,1
σ_{ij} (%) en ZnS	14,8	10,2	11,9
σ_{ij} (%) en Proporcional	4,5	5,1	3,2
σ_{ej} (%)	10,5	8,4	10,4

(1) El signo antes del número indica la dirección del sesgo.

(2) La actividad del patrón de ^{226}Ra añadida incluye la contribución de la impureza de ^{210}Po presente en el patrón en una proporción de 1/0,7 correspondiente a $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Po}$.

Figura 5.28. Sesgo (%) del método de coprecipitación para las diferentes muestras sintéticas estudiadas en función de los patrones de calibración considerados en la optimización.



El sesgo obtenido en muestras que contienen únicamente uranio (muestra sintética 1) o polonio (muestra sintética 3) ha sido inferior al 20% independientemente del patrón utilizado para la calibración. En el caso de la muestra sintética que sólo contiene uranio (muestra sintética 1), el patrón de ²⁴¹Am subestima en un 18 % el valor de la actividad real añadida. Por el contrario, en el caso de la muestra sintética que sólo contiene ²¹⁰Po (muestra sintética 3), el patrón de ^{nat}U sobrestima en un 16 % el valor de la actividad real añadida.

También se observa como el sesgo obtenido en las muestras que contienen patrón de ²²⁶Ra (²¹⁰Po) (muestras sintéticas 2, 4 y 5) ha sido superior al 20 % (entre 20 % y 85 %) en todas las muestras analizadas.

Conclusiones del estudio con muestras sintéticas

A la vista de los resultados obtenidos en los apartados anteriores, se puede afirmar que en muestras de agua sintéticas que contengan únicamente ^{nat}U, los resultados más próximos al valor real se obtienen con la calibración realizada con patrón de ²³⁰Th. En muestras que contengan ²²⁶Ra la estimación del índice alfa total estará sobrevalorado en las medidas realizadas a los dos días de la preparación, en función del porcentaje de radio presente en la muestra y del patrón de calibración.

Otra conclusión digna de ser destacada, es que esta metodología presenta una buena precisión y repetibili-

dad (inferior al 15 %), independientemente del patrón de calibración y del equipo de medida.

Por último, de acuerdo con estos resultados y las valoraciones indicadas en el apartado 5.2 parece adecuado el uso ²³⁰Th como patrón de calibración, ya que, en resumen, es el patrón que presenta desviaciones más bajas respecto de la actividad real para las muestras sintéticas que contienen ^{nat}U (emisor alfa mayoritariamente presente en las aguas naturales españolas). No obstante hay que destacar que los resultados obtenidos en las muestras sintéticas fortificadas con ²²⁶Ra deben valorarse con reserva debido a las impurezas detectadas en el patrón que no constaban en el certificado del mismo.

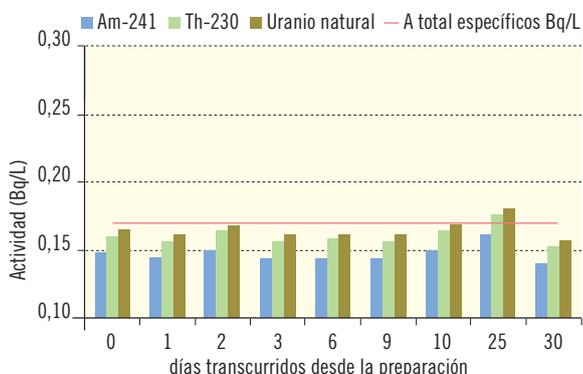
5.4. Aplicación del método a muestras de agua naturales

Con el objetivo de validar los distintos métodos de determinación del índice de actividad alfa total, los tres laboratorios implicados en este proyecto llevaron a cabo la toma de muestra de ocho aguas naturales con distintas características químicas y radiológicas emplazadas en distintos puntos de España. En la tabla del anexo 10.2 se indican de forma aproximada algunos parámetros químicos y radiológicos previsible en estas aguas en el momento del muestreo.

Según los resultados de actividad previstos y presentados en el anexo 10.2, dos de las muestras presentaban una actividad alfa total inferior al valor paramétrico de 0,1 Bq/L, tres muestras con una actividad alfa total comprendida entre 0,1 y 0,3 Bq/L (rango de actividades utilizado en la optimización del método con agua sintética) y tres muestras con una actividad alfa total superior a 1 Bq/L.

Para determinar el valor real del índice alfa total en las aguas naturales seleccionadas, se realizó la caracterización radiológica mediante la determinación de los isótopos naturales emisores alfa más habituales en las mismas: ^{nat}U (²³⁴U, ²³⁵U y ²³⁸U), radio total (²²⁶Ra y ²²⁴Ra), ²³²Th y ²¹⁰Po. Las actividades específicas se han determinado mediante espectrometría alfa, por triplicado, realizándose las réplicas entre varios de los laboratorios implicados en este proyecto. Los valores de actividad de los radionucleidos determinados se

Figura 5.29. Evolución temporal de la actividad alfa total de la muestra SUP-A referida al ^{241}Am , $^{\text{nat}}\text{U}$ y ^{230}Th .



presentan en el anexo 10.3. Como valor real del índice alfa total se ha considerado la suma de las actividades específicas de cada uno de los radionucleidos cuantificados. Además cada laboratorio ha determinado el valor del índice alfa total con el método optimizado en su laboratorio.

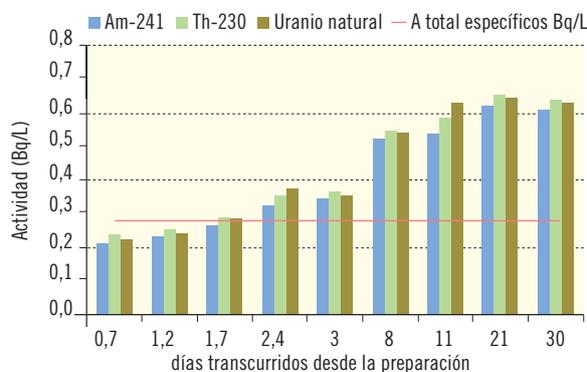
5.4.1. Evolución del índice de actividad alfa total en muestras naturales

Para estudiar la influencia del tiempo transcurrido entre la preparación y la medida en el índice alfa total en las muestras naturales, se han realizado medidas transcurridos diferentes tiempos desde la preparación. Como mínimo se han realizado ocho medidas, en tiempos después de la preparación de entre 0 y 30 días y tiempos de medida entre 900 y 1.400 min. De cada muestra se prepararon 4 réplicas.

A modo de ejemplo en las siguientes figuras (figura 5.29 y 5.30) se presenta la evolución temporal de la actividad alfa total para una muestra natural que principalmente contiene uranio (SUP-A) y para una que principalmente contiene radio (POT-D), referidas a los diferentes patrones de calibración (^{241}Am , ^{230}Th y $^{\text{nat}}\text{U}$), en función del tiempo transcurrido entre la preparación y la medida.

Tal como se puede comprobar en las figuras, la evolución temporal de la actividad alfa total en estas aguas naturales presenta el mismo comportamiento que en

Figura 5.30. Evolución temporal de la actividad alfa total de la muestra POT-D referida al ^{241}Am , $^{\text{nat}}\text{U}$ y ^{230}Th .



las aguas sintéticas. En el agua que contiene ^{226}Ra , la actividad alfa total aumenta con el tiempo, sin embargo en la que contiene uranio, su actividad se mantiene constante.

Para cuantificar esta variabilidad y a título de ejemplo, en la tabla 5.33 se presenta la actividad promedio y la desviación estándar de todas las medidas realizadas en ambos tipos de detectores a partir de la preparación (0 días hasta 30 días) en una de las réplicas de cada una de las muestras naturales estudiadas, referidas al patrón de calibración ^{230}Th .

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla 5.33, cabe destacar que en las aguas que contienen ^{226}Ra en una proporción superior al 10 % (SUBT-A, POT-A y POT-D), la desviación estándar obtenida ha sido superior a la incertidumbre asociada a la medida. Lo contrario ocurre para el resto de las aguas, en que la desviación estándar (σ) es muy inferior a la incertidumbre asociada al índice de actividad alfa total. Por otro lado, los resultados obtenidos con ambos tipos de detectores son semejantes.

De la misma manera que para las muestras sintéticas (ver apartado 5.3.2.2), a partir de las actividades obtenidas durante los diferentes días desde la preparación, se ha calculado la relación (ratio) entre el índice de actividad alfa total obtenida a los 10 días y a los 2 días y se ha estimado la contribución del ^{226}Ra aplicando las curvas obtenidas con las muestras sintéticas.

Tabla 5.33. Índice de actividad alfa total promedio y parámetros estadísticos de todas las medidas realizadas en las muestras naturales, referidas al ^{230}Th para los dos tipos de detectores estudiados.

Muestra	Índice de actividad Alfa total e incertidumbre promedio (*)	Parámetros estadísticos	Medida en ZnS	Medida en Proporcional
SUBT-A	ZnS: $2,585 \pm 0,230$ (9) AB: $2,473 \pm 0,299$ (14)	MIN	2,020	1,765
		MAX	3,079	2,945
		σ	0,373	0,362
POT-A	ZnS: $2,105 \pm 0,148$ (17) AB: $2,022 \pm 0,222$ (22)	MIN	1,249	1,050
		MAX	2,638	2,507
		σ	0,439	0,416
SUP-A	ZnS: $0,160 \pm 0,016$ (9) AB: $0,133 \pm 0,017$ (14)	MIN	0,151	0,126
		MAX	0,175	0,147
		σ	0,007	0,006
POT-B	ZnS: $0,008 \pm 0,002$ (8) AB: $0,005 \pm 0,002$ (15)	MIN	0,006	0,002
		MAX	0,018	0,014
		σ	0,004	0,003
POT-C	ZnS: $0,053 \pm 0,006$ (8) AB: $0,055 \pm 0,008$ (15)	MIN	0,044	0,052
		MAX	0,071	0,061
		σ	0,009	0,003
POT-D	ZnS: $0,440 \pm 0,035$ (9) AB: $0,565 \pm 0,064$ (20) σ	MIN	0,229	0,224
		MAX	0,662	0,456
		σ	0,177	0,208
SUP-B	ZnS: $0,099 \pm 0,011$ (10) AB: $0,067 \pm 0,014$ (33)	MIN	0,092	0,049
		MAX	0,108	0,081
		σ	0,005	0,007
SUBT-B	ZnS: $4,826 \pm 0,346$ (9) AB: $5,489 \pm 0,543$ (33)	MIN	4,649	5,157
		MAX	5,013	5,750
		σ	0,130	0,174

(*) número de medidas realizadas

σ : desviación estándar

En la tabla 5.34 se presenta la ratio alfa total 10d/2d, el radio total real de la muestra (en porcentaje) y el valor de ^{226}Ra calculado (en porcentaje) considerando las curvas presentadas en el apartado 5.3.2.2, para ambos tipos de detectores. Se observa que, para porcentajes de ^{226}Ra superiores al 10%, los contenidos de ^{226}Ra calculados son similares a los porcentajes correspondientes a la cantidad real de ^{226}Ra presente en las muestras. **Por consiguiente, el recuento de una muestra en dos momentos distintos después de la preparación permite conocer la presencia de ^{226}Ra y estimar su contribución a la actividad alfa total.**

5.4.2. Resultados del índice alfa total en muestras naturales

Como parte de la optimización del método de coprecipitación y con el objetivo de confirmar el patrón más idóneo para la calibración, se valoró la exactitud y el sesgo obtenidos en las ocho aguas naturales seleccionadas. En la tabla (5.35) se presentan los valores de exactitud obtenidos en función del tipo de detector utilizado (detector proporcional o de centelleo sólido ZnS) y del patrón de calibración (^{241}Am , ^{230}Th y ^{238}U) para medidas realizadas dos días después de la

Tabla 5.34. Valores de actividad de ²²⁶Ra reales y calculados para las muestras de agua naturales estudiadas.

Muestra	Detector	Ratio alfa 10d/2d	²²⁶ Ra real (%)	²²⁶ Ra (%) calculado
SUBT-A	AB	1,28	21,7	21,9
	ZnS	1,31		30,7
POT-A	AB	1,58	40,1	57,7
	ZnS	1,39		41,1
SUP-A	AB	1,03	2,5	-1,1
	ZnS	1,05		1,1
POT-B	AB	< AMD	4,8	—
	ZnS	0,99		-8,2
POT-C	AB	1,08	6,7	3,2
	ZnS	1,05		1,1
POT-D	AB	1,66	76,7	70,3
	ZnS	1,64		75,0
SUP-B	AB	1,13	2,7	7,6
	ZnS	1,10		6,5
SUB-B	AB	1,06	2,1	1,4
	ZnS	1,07		3,3

preparación. Se han utilizado las expresiones indicadas en el apartado 5.3.3.1.

No se observan diferencias significativas en la exactitud obtenida en función del tipo de detector utilizado.

En la figura 5.31 se representa el sesgo (promedio de los valores obtenidos en los dos tipos de detectores) para las muestras naturales en función del patrón utilizado para el cálculo de la eficiencia de calibración.

Considerando las aguas naturales estudiadas, los resultados del sesgo cuando se utiliza ²³⁰Th como patrón de calibración, se desvían del valor real entre un +16 y -23 %.

En las aguas con contribuciones de ²²⁶Ra superiores al 25 % (SUBT-A, POT-A y POT-D) se sobrestima el valor real (con patrón de ²³⁰Th) pero siempre con valores inferiores al 20 %.

Para el resto de las aguas naturales (con proporciones de ^{nat}U superiores al 90% y valores de actividad muy diferentes) en todos los casos se subestima el valor real, siendo el sesgo obtenido superior cuando se utiliza patrón de ²⁴¹Am (hasta un 33 %).

Los resultados obtenidos en las muestras de aguas naturales que contienen ²²⁶Ra indican que el comportamiento del ²²⁶Ra no es el mismo que se obtenía en las aguas sintéticas (ver apartado 5.3.3.2). En el caso de las muestras sintéticas con ²²⁶Ra la estimación del índice alfa total estaba muy sobrevalorada. Estos resultados confirman la reserva con que deben tomarse los resultados obtenidos en las aguas sintéticas con ²²⁶Ra debido a las impurezas del patrón de ²²⁶Ra.

En las figuras siguientes (5.32 y 5.33) se presentan los valores del índice alfa total obtenidos (medidos con

Figura 5.31. Sesgo (%) del método de coprecipitación para las aguas naturales analizadas en función del patrón de calibración.

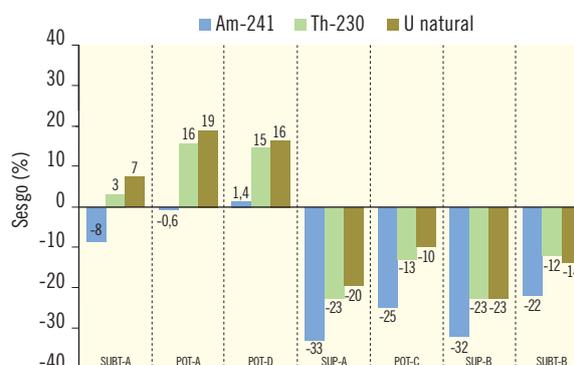


Tabla 5.35. Valores de exactitud obtenidos en función del tipo de detector y del patrón de calibración utilizado. Contribución de los emisores alfa presentes, calculada como suma de los emisores alfa cuantificados en las muestras.

Muestra	Contribución de los emisores alfa (%)	Exactitud (^{241}Am)	Exactitud (^{230}Th)	Exactitud ($^{\text{nat}}\text{U}$)
SUBT-A	Utot: 73,6 Ratot: 25,7 ^{210}Po : 0,6	ZnS: $95,1 \pm 12,5$ AB: $87,9 \pm 11,4$	ZnS: $105,2 \pm 12,6$ AB: $100,8 \pm 14,4$	ZnS: $105,9 \pm 13,3$ AB: $109,1 \pm 15,2$
POT-A	Utot: 55,8 Ratot: 42,9 ^{210}Po : 1,3	ZnS: $109,8 \pm 16,3$ AB: $88,9 \pm 13,8$	ZnS: $123,1 \pm 17,7$ AB: $108,4 \pm 18,0$	ZnS: $125,4 \pm 18,0$ AB: $112,0 \pm 16,8$
SUP-A	Utot: 95,8 Ratot: 3,5 ^{210}Po : 0,7	ZnS: $72,8 \pm 14,9$ AB: $60,8 \pm 13,5$	ZnS: $80,5 \pm 16,3$ AB: $73,9 \pm 15,8$	ZnS: $82,5 \pm 16,7$ AB: $78,3 \pm 17,0$
POT-B	Utot: 91,4 Ratot: 6,9 ^{210}Po : 1,6	ZnS: (*) AB: (*)	ZnS: (*) AB: (*)	ZnS: (*) AB: (*)
POT-C	Utot: 93,3 Ratot: 6,7 ^{210}Po : n.d	ZnS: $69,2 \pm 19,3$ AB: $80,4 \pm 22,5$	ZnS: $75,8 \pm 21,2$ AB: $98,1 \pm 28,2$	ZnS: $77,9 \pm 22,1$ AB: $102,0 \pm 29,6$
POT-D	Utot: 9,9 Ratot: 90,0 ^{210}Po : 0,2	ZnS: $98,5 \pm 15,6$ AB: $104,3 \pm 16,6$	ZnS: $107,5 \pm 17,3$ AB: $121,7 \pm 20,9$	ZnS: $108,7 \pm 17,2$ AB: $124,0 \pm 21,5$
SUP-B	Utot: 98,9 Ratot: n.d ^{210}Po : 1,1	ZnS: $73,7 \pm 26,1$ AB: $62,2 \pm 26,9$	ZnS: $76,8 \pm 27,1$ AB: $77,5 \pm 34,8$	ZnS: $76,2 \pm 27,0$ AB: $78,1 \pm 35,2$
SUBT-B	Utot: 96,1 Ratot: 2,4 ^{210}Po : 1,4	ZnS: $88,2 \pm 10,4$ AB: $67,7 \pm 7,9$	ZnS: $98,1 \pm 11,1$ AB: $77,4 \pm 9,7$	ZnS: $95,8 \pm 10,8$ AB: $76,8 \pm 10,6$

(*) No considerado debido a que los valores de índice de actividad alfa total son inferiores a la AMD.

n.d = no detectable

Figura 5.32. Índice de actividad alfa total por coprecipitación y medida en ZnS, referido al ^{230}Th .

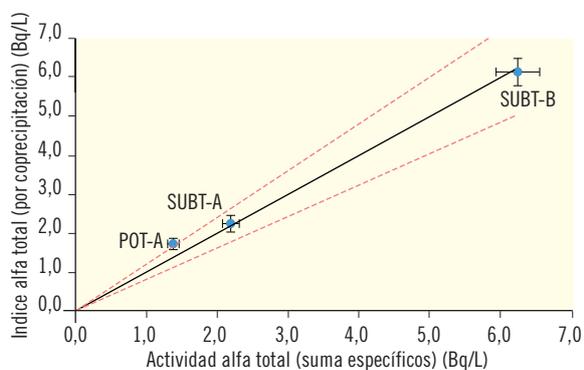


Figura 5.33. Índice de actividad alfa total por coprecipitación y medida en contador proporcional, referido al ^{230}Th .

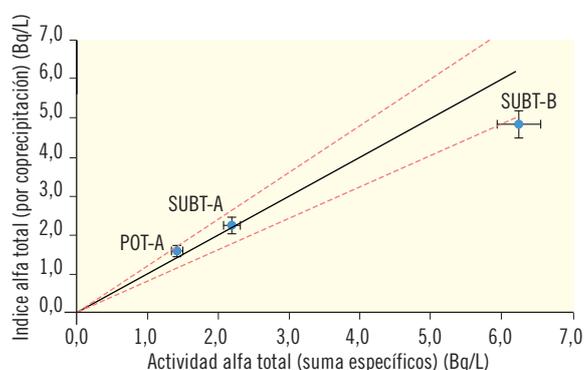
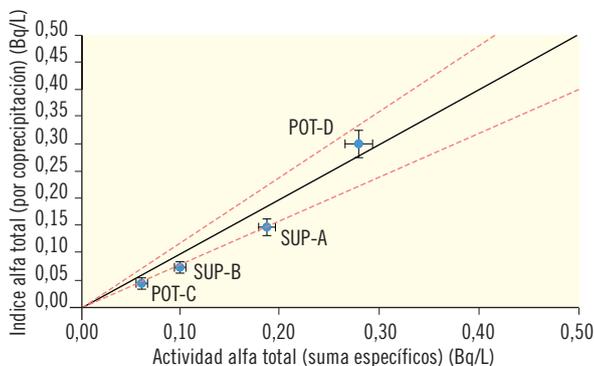
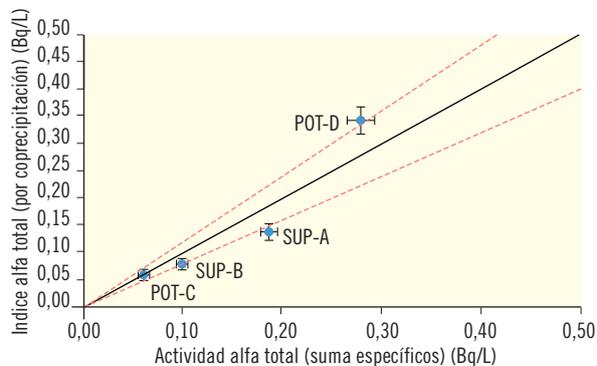


Figura 5.34. Índice de actividad alfa total inferiores a 0,5 Bq/L por coprecipitación y medida en ZnS, referido al ^{230}Th .



ZnS y contador proporcional) frente al índice alfa total calculado como suma de los emisores alfa cuantificados en las muestras. La recta representa el valor teórico al cual se deberían ajustar los valores experimentales obtenidos en las aguas naturales mediante la metodología de coprecipitación. Las rectas discontinuas en color rojo corresponden a una incertidumbre del 20 % asociada a los emisores alfa determinados mediante espectrometría alfa. Los valores de actividad están referidos al patrón de ^{230}Th y corresponden a la medida realizada a los dos días después de la preparación. La muestra "POT-B" no se representa ya que el valor de actividad es inferior a la AMD.

Figura 5.35. Índice de actividad alfa total inferiores a 0,5 Bq/L por coprecipitación y medida en contador proporcional, referido al ^{230}Th .



En las figuras 5.34 y 5.35, se presentan las muestras de agua de las gráficas anteriores aumentando la zona con valores de actividad alfa bajos (inferiores a 0,5 Bq/L).

De acuerdo con los resultados que se presentan en las figuras, las desviaciones entre el índice de actividad alfa total y el valor real en todos los casos son próximas al 20%, que es el intervalo de error asociado a la determinación específica de los emisores alfa mediante espectrometría alfa.

MÉTODO DE CONCENTRACIÓN
Y MEDIDA POR CENTELLEO LÍQUIDO



6

6.1. Estudio de la calibración del equipo de medida

6.1.1. Consideraciones previas

Las partículas alfa interactúan con el cóctel de centelleo produciendo procesos sin emisión de fotones, lo que las hace tener una eficiencia de emisión de luz muy inferior a la de las partículas beta a pesar de que tienen una energía de emisión muy superior a éstas. Esta diferencia en la capacidad de centelleo se traduce en un desplazamiento del espectro alfa sobre el beta, siendo ambas señales recogidas en regiones coincidentes del multicanal. En general, la región donde se registran las emisiones alfa de menor energía (4-5 MeV) se solapa con las emisiones beta de mayor energía (1-2 MeV). Este hecho hace que la energía de los emisores empleados para la calibración sea un aspecto importante en la puesta a punto de los métodos para este tipo de determinaciones en los que se quiere cuantificar el contenido global de estos emisores.

La calibración de los equipos de centelleo para la medida de actividad alfa total por centelleo líquido se realiza a partir del estudio de interferencias, buscando minimizar la interferencia total, definida como la suma de interferencias alfa y beta, ya que en esta técnica se determinan ambos índices simultáneamente. La interferencia alfa (t_a) se define como el porcentaje de emisiones de un emisor alfa puro que el contador clasifica como beta. Asimismo, se define la interferencia beta (t_b) como el porcentaje de cuentas de un emisor beta puro que el contador clasifica como alfa. Matemáticamente se expresa:

$$t_a = \frac{cpm_{\alpha-\beta}}{cpm_{\alpha-\alpha} + cpm_{\alpha-\beta}} \quad t_b = \frac{cpm_{\beta-\alpha}}{cpm_{\beta-\alpha} + cpm_{\beta-\beta}}$$

donde,

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

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

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

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

El trabajo correspondiente al método de concentración con medida por centelleo líquido se ha realizado empleando el detector de centelleo de bajo fondo Wallac 1220 Quantulus, equipado con un dispositivo discriminador de impulsos / basado en la forma de los impulsos (*pulse shape analyzer*, PSA). El equipo cuenta también con una fuente de ^{152}Eu que permite la medida del parámetro externo de *quenching* (SQP[E]).

Las medidas se realizaron empleando viales de polietileno de 20 ml y el cóctel de centelleo Ultima Gold AB (Perkin Elmer), específicamente optimizado para la determinación simultánea de partículas alfa y beta, en una proporción 8:12 (muestra:cóctel). La optimización de la proporción muestra:cóctel se hizo estableciendo aquella que permitiera alojar el volumen máximo de muestra sin que se produjera separación de fases.

La ventana beta de contaje se estableció excluyendo del total de canales del multicanal la región en la que se detecta el ^3H . En cuanto a la ventana alfa, se definió una ventana de contaje que permitiera la detección de todas las partículas entre 4 y 8 MeV, lo que incluye todos los emisores naturales así como la mayoría de los artificiales. En base a estas consideraciones las ventanas establecidas en el contador fueron:

Canales alfa: 550-800 Canales beta: 250-1.024

Para la realización de los estudios que incluye el presente informe, en el caso de viales de patrón, los viales se prepararon reproduciendo las condiciones de acidez de los viales de medida sobre agua doblemente desionizada, a la que se añadieron los diferentes patrones em-

pleados. La actividad de patrón añadida ha sido de aproximadamente 10 Bq por vial y el tiempo de medida para los viales con patrón ha sido de 100 minutos, tras esperar un mínimo de 2 horas en el interior del detector.

En cuanto al procedimiento de análisis a aplicar, se partió del método establecido hasta el momento en el Laboratorio de Radiología Ambiental-UB (LRA-UB) para el análisis de la actividad alfa y beta total en muestras de agua superficial o de consumo: se toman 100 ml de muestra que se acidifica con ácido nítrico hasta $\text{pH } 2,5 \pm 0,5$. La muestra se concentra sobre una placa calefactora con agitación hasta un volumen de 10 ml, se toman 8 ml del concentrado y se mezclan con 12 ml del cóctel de centelleo y se realiza la medida durante 400 minutos, tras esperar un mínimo de 2 horas en el interior del detector. En estas condiciones, la solución de medida que se mezcla con el cóctel de centelleo tiene un $\text{pH } 1,5 \pm 0,5$. Este ajuste del medio permite trabajar en unas condiciones de *quenching* constantes y fijar los parámetros de eficiencia, de modo que no se emplea curva de *quenching* en la cuantificación. En las condiciones descritas, las muestras presentan valores de $\text{SQP}[E]$ en el rango 809 ± 6 .

Tanto en la preparación de patrones como en el análisis de muestras, todas las operaciones de los análisis fueron controladas por pesada. Asimismo, todos los análisis se realizaron por triplicado, correspondiendo los resultados mostrados en este informe al valor promedio. Cuando esta condición no se ha cumplido se indica el motivo en el informe.

6.1.2. Estudio de las interferencias y del parámetro discriminador de impulsos (PSA) para diferentes patrones de calibración

Tal como se ha indicado en las consideraciones previas, la calibración se basa en la optimización del parámetro instrumental PSA. El valor de PSA óptimo es aquel que contempla una interferencia total (interferencia alfa + interferencia beta) mínima. Ambos parámetros, interferencia y PSA pueden verse afectados por los emisores alfa o beta que se utilicen como patrones de calibrado.

De acuerdo con lo establecido en el proyecto, se llevó a cabo el estudio de la calibración con los siguientes emi-

sores alfa: ^{241}Am , ^{226}Ra , $^{\text{nat}}\text{U}$, ^{236}U y ^{230}Th . Y con los emisores beta: ^{137}Cs , ^{40}K e ^{90}Y , obtenido a partir de la separación radioquímica de un patrón de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Las energías de los emisores empleados en el estudio se presentan en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Emisores alfa y beta empleados en el estudio de calibración.

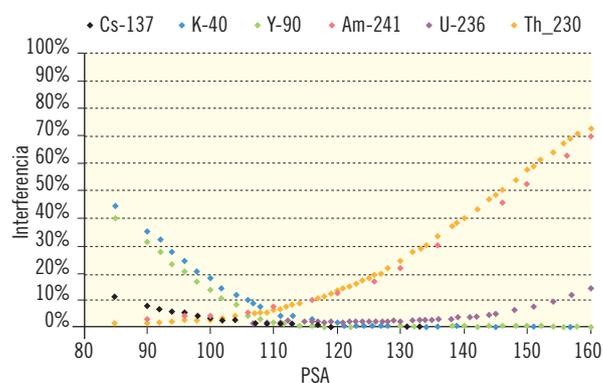
Emisores alfa		Emisores beta	
Emisor	E_{α} (MeV)	Emisor	$E_{\beta\text{máx}}$ (MeV)
^{238}U (natural)	4,196	^{137}Cs	0,512
^{236}U	4,494	^{90}Sr	0,546
^{230}Th	4,687	^{40}K	1,312
^{226}Ra	4,784	^{90}Y	2,284
^{241}Am	5,485		

Los resultados obtenidos mostraron que el $^{\text{nat}}\text{U}$ y el ^{226}Ra no permiten realizar curvas de optimización del PSA, por lo que los resultados obtenidos se presentan a parte del resto de emisores (apartado 6.2.2.2).

6.1.2.1. Calibración con ^{236}U , ^{241}Am , ^{230}Th , ^{137}Cs , ^{40}K e ^{90}Y

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.1, donde se representan los porcentajes de interferencia

Figura 6.1. Valores de interferencia medidos en función del valor de PSA para los diversos emisores estudiados.



alfa o beta, según el emisor, obtenidos en función del parámetro PSA. Los valores de desviación estándar para todos los puntos fueron inferiores al 0,5 %, por lo que no se representan en el gráfico. De estos resultados obtenidos se puede concluir:

- Respecto a los emisores alfa:

La forma de las curvas obtenidas para los diferentes emisores alfa estudiados es similar, pero se encuentran desplazadas en el eje de abscisas según sus energías de emisión. Los valores de interferencia alfa en la medida de ^{236}U se mantienen por debajo del 5 % en la región de PSA inferior a 108. La curva de interferencia para el ^{230}Th es muy similar a la de ^{236}U . En el caso del ^{241}Am , en cambio, los valores de interferencia alfa no superan el 5 % hasta valores de PSA superiores a 145. Se observa que la interferencia a un valor de PSA depende de la energía del emisor y que la calibración con un emisor de baja energía como el ^{236}U o el ^{230}Th proporcionará resultados adecuados al medir emisores de energía elevada, tales como el ^{241}Am , sin que sea necesario realizar una calibración distinta. Dada la baja solubilidad del torio, y por lo tanto la dificultad de que se encuentre en el medio acuático, **se escogió la calibración con ^{236}U , que será válida para la medida de otros emisores que presenten energías de emisión superiores.**

La eficiencia de detección en todos los casos fue del 95-100 %. Esta variabilidad en la eficiencia se debe a la interferencia. En las zonas de mínima interferencia la eficiencia es del 100 % y a medida que ésta aumenta la eficiencia disminuye.

- Respecto a los emisores beta:

La calibración con los tres emisores considerados proporciona resultados bastante similares en las condiciones establecidas. Los valores de interferencia son mayores a medida que aumenta la energía de los emisores estudiados, pero los valores de interferencia se mantienen inferiores al 10 % para todos los radionucleidos con valores de PSA superiores a 106.

Para todos los emisores se obtienen valores de eficiencia de detección en la región de menor interferencia de entre el 84-89 %. En el caso del ^{90}Y , sin embargo, una parte importante de la señal se recoge en el espectro alfa, y si se atiende solo al espectro beta, la eficiencia resulta del 70-75 %. Dadas estas diferencias en la respuesta según la región del espectro en la que nos hallemos, **parece adecuado trabajar con ^{90}Sr en equilibrio secular con ^{90}Y , ya que proporcionará emisiones de alta y baja energía simultáneamente.**

De acuerdo con los resultados obtenidos, se estableció el valor de PSA 110 como valor óptimo para seguir el estudio.

6.1.2.2. Calibración con $^{\text{nat}}\text{U}$ y ^{226}Ra

El estudio anterior se completó realizando dos calibraciones adicionales empleando $^{\text{nat}}\text{U}$ y ^{226}Ra , por ser emisores alfa de origen natural y por tanto los que cabe esperar encontrar en las aguas naturales. El estudio no proporcionó resultados satisfactorios ya que el hecho de no tratarse de emisores alfa puros impide usarlos como patrón de calibración porque en la medida contribuyen emisiones de ambos tipos, lo que altera las curvas que se obtienen.

En la figura 6.2 se muestran los espectros correspondientes a los patrones de ^{236}U (6.2 a) y $^{\text{nat}}\text{U}$ (6.2 b) obtenidos trabajando a un valor de PSA 110. Los espectros permiten observar que aplicar las condiciones óptimas obtenidas con ^{236}U para la medida de emisores con energías ligeramente inferiores, como el ^{238}U , no supone un incremento de la interferencia en esa zona.

Tanto los viales de $^{\text{nat}}\text{U}$ como de ^{226}Ra se midieron posteriormente para evaluar si había variación de la señal con el tiempo. En el caso del $^{\text{nat}}\text{U}$ no se observó variación en el recuento ni en la forma de los espectros. En el caso del ^{226}Ra se observó un aumento del recuento y una variación en la forma de los espectros. Para estudiar detalladamente este comportamiento se tomó una alícuota de patrón que se diluyó en agua y se concentró a sequedad para eliminar el ^{222}Rn y todos sus descendientes de vida corta. El residuo se volvió a disolver en agua acidulada a pH 1,5 y se preparó el vial de medida. Se realizaron medidas a lo largo de varios días para es-

Figura 6.2. Espectros alfa y beta observados al medir ^{238}U (a) y ^{235}U (b).

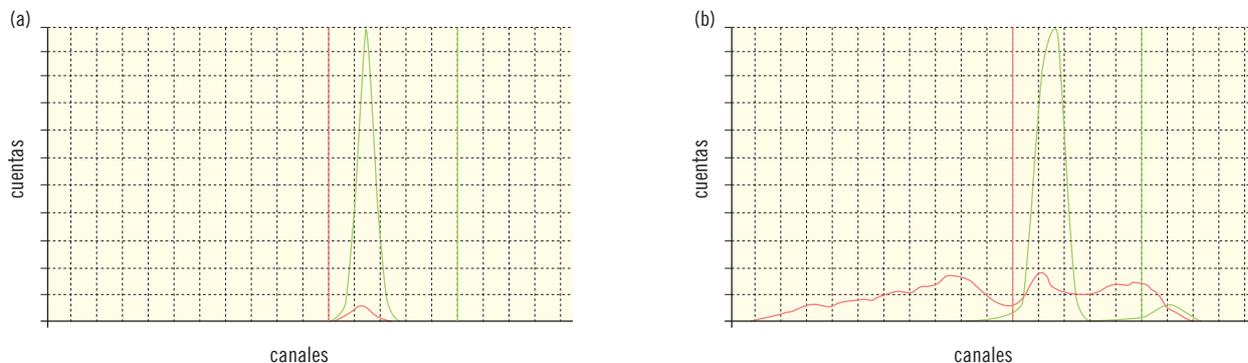
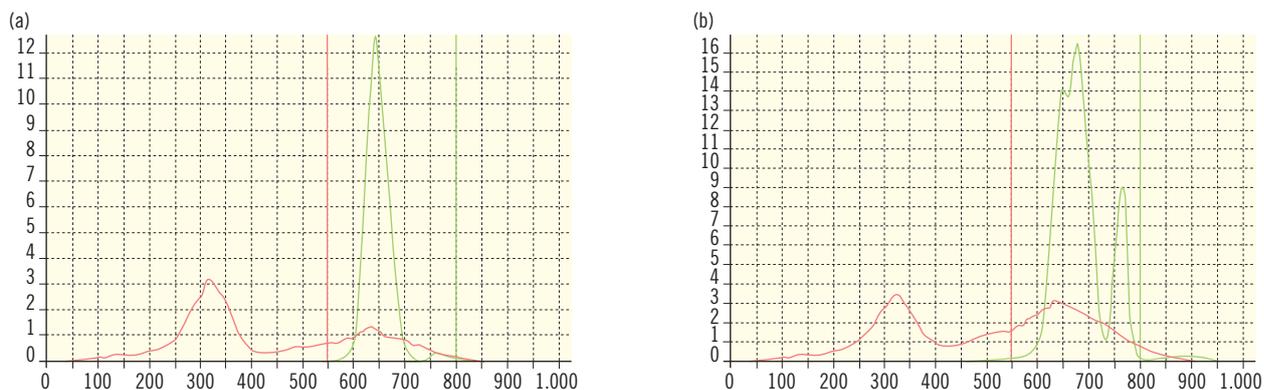


Figura 6.3. Espectros alfa y beta observados al medir ^{226}Ra dos horas después de la preparación (a) y al cabo de 7 días (b).

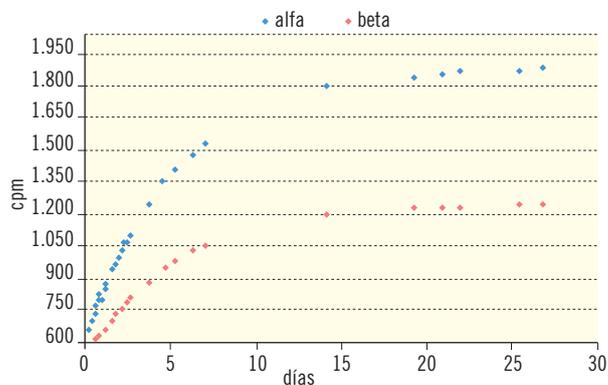


tudiar la variación de la actividad detectada. En este caso no se hicieron replicados.

La figura 6.3 muestra los espectros alfa y beta correspondientes al patrón de ^{226}Ra a dos tiempos de medida: dos horas después de la preparación del vial, y al cabo de siete días de la preparación del vial. A pesar del aumento del recuento y de la variación de los espectros, la discriminación entre señales alfa y beta es correcta en ambos casos.

En la figura 6.4 se muestra la evolución de la señal para la medida del patrón de ^{226}Ra a lo largo del tiempo. Se observa el incremento del valor de cpm con el tiempo, tanto en el espectro alfa total como en el espectro beta

Figura 6.4. Variación de la actividad alfa total y beta total con el tiempo transcurrido entre la preparación del vial y la medida para un patrón de ^{226}Ra .



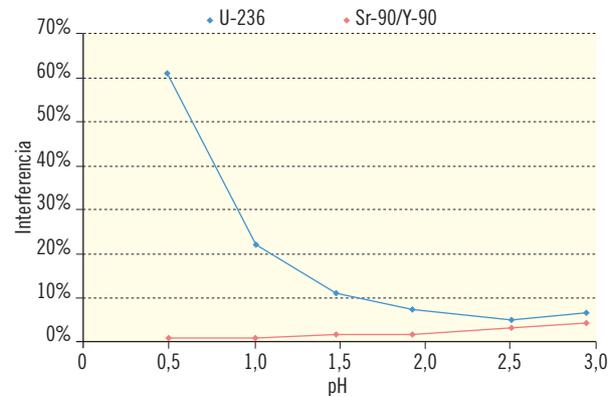
total. Pasados 20 días se alcanza un equilibrio y los valores de cpm se estabilizan. Este valor supera en un 300 % los valores iniciales. Este incremento se debe a los descendientes del ^{226}Ra . **Así pues, en el caso de que la muestra contenga ^{226}Ra , el tiempo transcurrido entre la preparación del vial y su medida es determinante, con variaciones en el recuento que superan el 100 %.**

6.1.3. Efecto del medio ácido empleado en el tratamiento de muestra

Tal como se ha descrito, el procedimiento establecido en el LRA-UB para el análisis alfa y beta total consiste en una acidificación con ácido nítrico a pH 2,5 de la muestra y una concentración de 100 a 10 ml. El medio ácido favorece que en el proceso de concentración los cationes de la muestra permanezcan en solución. El ácido nítrico es el agente habitualmente empleado por la solubilidad de los nitratos que se forman. Sin embargo, este ácido es oxidante y había demostrado reaccionar con el cóctel de centelleo a concentraciones elevadas. La concentración empleada en este estudio no mostró alteración alguna en los viales preparados y proporcionaron los mismos espectros durante 30 días. A pesar de ello, dada esta naturaleza oxidante del ácido nítrico, se ha estudiado el efecto de variar su concentración y también el de emplear un ácido no oxidante como el ácido clorhídrico.

En primer lugar se estudió el efecto que tienen sobre la interferencia variaciones pequeñas de pH alrededor de la zona de trabajo (intervalo de pH entre 0,5 y 3) trabajando al PSA optimizado de 110. Para ello se acidificó agua doblemente desionizada y hervida ajustando el pH a los diferentes valores a estudiar y se prepararon viales de patrón alfa, patrón beta y blanco. Se empleó ^{236}U como emisor alfa y $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ como emisor beta. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.5, donde se representan los valores de interferencia frente al pH de la solución acuosa. Los resultados obtenidos muestran que la disminución del pH con el incremento en la concentración de ácido nítrico produce un aumento significativo de la interferencia alfa. Dicho efecto tiene importancia a partir de valores de $\text{pH} \leq 1,5$, zona en la que pequeñas variaciones del pH aumentan drásticamente el valor de interferencia. Este efecto, sin embargo, no se refleja en el parámetro SQP[E] ni en el

Figura 6.5. Interferencia alfa y beta en función del pH de trabajo, en medio nítrico.



espectro de la fuente externa, que es igual para blancos y patrones. Tan sólo en el vial a pH 0,5, que muestra una interferencia alfa del 60 %, se observa un desplazamiento del espectro hacia la zona de baja energía, lo que demuestra un efecto de *quenching* debido al medio ácido.

El efecto observado para la interferencia alfa no se observa, sin embargo, en la interferencia beta, que mantiene unos valores inferiores al 5 % a lo largo de todo el rango de pH.

Los resultados de las medidas de blancos se presentan en la figura 6.6. El efecto del pH sobre la discriminación de impulsos también se refleja en el total de cuentas en la ventana alfa, que se incrementa de 0,109 cpm ($\text{pH} = 0,5$) a 0,385 cpm ($\text{pH} = 3$). En el caso de la ventana beta, el efecto es el contrario y el recuento de blancos disminuye al aumentar el pH, aunque no de forma tan significativa como en el caso del alfa. Esto se debe a que el total de cuentas es muy superior en el caso de la ventana beta (~6 cpm) que en el alfa (~0,25 cpm), por lo que la variación del número de cuentas resulta más significativa en este caso.

A partir de estos resultados, se puede observar que en la zona alrededor del valor de trabajo establecido, pH 1,5, pequeñas variaciones en el ajuste inicial del pH podrían dar lugar a variaciones significativas en la interferencia experimental. Para evaluar cómo afecta este hecho, se repitieron las curvas de calibración del ^{236}U

Figura 6.6. Valores de blanco en la ventana alfa (a) y beta (b) en función del pH de trabajo, en medio nítrico.

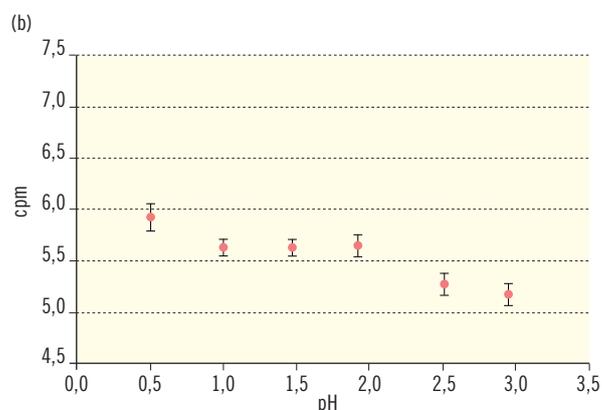
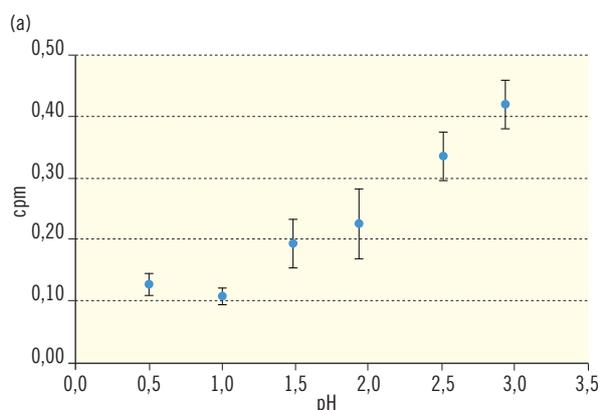


Figura 6.7. Variación de la interferencia alfa en función del medio ácido empleado y el valor de PSA.

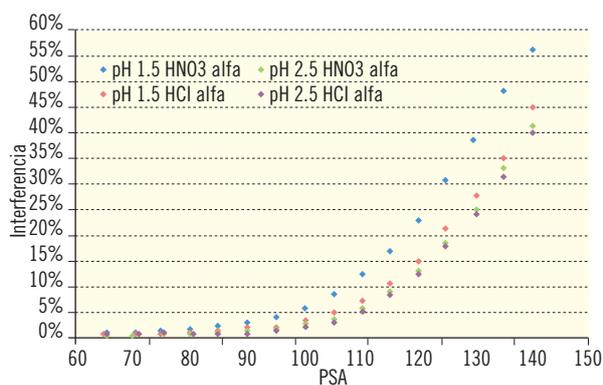
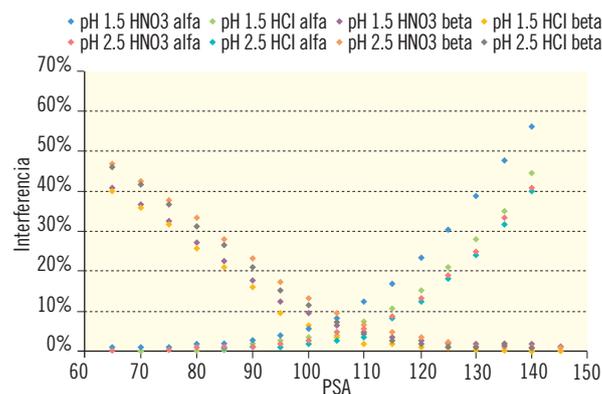


Figura 6.8. Variación de las interferencias alfa y beta en función del medio ácido y el valor de PSA.



empleando ácido nítrico a pH 1,5 y 2,5 y ácido clorhídrico a pH 1,5 y 2,5, para determinar si el efecto observado está relacionado con el pH o con la capacidad oxidante del ácido. Los resultados que se obtuvieron se muestran en la figura 6.7.

La figura 6.7 muestra que las diferentes curvas tienen el mismo aspecto, aunque la correspondiente al ácido nítrico a pH 1,5 se encuentra desplazada en el eje de ordenadas respecto a las otras tres. En el caso de pH 2,5 con nítrico y los dos casos con clorhídrico los valores de interferencia varían de forma similar con el parámetro PSA. Por lo tanto, el uso de una concentración de nítrico menor o su sustitución por ácido clorhídrico conduce a un valor de interferencia constante.

Para completar estos resultados, se midieron las curvas para los emisores beta. Los resultados se muestran en la figura 6.8. En el caso de la interferencia beta, se observa que las curvas se agrupan de acuerdo a los valores finales de pH, con valores de interferencia en general superiores a pH = 2,5. Sin embargo, las curvas convergen hacia valores de PSA similares en la región del PSA óptimo. Las curvas muestran que el valor de PSA óptimo se mantiene alrededor de 110 en todos los casos, si bien varía el valor de interferencia total según el medio empleado. Los valores de interferencia total son 8,6 % para HCl a pH 1,5, 12,7 % para HNO₃ a pH 2,5 y 16,9 % para HNO₃ a pH 1,5.

6.1.3.1. Evaluación de la interferencia y eficiencia en las condiciones óptimas

A partir de los estudios realizados anteriormente se concluyó que el valor de PSA 110 es un valor óptimo para la medida de la actividad alfa y beta total simultáneamente. En cuanto al medio más adecuado, trabajando con ácido clorhídrico se obtuvieron valores ligeramente inferiores de interferencia, incluso a pH 1,5. Sin embargo, dado que se desconocían los posibles problemas de solubilidad asociados a la presencia de cloruros, se mantuvo la posibilidad de trabajar con nítrico a pH 2,5. En estas condiciones se evaluaron los valores de interferencia alfa y beta así como la eficiencia de medida, tomando como emisor alfa el ²³⁶U y como emisor beta el ⁹⁰Sr/⁹⁰Y. Estos valores de interferencia y eficiencia se presentan en la tabla 6.2 para las dos condiciones de medida.

Tabla 6.2. Valores de interferencia y eficiencia para los dos medios de medida considerados.

	HNO ₃ , pH 2,5	HCl, pH 1,5
Interferencia		
alfa	6,5 %	7,1 %
beta	6,2 %	1,5 %
Eficiencia		
alfa	100 %	100 %
beta	81 %	88 %

Los valores de interferencia resultan adecuados para la medida y suficientemente bajos como para descartar el parámetro de interferencia en la cuantificación posterior de las muestras.

6.1.3.2. Evaluación de la estabilidad de los viales y de la medida

Se controló la variación de peso y de la respuesta observada en los viales preparados para el estudio del efecto del medio ácido pasados tres meses de su preparación. Durante ese tiempo se mantuvieron refrigerados (4°C). El aspecto de los viales no se había alterado ni se observaba separación de fases en ninguno de los medios estudiados.

La variación media de peso para los viales fue de -0,0040 g, por lo que se consideró que los viales preparados eran estables. Los resultados obtenidos, tanto en lo referente a recuentos, como a la forma de los espectros, no presentaron diferencias significativas con los de la primera medida. Asimismo, los valores del parámetro de *quenching* tampoco sufrieron variación. De acuerdo con estas observaciones, se puede considerar que los viales preparados por cualquiera de los dos métodos pueden medirse pasados unos días desde su preparación, ya que dicho estudio se realizó a lo largo de tres meses sin observarse cambios.

6.1.3.3. Evaluación del uso de ácido clorhídrico como alternativa al ácido nítrico

En este punto el estudio se centró en la comparación de los dos ácidos, para el tratamiento de la muestra, para determinar finalmente cuál era el más adecuado para el análisis de la actividad alfa total.

a) Estudio de los niveles de actividad mínima detectable (AMD)

Para la determinación de los niveles de AMD se realizaron, a lo largo de tres semanas, un total de 10 análisis de blanco para cada uno de los ácidos. Para ello se tomaron 100 ml de agua Milli-Q y se acidificaron a pH 2,5 con ácido clorhídrico o a pH 3,5 con ácido nítrico, según el caso. Posteriormente se concentró en placa calefactora con agitación hasta un volumen final de 10 ml.

Los resultados permitieron obtener los valores de límite de detección de acuerdo con la expresión de L.A. Currie (1968):

$$LD = 2,71 + 4,65\sqrt{\mu_B}$$

donde μ_B es el valor de cuentas del blanco en la ventana de recuento establecida.

A partir del valor de LD se calculó el valor de AMD de acuerdo con la expresión siguiente:

$$AMD = \frac{LD}{E \cdot t \cdot 60 \cdot m}$$

Tabla 6.3. Valores de recuento de un blanco y cálculo de AMD a diferentes tiempos de medida.

	t (min)	alfa				beta			
		cpm	σ	LD	AMD(Bq/l)	cpm	σ	LD	AMD(Bq/l)
HCl (pH 1,5)	100	0,184	3,74E-02	2,26E-01	5,26E-02	5,895	3,36E-01	1,16E+00	2,92E-01
	200	0,194	4,32E-02	1,58E-01	3,68E-02	5,906	1,94E-01	8,13E-01	2,05E-01
	300	0,196	4,50E-02	1,28E-01	2,97E-02	5,931	1,30E-01	6,63E-01	1,67E-01
	400	0,190	4,03E-02	1,08E-01	2,51E-02	5,873	1,24E-01	5,70E-01	1,44E-01
	500	0,191	4,25E-02	9,62E-02	2,24E-02	5,866	9,79E-02	5,09E-01	1,28E-01
HNO3(pH 2,5)	100	0,366	6,69E-02	3,08E-01	7,03E-02	5,509	2,62E-01	1,12E+00	3,02E-01
	200	0,374	6,10E-02	2,15E-01	4,89E-02	5,588	1,32E-01	7,91E-01	2,13E-01
	300	0,367	6,84E-02	1,72E-01	3,91E-02	5,546	1,18E-01	6,41E-01	1,73E-01
	400	0,356	7,02E-02	1,46E-01	3,32E-02	5,525	1,19E-01	5,53E-01	1,49E-01
	500	0,346	6,42E-02	1,28E-01	2,91E-02	5,537	1,34E-01	4,95E-01	1,33E-01

donde, E es la eficiencia de detección, t es el tiempo de medida expresado en minutos y m es el factor para referir la actividad a la masa de muestra.

Los viales se midieron en cinco ciclos de 100 minutos para poder estudiar la evolución de la AMD con el tiempo. En la tabla 6.3 se recogen los resultados obtenidos. Dado que el límite de cuantificación se establece a tres AMD, el tiempo de medida que permite garantizar la cuantificación de la concentración de actividad a los niveles que establece el real decreto RD 140/2003 es 400 min. Sin embargo, se observa que a 300 min los valores de AMD son suficientemente bajos para poder hacer determinaciones más rápidas, en caso de ser esto necesario.

Los valores de AMD obtenidos con el ácido nítrico son ligeramente superiores a los obtenidos con clorhídrico, tanto para alfa total como para beta total. Pese a estas diferencias, el criterio del AMD no es suficiente para descartar el medio nítrico frente al clorhídrico.

b) *Estudio de los parámetros de calidad (exactitud y repetibilidad) con diferentes niveles de emisores alfa y beta*

Tal como se ha descrito anteriormente, la medida de índices de actividad se realiza a un valor de PSA optimizado. Sin embargo, a este valor de PSA no se consiguen eliminar completamente las interferencias, sino que éstas se minimizan, alcanzando valores inferiores al 10 %.

Tabla 6.4. Concentraciones alfa total (^{238}U) y beta total ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) de las muestras sintéticas empleadas para el estudio. Concentraciones expresadas en Bq/l.

Muestra	Combinación (alfa+beta)	Alfa	Beta
AB1	AMD+AMD	9,93E-02	7,82E-01
AB2	AMD+10AMD	9,98E-02	2,43E+00
AB3	AMD+100AMD	9,80E-02	2,37E+01
AB4	10AMD+AMD	5,00E-01	7,84E-01
AB5	10AMD+10AMD	4,98E-01	1,94E+00
AB6	100AMD+AMD	3,08E+00	8,03E-01
AB7	100AMD+100AMD	3,00E+00	2,34E+01

Esto implica que la señal correspondiente al alfa total de una muestra real sea la debida a la señal alfa que se detecte en la ventana alfa junto con la parte de señal beta que se clasifique erróneamente como alfa. Dado que esta señal interferente es proporcional al total de la señal beta, el efecto que esta interferencia puede tener sobre el resultado final dependerá de los niveles de concentración alfa y beta total de la muestra. Para evaluar el efecto que este hecho puede tener sobre el análisis, se prepararon siete muestras sintéticas de agua trazadas con ^{238}U (alfa) y $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (beta). Los valores de concentración experimental se muestran en la tabla 6.4 y corresponden a los niveles próximos a la AMD, y niveles uno y dos órdenes de magnitud superiores. Las muestras se prepararon en medio nítrico 5 % para garantizar su estabilidad. Por ello, para reproducir las condiciones del análisis fue

Tabla 6.5. Exactitud y repetibilidad obtenidas en el análisis de muestras sintéticas.

	HNO ₃ pH 2.5				HCl pH 1.5			
	Exactitud		Repetibilidad		Exactitud		Repetibilidad	
	Alfa	Beta	Alfa	Beta	Alfa	Beta	Alfa	Beta
AB1	24,5 %	6,5 %	0,2 %	5,7 %	15,8 %	-4,21 %	15,3 %	1,9 %
AB2	70,4 %	2,6 %	6,9 %	0,4 %	49,0 %	0,5 %	3,7 %	0,8 %
AB3	681,2 %	2,7 %	9,8 %	1,1 %	414,8 %	0,7 %	12,3 %	1,9 %
AB4	5,8 %	1,8 %	2,6 %	4,6 %	-0,3 %	-3,9 %	7,0 %	7,4 %
AB5	11,6 %	1,8 %	2,5 %	4,1 %	0,2 %	3,9 %	1,3 %	3,7 %
AB6	-0,1 %	9,6 %	1,4 %	3,3 %	0,2 %	11,9 %	0,8 %	3,1 %
AB7	26,6 %	3,5 %	2,3 %	3,6 %	13,9 %	2,7 %	1,3 %	0,3 %

necesario concentrarlas a sequedad en placa calefactora con agitación y redissolver el precipitado en 10 ml del medio correspondiente (ácido clorhídrico a pH 1,5 o ácido nítrico a pH 2,5, respectivamente).

Las muestras se analizaron siguiendo los procedimientos con ácido nítrico y clorhídrico, realizándose tres replicados. Los parámetros evaluados fueron la exactitud, como error relativo, y la repetibilidad, como desviación estándar relativa, para cada muestra y medio estudiado. Los resultados se presentan en la tabla 6.5.

Como se desprende de los resultados, **los valores de exactitud en la determinación de emisores beta no ven significativamente afectados por la interferencia alfa, obteniéndose valores de error que no superan el 12 % en ningún caso, y los valores de repetibilidad que son inferiores al 8 %, resultando ambos adecuados para este tipo de ensayos.**

En cuanto a la determinación de **la exactitud para el alfa total, los resultados muestran que la concentración creciente de emisores beta a un mismo nivel de concentración de emisores alfa hace aumentar el error.** Este efecto es especialmente acusado cuando los emisores alfa se hallan en una concentración cercana a la AMD (AB1-AB3), llegando a obtenerse valores de error muy superiores al 100 % para los niveles máximos de emisores beta (AB3). El efecto de la concentración de emisores beta sobre el valor de alfa total se mantiene a todos los niveles de concentración estudiados, aunque cuando el nivel alfa es 10 y 100 veces superior al AMD (AB4-B7) los valores de error se mantienen por debajo del 27 %.

Estos valores de error resultan adecuados para este tipo de determinaciones. Es destacable el caso de las muestras AB6 y AB7, donde a un nivel de concentración alfa total del orden de 100 AMD, se pasa de un valor de error 0,1 % a un 27 % por el incremento en dos órdenes de magnitud de la concentración de emisores beta.

Los resultados de repetibilidad para la determinación del índice de actividad alfa total son inferiores al 15 %, para ambos medios ácidos estudiados y para los diferentes niveles de concentración.

De acuerdo con estos resultados se hacía necesario evaluar posibles restricciones en la aplicación del método. El estudio de los espectros obtenidos en el caso más desfavorable (AB3) permitió resolver esta cuestión. La figura 6.9 muestra los espectros alfa y beta de la muestra AB3. Las líneas verticales indican los límites inferior y superior de la ventana de recuento alfa. El espectro beta (rojo) presenta el aspecto propio de un espectro beta con dos emisores (⁹⁰Sr e ⁹⁰Y), aunque el espectro del ⁹⁰Y es menos intenso que el del ⁹⁰Sr pese a estar en equilibrio secular.

El espectro alfa (verde) muestra una pequeña señal en los canales 600-650 que corresponde al ²³⁶U presente en la solución. Pero este espectro presenta también un pico muy intenso en la zona superior del espectro (canales 750-925) que no se debe a ningún emisor alfa. La forma de los espectros muestra que esta señal interferente corresponde a la banda del ⁹⁰Y, lo que hace disminuir su intensidad en el espectro beta. En la región del ⁹⁰Sr no se observa este fenómeno. Pese a que la señal

Figura 6.9. Espectro alfa total (color verde) y beta total (rojo) de la muestra sintética AB3.

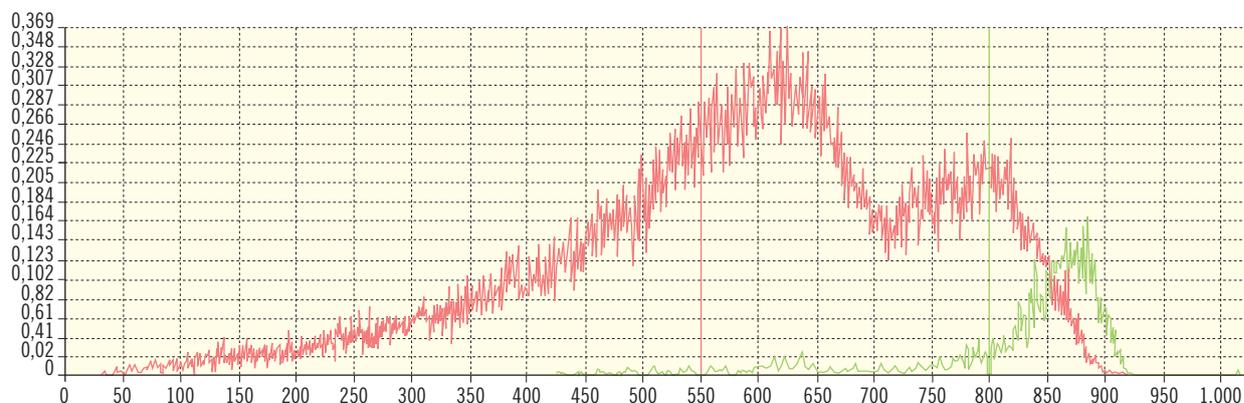


Tabla 6.6. Resultados obtenidos en el análisis de muestras de agua superficial y subterránea en los dos medios ácidos. Concentraciones (A) expresadas en Bq/l.

Muestra	SQP[E]	HNO ₃ (pH 2,5)				HCl (pH 1,5)			
		A alfa	U (k=2)	A beta	U (k=2)	A alfa	U (k=2)	A beta	U (k=2)
AS1.1	813,90	0,137	0,025	0,170	0,089	0,116	0,021	0,131	0,084
AS1.2	813,30	0,099	0,022	0,092	0,082	0,098	0,020	0,045	0,082
AS2.1	803,53	0,165	0,027	0,300	0,091	0,212	0,026	0,211	0,089
AS2.2	812,86	0,172	0,033	0,190	0,118	0,200	0,028	0,198	0,099
AS3.1	814,30	0,123	0,025	0,215	0,092	0,177	0,026	0,163	0,092
AS3.2	819,33	0,114	0,024	0,239	0,090	0,144	0,019	0,137	0,069
ASB1.1	811,95	0,079	0,022	0,743	0,092	0,119	0,023	0,691	0,101
ASB1.2	817,55	0,088	0,020	0,750	0,081	0,120	0,019	0,556	0,078

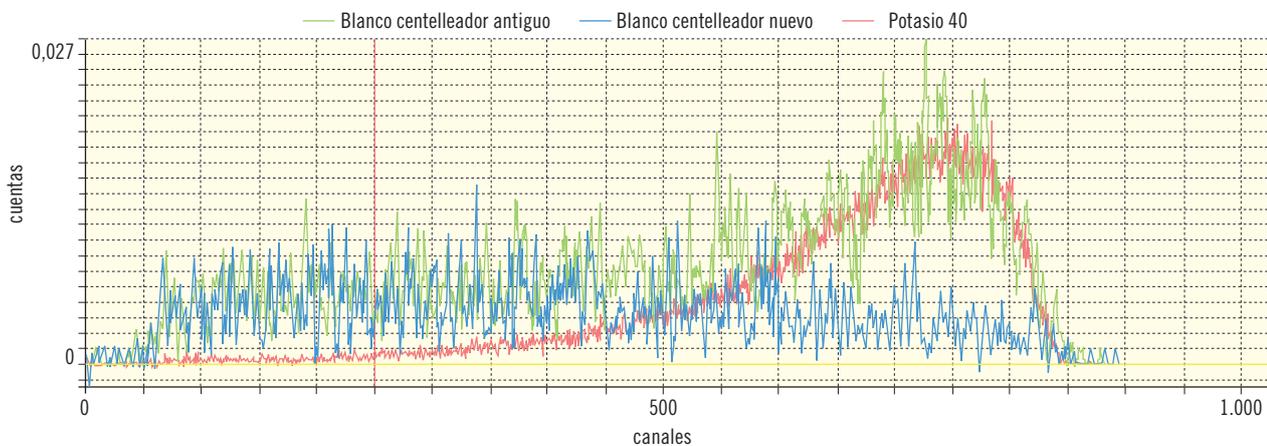
beta erróneamente clasificada como alfa es importante, la mayor parte de ésta queda fuera de la ventana de recuento alfa. Asimismo, las energías de los emisores naturales, principalmente ⁴⁰K, son inferiores a la del ⁹⁰Y.

De acuerdo a lo anterior es posible concluir que los resultados que se recogen en la tabla 6.5 se pueden considerar como un caso de error máximo. En el caso de muestras ambientales los emisores beta que se espera hallar tienen energías inferiores a las del ⁹⁰Y, por lo que la interferencia será inferior a la que se observa en este experimento. Queda evidenciado, sin embargo, que los emisores beta pueden influir mucho en función de su energía y su concentración sobre los valores de alfa total en la determinación simultánea por centelleo líquido. **Para prevenir posibles errores de esta índole es necesario revisar la forma de los espectros siempre durante la cuantificación.**

En cuanto a los diferentes medios considerados, una vez más el tratamiento con ácido clorhídrico proporciona resultados mejores que con ácido nítrico. Sin embargo, antes de decidir definitivamente el uso de ácido clorhídrico para todos los análisis se analizaron algunas muestras de agua de que se disponía en el LRA-UB.

c) *Aplicación de los métodos a una serie de muestras reales*

En la última parte de éste estudio se analizaron una serie de muestras naturales para comprobar la viabilidad de los métodos considerados. Dado que no se trataba de materiales de referencia no se pudo evaluar la exactitud, tan sólo comparar el comportamiento y los resultados obtenidos aplicando los dos medios ácidos.

Figura 6.10. Espectros beta del blanco para dos lotes distintos de cóctel de centelleo Ultima Gold AB y espectro de ^{40}K .

Se analizaron tres muestras de agua superficial (AS1-AS3) y una muestra de agua subterránea (ASB1), realizando dos réplicas. Los resultados se recogen en la tabla 6.6. Durante el análisis de estas muestras empleando ácido clorhídrico no se observaron problemas adicionales respecto al uso del ácido nítrico.

Los resultados obtenidos muestran que no hay diferencias significativas entre las réplicas para ninguno de los medios ácidos. Sin embargo, cabe remarcar que, en general, el medio clorhídrico presenta valores superiores de alfa total e inferiores de beta total, respecto al nítrico.

De acuerdo con los resultados de los diferentes apartados, se puede concluir que las diferencias entre el uso de ácido nítrico a pH 2,5 o ácido clorhídrico a pH 1,5 no son muy importantes. Sin embargo, los resultados del estudio de exactitud y repetibilidad muestran que el ácido clorhídrico proporciona mejores resultados, además de AMD ligeramente inferiores. Dado que el método ha de ser aplicable a una variedad amplia de muestras ambientales, mantener el pH a valores lo más bajos posibles ayudará a garantizar la estabilidad de estas soluciones. Por todo ello, se concluye emplear ácido clorhídrico a pH 1,5 para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total.

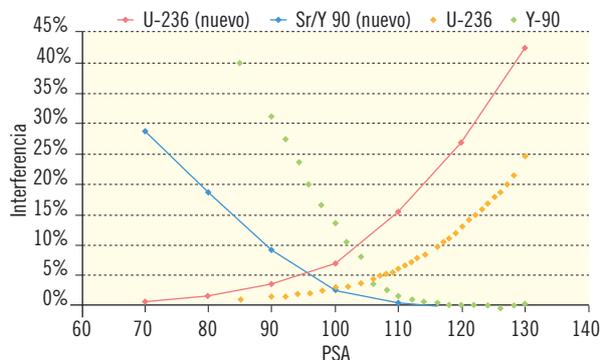
6.1.4. Evaluación de las condiciones instrumentales ante la modificación del cóctel de centelleo empleado

Durante todo el desarrollo del trabajo del proyecto se han realizado actividades de control de la calidad del ensayo. Entre estas actividades se realiza un control periódico de blancos. Posteriormente al trabajo descrito, y durante el estudio de optimización del método (actividad 3) se adquirió un nuevo lote de cóctel de centelleo Ultima Gold AB a Perkin Elmer. La medida del blanco con el cóctel de centelleo nuevo mostró una forma del espectro beta totalmente diferente al de los blancos anteriores, además de ser significativamente inferior su recuento.

Al estudiar la forma de ambos espectros beta se llegó a la conclusión de que el espectro beta del líquido de centelleo antiguo presentaba una contaminación de ^{40}K . Al disponer del histórico de blancos para el método, se pudo confirmar que el cóctel no se había contaminado en el laboratorio, sino que el contenido de ^{40}K formaba parte del cóctel adquirido anteriormente, pues el fondo beta obtenido se mantenía constante desde abril de 2009.

La figura 6.10, muestra los espectros beta de dos blancos de la determinación del índice alfa-beta total, uno

Figura 6.11. Interferencia en función de la PSA para ^{236}U y $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ con dos lotes distintos del cóctel de centelleo Ultima Gold AB.



realizado con el centelleador usado inicialmente y otro con el adquirido con posterioridad. Además se representa también un espectro de ^{40}K , redimensionado para poder representarlo en el mismo orden que los blancos.

Se observa que la primera parte del espectro de los blancos, canales de 0 a 500, es igual para ambos cócteles de centelleo (antiguo y nuevo). Mientras que la diferencia aparece a partir del canal 500 y hasta el 850, donde aparece la banda de ^{40}K , lo cual confirma la presencia de dicho emisor beta en el cóctel de centelleo antiguo.

No se ha observado ningún cambio en el espectro alfa de los blancos, hecho que añade validez a la hipótesis de que se trate de una contaminación en origen por ^{40}K .

En primer lugar se confirmó que el etiquetado y referencia del producto no habían cambiado, tratándose de distintos lotes de Ultima Gold AB, con un mismo número de referencia 6013301.

La formulación de la mayoría de cócteles de centelleo líquido incluye nonilfenol etoxilados (NPEs) como surfactante. Estos compuestos se sintetizan a nivel industrial utilizando hidróxido de potasio como catalizador, el cual puede llegar a contaminar el producto final. Este podría ser el origen del ^{40}K observado en el cóctel, que no supo-

ne problemas en los detectores Packard, pero que trabajando con un detector de muy bajo fondo como es el caso del Wallac 1220 QUANTULUS es detectado.

El uso de NPEs se restringió a partir de la Directiva 2003/53/EC dado que son disruptores endocrinos. Este hecho podría haber dado lugar a la modificación de la formulación del cóctel de centelleo.

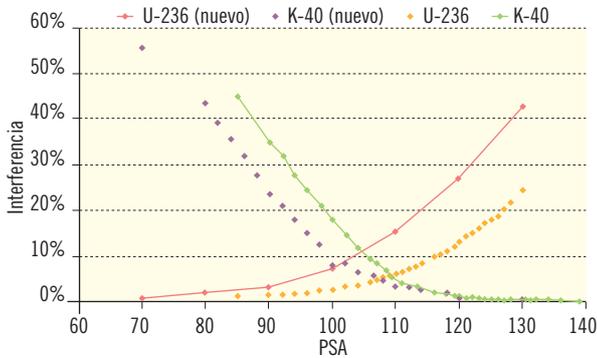
Por ello, y habiéndose observado el cambio en la presencia de ^{40}K , se decidió comprobar de nuevo la calibración instrumental (PSA) para comprobar si las variaciones en la formulación del cóctel de centelleo afectaban. Se repitió la optimización del PSA empleando ^{236}U como emisor alfa y $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ para evaluar la interferencia beta, tal como se había establecido anteriormente.

Se obtuvieron los resultados que muestran la figura 6.11, donde se representa el porcentaje de interferencia alfa y beta frente parámetro instrumental de PSA para el $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ y ^{236}U empleando el nuevo lote de cóctel, junto con los resultados de la calibración obtenidos con el cóctel de centelleo anterior. Los valores de desviación estándar de los triplicados fueron inferiores al 0,5 % por lo que no se representan en el gráfico.

Los resultados muestran que las curvas para el ^{236}U y el $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ con el nuevo cóctel se desplazan en el eje de abscisas hacia valores de PSA inferiores. Este desplazamiento no es igual para todas las curvas, lo que conduce a una modificación del valor óptimo del PSA, que pasó a ser de 95. Se observa también que el PSA anteriormente establecido (110) suponía trabajar con interferencias alfa del 15 % con el nuevo cóctel. En estas nuevas condiciones los valores de interferencia son ligeramente superiores a los que se obtuvieron con el cóctel anterior, aunque del orden del 5 %.

Aplicando las condiciones establecidas, se iniciaron las actividades de optimización que se describen en el apartado posterior (Actividad 3). Pese a los resultados de la calibración, se comprobó que en las condiciones establecidas los espectros alfa de las muestra que contenían ^{40}K mostraban una interferencia significativa debida a este emisor, lo que daba lugar a errores en las cuantifica-

Figura 6.12. Interferencia en función de la PSA para ^{236}U y ^{40}K con dos lotes distintos del cóctel de centelleo Ultima Gold AB.



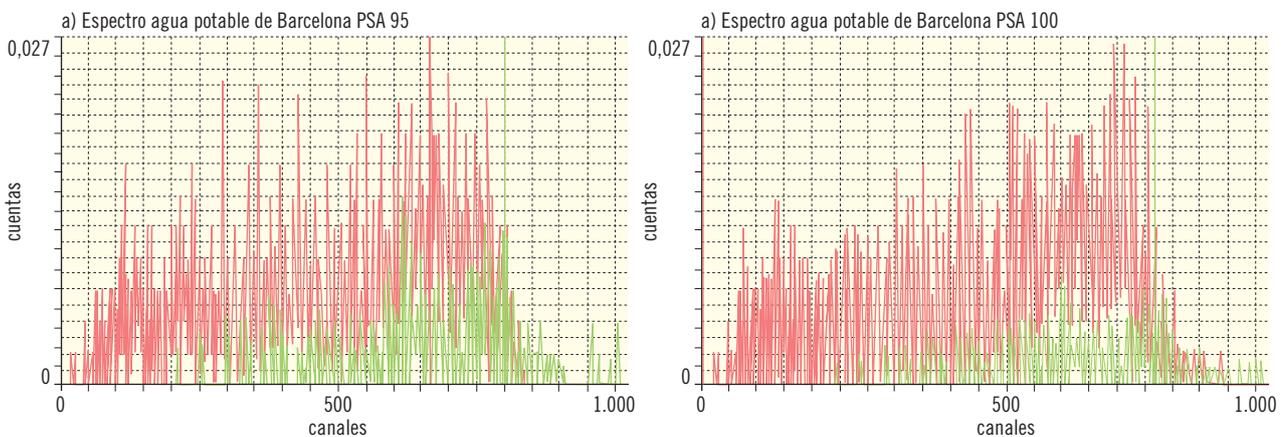
ciones. Por ello, se decidió realizar una segunda optimización del PSA con el nuevo cóctel de centelleo empleando ^{40}K como emisor beta. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.12 junto con los obtenidos empleando el cóctel anterior. Los valores de desviación estándar de los triplicados fueron inferiores al 0,5 % por lo que no se representan en el gráfico. Tal como sucedía en el caso del $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, la curva de interferencia se desplaza hacia valores inferiores de PSA. Sin embargo, también se comprueba que en las condiciones de PSA óptimo del $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (95), la interferencia para el ^{40}K asciende a un valor del 15%, un valor que resulta demasiado elevado. De acuerdo con estos resultados, se decidió modificar el patrón beta para la optimización del PSA por el ^{40}K , a partir del cual se estableció el PSA óptimo de 100.

A modo de ejemplo, en la figura 6.13 se presentan los espectros alfa y beta obtenidos para la muestra de agua potable de Barcelona analizada en la optimización del método (actividad 3) con el nuevo lote de Ultima Gold AB a valores de PSA de 95 y 100. La comparación de los espectros permite observar que para el espectro medido a PSA 95 existe una interferencia beta que distorsiona la medida alfa dando un recuento que supera el límite de 0,1 Bq/kg.

Para corroborar que dicho cambio de PSA y del patrón de calibrado no afecta a la exactitud y que los resultados obtenidos con el cóctel de centelleo anterior son comparables con los obtenidos con el cóctel de centelleo nuevo se realizaron las determinaciones pertinentes, correspondientes al control interno de la calidad del ensayo analizando una muestra control, lo que confirmó que los resultados correspondientes a la cuantificación de un ensayo no se ven afectados por dicho cambio en el líquido de centelleo debido a la substracción del blanco correspondiente en cada determinación.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se decidió modificar el valor de PSA y cambiar el patrón de calibración beta. A partir de este momento el valor de PSA de trabajo es 100 y el patrón beta a utilizar en el establecimiento de dicho PSA es el ^{40}K , dado que proporciona interferencias aceptables y que es un isótopo presumiblemente presente en aguas naturales.

Figura 6.13. Espectros de la muestra agua POT-C medidos a PSA 95 (a) y a PSA 100 (b).



6.2. Optimización del método

6.2.1. Determinación del índice alfa total en muestras de agua sintética: Estudio del radioisótopo emisor y del tiempo entre preparación y medida

Se estudió el posible efecto de los emisores alfa presentes en la muestra sobre el valor del parámetro alfa total aplicando el método de concentración y detección por centelleo líquido. Para ello se prepararon diferentes muestras, a partir de la muestra sintética (ver anexo 10.1), con diferentes emisores alfa y se estudió su respuesta a lo largo del tiempo.

Se prepararon 5 L de agua sintética tal y como se ha descrito en el anexo 10.1. Se tomaron 5 alícuotas de 500 ml a las que se adicionaron los distintos emisores alfa que se contemplan en la memoria presentada, previsiblemente presentes en aguas naturales. El nivel de actividad de fortificación fue del orden de 200 mBq/kg.

En la tabla 6.7 se indica el contenido en emisores alfa de las seis muestras preparadas. Una muestra blanco (sin adición de patrones), 3 muestras con adiciones de un único patrón alfa, una muestra con adición de dos patrones alfa (^{nat}U y ^{226}Ra), y otra muestra con adición de tres patrones alfa (Uranio natural, ^{226}Ra y ^{210}Po).

En dicha tabla, tal como puede observarse se indican dos valores de actividad ^{226}Ra para aquellas soluciones que lo contienen. Ello es debido a que a lo largo del estudio se detectó que el patrón de ^{226}Ra no era un patrón alfa puro sino que contenía ^{210}Po . El contenido alfa total se evaluó en 1,7 veces la actividad de ^{226}Ra , a partir

de la medida de ^{210}Pb por espectrometría gamma de alta resolución. Es decir, cada Bq de la solución patrón de ^{226}Ra contiene 0,7 Bq de ^{210}Po (ver apartado 6.2.3.1, tabla 6.11).

6.2.1.1. Estudio del efecto del tiempo transcurrido entre la preparación de muestra y la medida para cada emisor alfa estudiado

Se realizaron las determinaciones del índice alfa total aplicando el método propuesto, analizándose cinco réplicas de cada una de las seis muestras descritas en la tabla 6.7.

Cada uno de los replicados del apartado anterior se midieron a los distintos tiempos planificados en la memoria presentada, es decir, transcurridas aproximadamente las siguientes horas entre la preparación del vial y la medida: 0, 24, 72, 144, 240, 504 y 720.

En el caso de las muestras que solo contenían ^{nat}U o ^{210}Po , así como la muestra blanco, no se observó variación ni en el recuento ni en la forma de los espectros. Sin embargo, las muestras que contenían ^{226}Ra sí presentaron variaciones significativas a lo largo del tiempo, tanto en el recuento como en la forma de los espectros. Los resultados se muestran en los siguientes subapartados.

6.2.1.2. Estudio de la muestra blanco

La figura 6.14 muestra los espectros alfa y beta obtenidos para la muestra blanco (matriz sintética sin trazar), tras dos horas de espera entre la preparación del vial y medida, y al cabo de 30 días de la preparación del vial.

Tabla 6.7. Actividades de las seis muestras preparadas a partir del agua sintética.

Muestra	Actividad \pm Incertidumbre $k=2$ (mBq/kg)		
	^{nat}U	^{226}Ra (^{210}Po)	^{210}Pb
Blanco	-	-	-
^{nat}U	201 \pm 4	-	-
^{226}Ra	-	208 \pm 3 (354 \pm 4)	-
^{210}Po	-	-	299 \pm 6
$^{nat}U + ^{226}Ra$	214 \pm 4	198 \pm 3 (336 \pm 3)	-
$^{nat}U + ^{226}Ra + ^{210}Po$	196 \pm 4	202 \pm 3 (343 \pm 3)	277 \pm 6

Figura 6.14. Espectros alfa y beta de la muestra blanco: dos horas después de la preparación del vial (izquierda) y al cabo de 30 días (derecha).

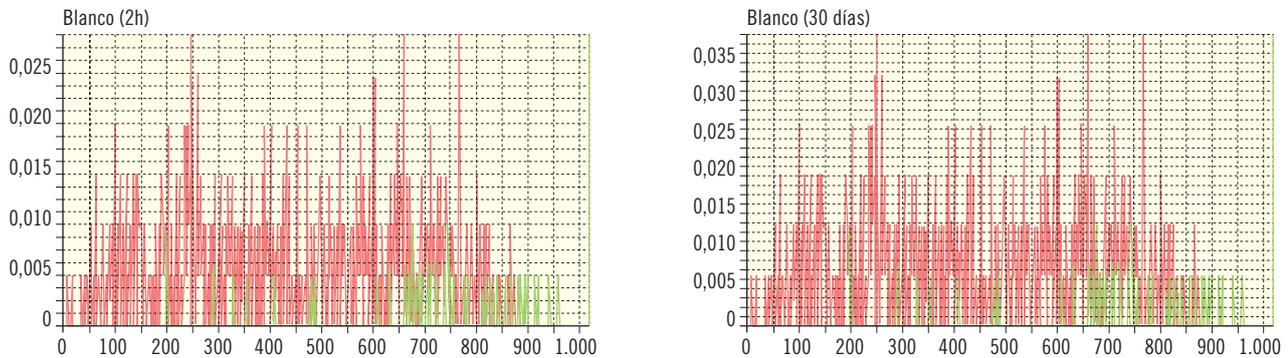
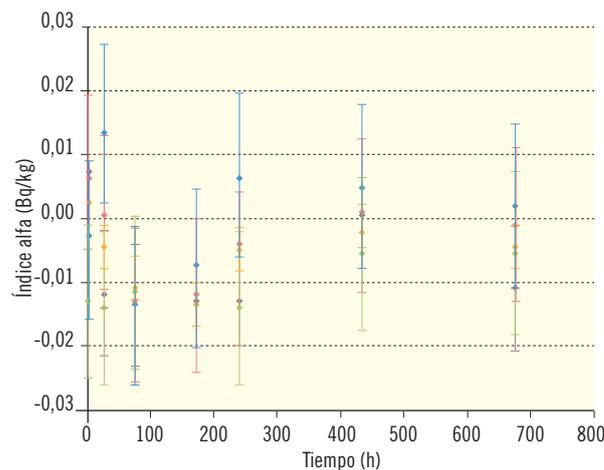


Figura 6.15. Evolución del índice alfa total en función del tiempo transcurrido entre la preparación del vial y la medida para los cinco replicados de la muestra de agua sintética.



Como puede observarse los resultados son idénticos, y esto se cumple para todas las medidas realizadas a los siete distintos tiempos de medida. La figura 6.15 muestra la variación del índice alfa total con el tiempo de la muestra blanco, para los cinco replicados realizados (azul, verde, rojo, violeta y naranja). Para cada replicado se representa el valor de la actividad del blanco y la incertidumbre total.

Como puede observarse no se aprecian diferencias significativas, con lo cual se puede concluir que no hay ninguna variación en la medida de los blancos al aumentar el tiempo entre la preparación del vial y la medida, tal y como era de esperar.

6.2.1.3. Estudio de la muestra trazada con ^{nat}U

La figura 6.16 muestra los espectros alfa y beta obtenidos para la muestra sintética a la cual se adiciona una cantidad conocida de uranio natural a dos tiempos de medida distintos: dos horas de espera entre preparación del vial y medida, y al cabo de 30 días de la preparación del vial.

Al igual que para la muestra blanco, como puede observarse los resultados son idénticos, y esto se cumple para todas las medidas realizadas a los siete distintos tiempos de medida.

Figura 6.16. Espectros alfa y beta de la muestra sintética con adición de ^{nat}U : dos horas después de la preparación del vial y al cabo de 30 días.

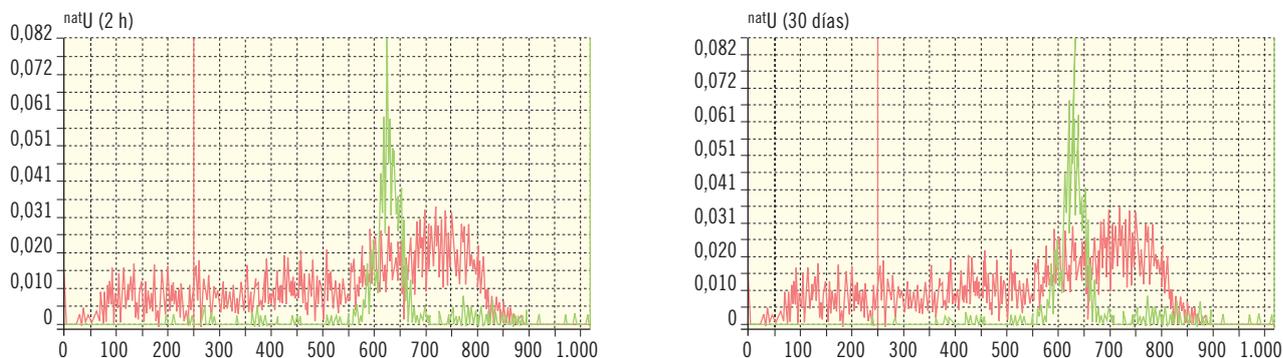
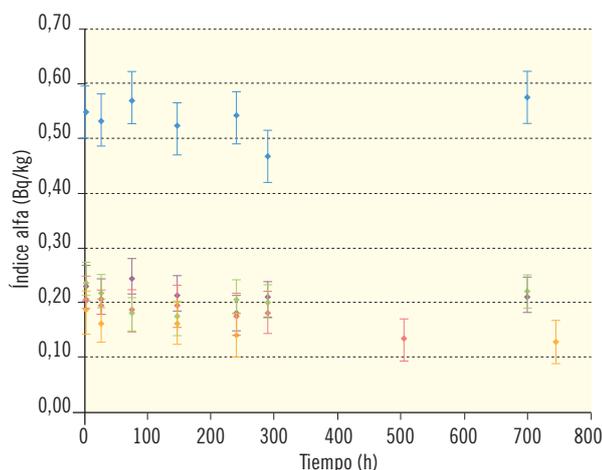


Figura 6.17. Evolución del índice alfa total en función del tiempo transcurrido entre la preparación del vial y la medida para los cinco replicados de la muestra trazada con ^{nat}U .



La figura 6.17 muestra la variación del índice alfa total con el tiempo para la muestra sintética con adición de ^{nat}U , para los cinco replicados realizados (azul, verde, rojo, violeta y naranja). Para cada replicado se representa el valor de la actividad de ^{nat}U y la incertidumbre total.

Tal como puede observarse, el resultado de uno de los replicados es anormalmente alto. Dicho resultado hizo pensar en una clara contaminación pero no llegó a determinarse en qué punto de la preparación del vial pudo producirse. Se descartó para cálculos posteriores.

Se descartó que el error se debiera a una preparación incorrecta de la muestra, pues inicialmente se prepararon 500 ml con adición de ^{nat}U , cantidad suficiente para realizar los 5 replicados (100 ml por replicado).

6.2.1.4. Estudio de la muestra trazada con ^{210}Po

En la figura 6.18 se muestran los espectros alfa y beta obtenidos para la muestra sintética a la cual se adicionó una cantidad de ^{210}Pb en equilibrio con ^{210}Po , a dos tiempos de medida distintos: dos horas de espera entre preparación del vial y medida, y al cabo de 30 días de la preparación del vial.

Figura 6.18. Espectros alfa-beta de la muestra sintética con adición de ^{210}Po : dos horas después de la preparación y al cabo de 30 días

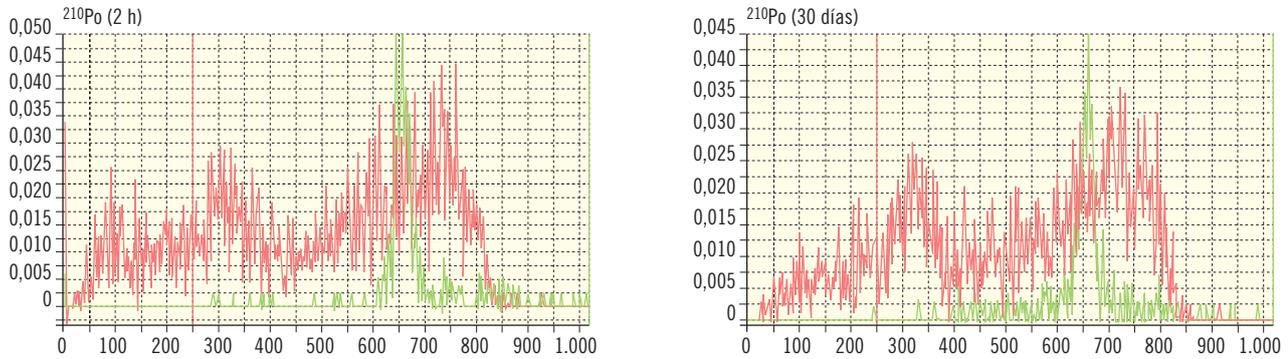
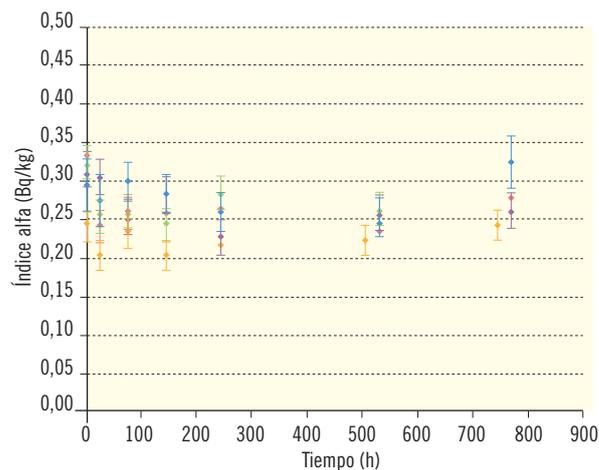


Figura 6.19. Evolución del índice alfa total en función del tiempo transcurrido entre la preparación del vial y la medida para los cinco replicados de la muestra trazada con ^{210}Po



Al igual que para la muestra blanco y la muestra con ^{nat}U , puede observarse que los resultados son idénticos para las muestras que solo contienen ^{210}Po , y esto se cumple para todas las medidas realizadas a los siete distintos tiempos de medida.

La figura 6.19 muestra la variación del índice alfa total con el tiempo para la muestra sintética con adición de ^{210}Po , para los cinco replicados realizados (azul, verde, rojo, violeta y naranja). Para cada replicado se representa el valor de la actividad de ^{210}Po y la incertidumbre total.

Como puede observarse no se aprecian diferencias significativas, con lo cual se puede concluir que no hay ninguna variación al aumentar el tiempo entre la preparación del vial y la medida, tal y como era de esperar.

6.2.1.5. Estudio de la muestra trazada con ^{226}Ra

La figura 6.20 muestra los espectros alfa y beta obtenidos para la muestra sintética a la cual se adicionó una cantidad conocida de ^{226}Ra a dos tiempos de medida distintos: a las dos horas de espera entre preparación del vial y medida, y al cabo de 30 días de la preparación del vial.

Figura 6.20. Espectros alfa y beta de la muestra sintética con adición de ^{226}Ra : dos horas después de la preparación y al cabo de 30 días.

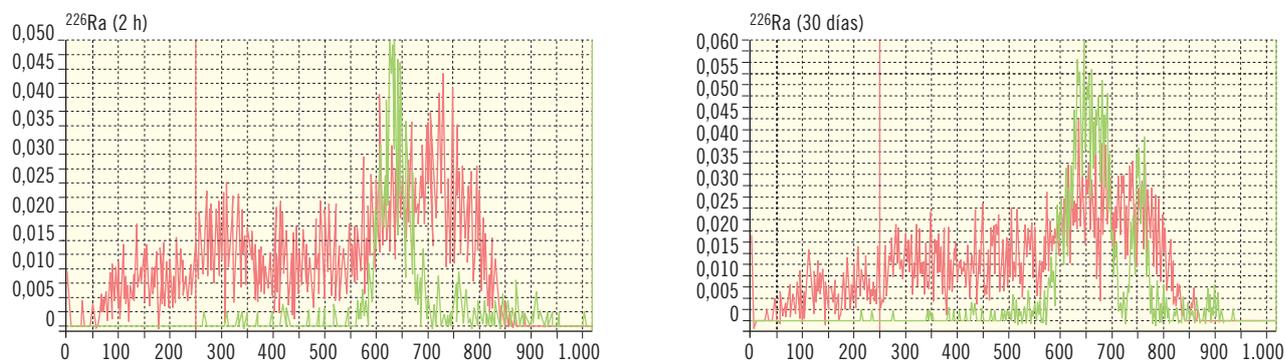
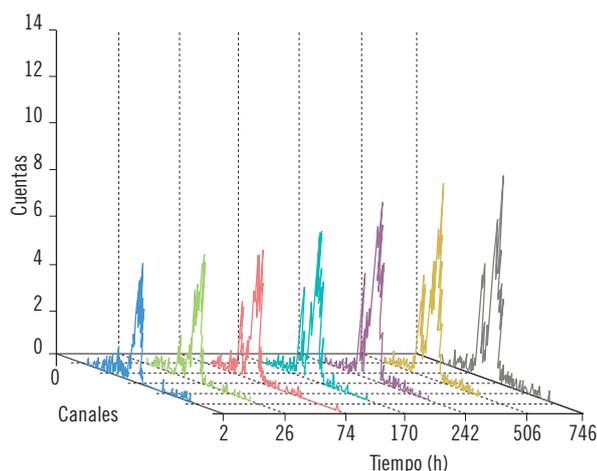


Figura 6.21. Espectros alfa observados al medir la muestra sintética con adición de ^{226}Ra en función del tiempo transcurrido entre preparación de muestra y medida de uno de los replicados.



En este caso, tal como era de esperar, sí que se observó una variación del espectro alfa, produciéndose un incremento de la señal con el tiempo. Este crecimiento está ocasionado por la desintegración del ^{226}Ra y el crecimiento de los descendientes en un tiempo relativamente corto.

La figura 6.21 muestra la variación de los espectros alfa en función del tiempo transcurrido entre la preparación del vial y la medida, para uno de los replicados de la muestra de agua sintética trazada con 200 mBq/kg de ^{226}Ra .

Como puede observarse, a partir de las 24 horas transcurridas entre la preparación del vial y su medida, se detecta un segundo pico para los canales superiores que corresponde al crecimiento del ^{214}Po . Además, se observa un crecimiento en el pico inicial (dos horas) debido al crecimiento de ^{218}Po entre otros descendientes que se solapa con el pico de ^{226}Ra .

En la figura 6.22 se muestra el incremento del índice alfa total en función del tiempo transcurrido entre la preparación del vial y la medida, para la muestra sintética trazada con 200 mBq/kg de ^{226}Ra . Se representan

Figura 6.22. Evolución del índice alfa total en función del tiempo transcurrido entre la preparación del vial y la medida para los cinco replicados de la muestra trazada con 200 mBq/kg de ^{226}Ra .

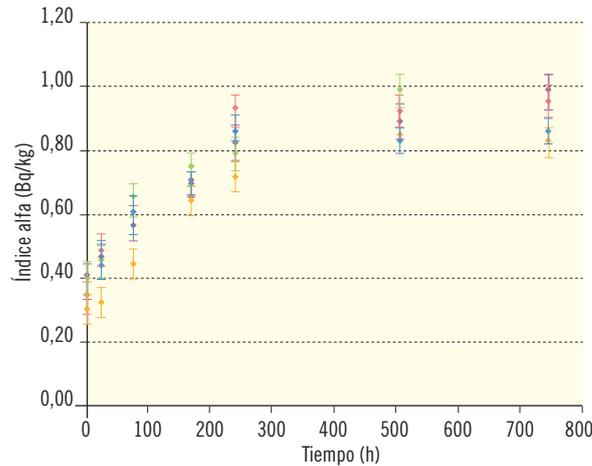
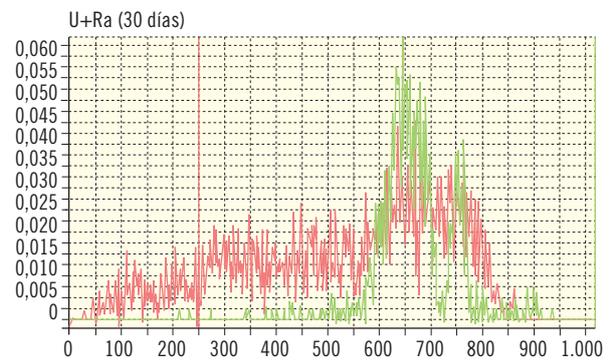
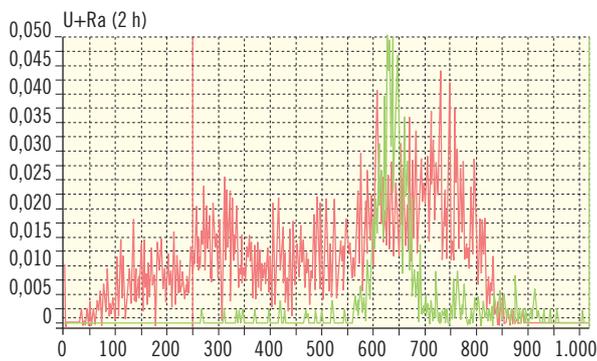


Figura 6.23. Espectros alfa y beta de la mezcla U-natural mas ^{226}Ra dos horas después de la preparación y al cabo de 30 días.



los resultados de los cinco replicados (azul, naranja, verde, rojo y violeta) realizados junto con la incertidumbre total.

Como ya se ha comentado para la figura 6.21, en esta última gráfica se puede observar que transcurrido un día entre la preparación del vial y la medida se detecta un crecimiento en la medida del índice de actividad alfa total. Este crecimiento se atribuye al decaimiento de ^{226}Ra que produce de nuevo ^{222}Rn y todos sus descendientes de vida corta, los cuales habían sido eliminados en la etapa de tratamiento de muestra. Este aumento de la actividad alcanza el máximo cuando estos radionu-

cleidos alcanzan el equilibrio secular alrededor del día 20 después del tratamiento de la muestra y preparación del vial.

6.2.1.6. Estudio de la muestra trazada con ^{nat}U y ^{226}Ra

La figura 6.23 muestra los espectros alfa y beta obtenidos al realizar la medida de la muestra sintética con adición de ^{nat}U y ^{226}Ra a dos tiempos de medida distintos: dos horas de espera entre preparación del vial y medida, y al cabo de 30 días de la preparación del vial.

Figura 6.24. Espectros alfa y beta de la muestra sintética con adición de ^{nat}U , ^{226}Ra y ^{210}Po dos horas después de la preparación y al cabo de 30 días.

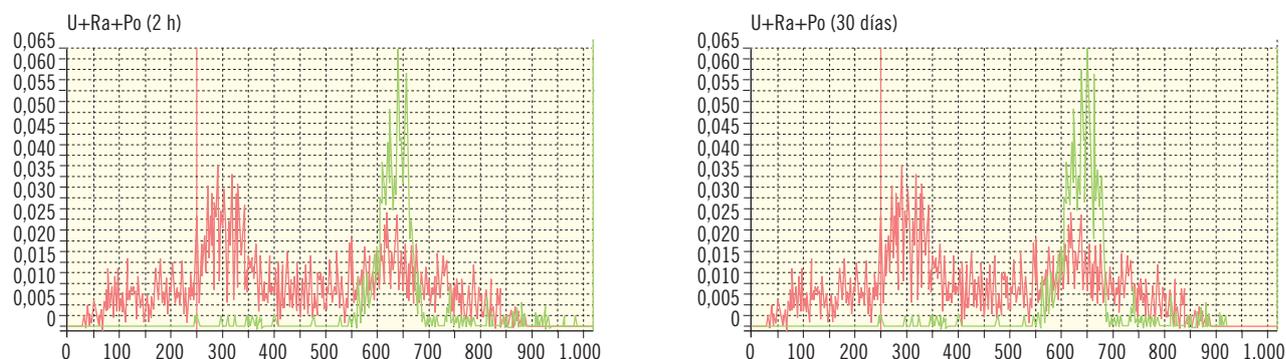
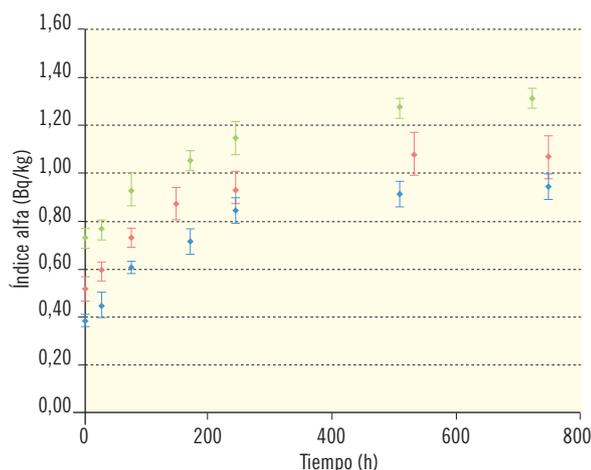


Figura 6.25. Evolución del índice alfa total en función del tiempo transcurrido entre la preparación del vial y la medida para los cinco replicados de la muestra trazada con ^{226}Ra , $^{nat}U + ^{226}Ra$ y $^{nat}U + ^{226}Ra + ^{210}Po$.



Como era de esperar, se observa un comportamiento similar al de la muestra sintética con adición de ^{226}Ra , observándose la señal característica del crecimiento de los descendientes del ^{226}Ra (ver 6.2.1.5).

6.2.1.7. Estudio de la muestra trazada con ^{nat}U , ^{210}Po y ^{226}Ra

La figura 6.24 muestra los espectros alfa y beta obtenidos al adicionar ^{nat}U , ^{226}Ra y ^{210}Po a la muestra de agua sintética a dos tiempos de medida distintos: dos horas de espera entre preparación del vial y medida, y al cabo de 30 días de la preparación del vial.

Los resultados obtenidos son equivalentes a los del apartado anterior observándose el ensanchamiento del pico principal y la aparición del pico de ^{214}Po .

La figura 6.25 muestra el incremento del índice alfa total en función del tiempo transcurrido entre la preparación del vial y la medida, para las tres muestras sintéticas que contenían ^{226}Ra :

- Muestra sintética con ^{226}Ra
- Muestra sintética con ^{nat}U y ^{226}Ra
- Muestra sintética con ^{nat}U , ^{226}Ra y ^{210}Po

En este caso se da el valor promedio de los cinco replicados analizados, por lo que las barras de error corresponden a la desviación estándar entre replicas.

Como se puede observar en la figura 6.25 el incremento a lo largo del tiempo del índice de actividad alfa total es debido a la presencia del ²²⁶Ra. Como era de esperar, no se observa ningún efecto a lo largo del tiempo debido a la presencia de los otros emisores alfa presentes en la muestra. Éstos afectan desplazando la curva de crecimiento del ²²⁶Ra hacia actividades alfa superiores.

Dicho estudio permite concluir que las muestras de agua en las que no esté presente el ²²⁶Ra, el tiempo transcurrido entre la preparación del vial y la medida no es un parámetro a controlar.

En el caso de muestras de agua con presencia de ²²⁶Ra, el parámetro correspondiente al tiempo transcurrido entre la preparación del vial y la medida es un parámetro a controlar, pues el realizar la medida a las 2 horas o el realizarla entre tres y seis días después de la preparación del vial, implica un incremento de aproximadamente el 50 % en el índice de actividad alfa total.

Es de esperar que dicho crecimiento sea proporcional a la actividad de radio presente en la muestra, hecho que permitiría la cuantificación de ²²⁶Ra realizando dos medidas una a tiempo inicial y otra medida una vez alcanzado el equilibrio (20 días). Dicho estudio se ha llevado a cabo para una determinada actividad (200 mBq/L).

6.2.2. Estudio del efecto del isótopo alfa emisor con el tiempo de espera

A partir de los resultados anteriores y sabiendo que a

priori desconocemos la presencia de ²²⁶Ra en la muestra, se recomienda realizar la medida a las 2 horas de la preparación del vial. La tabla 6.8 se muestra los valores de actividad alfa para las distintas muestras sintéticas junto con la actividad añadida y el cálculo del sesgo. Para las muestras trazadas con ²²⁶Ra se considera como actividad añadida, la actividad de ²²⁶Ra certificada y la actividad de ²¹⁰Po que contiene el patrón de ²²⁶Ra.

Para ilustrar los datos de la tabla 6.8 se representa la figura 6.26 donde se muestra el valor medio de los índices de actividad alfa con la incertidumbre asociada y la actividad de patrón añadida con la incertidumbre asociada al patrón. Para todas las muestras sintéticas se observa que los valores de los índices de actividad alfa total concuerdan con la actividad adicionada, las incertidumbres se solapan y no presentan diferencias significativas.

Figura 6.26. Comparación de los índices de actividad alfa total (Promedio a 2 horas) con la actividad de patrón añadida para los cinco replicados de las muestras sintéticas trazadas con los diferentes patrones (Bq/kg).

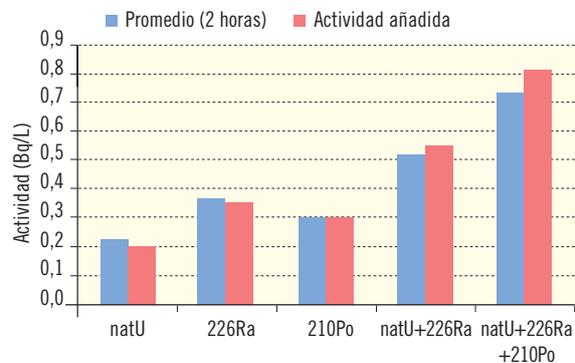


Tabla 6.8: Valores promedio del índice de actividad alfa total mediante el método de concentración y medida por centelleo líquido en muestras sintéticas.

Muestra sintética	promedio	incert	σ	Actividad añadida (Bq/L)	incert (k=2)	sesgo (%)
natU	0,217	0,073	0,023	0,201	0,004	7,8
²²⁶ Ra	0,369	0,071	0,042	0,354	0,004	4,2
²¹⁰ Po	0,300	0,062	0,034	0,299	0,006	0,4
natU+ ²²⁶ Ra	0,519	0,081	0,057	0,554	0,006	-6,3
natU+ ²²⁶ Ra+ ²¹⁰ Po	0,730	0,101	0,028	0,816	0,009	-10,5

6.2.3. Estudio del efecto de los niveles de actividad de ^{226}Ra en el crecimiento de la actividad alfa con el tiempo transcurrido entre la preparación y la medida de la muestra

6.2.3.1 Propuesta de modelo para la determinación del índice alfa junto con la actividad de ^{226}Ra

Con el objetivo de evaluar el efecto que tiene la proporción de radio en el crecimiento de la actividad alfa, se trazaron distintas alícuotas del agua sintética (500 ml) con una actividad alfa total alrededor de los 200 mBq/kg, variando las proporciones entre la actividad de $^{\text{nat}}\text{U}$ y de ^{226}Ra . En la tabla 6.9 se muestran las actividades de ^{226}Ra y $^{\text{nat}}\text{U}$ con las que se fortificó cada una de las cinco muestras de agua sintética.

Cada una de las cinco muestras fue analizada por triplicado y se midieron a los distintos tiempos planificados en la memoria técnica, es decir, transcurridas aproximadamente las siguientes horas entre la preparación del vial y la medida: 0, 24, 72, 144, 240, 504 y 720. La figura 6.27 muestra el incremento del índice alfa total en función del tiempo transcurrido entre la preparación del vial y la medida, para las cinco muestras sintéticas con distinta actividad de ^{226}Ra . Se representan los valores promedio de los tres replicados donde las barras de error representan la desviación estándar entre estos.

Se observa que el crecimiento es más pronunciado cuanto mayor es la actividad de ^{226}Ra que contiene la muestra (azul).

Con el fin de poder determinar el índice alfa en muestras que contengan radio realizando la medida al cabo

de un tiempo de preparar el vial se ajustaron los datos obtenidos a una ecuación del tipo:

$$\text{Act}_a(t) = A \cdot (1 - e^{-bt}) + C$$

donde,

$\text{Act}_a(t)$: es la actividad de emisores alfa medida pasado un tiempo t de la preparación del vial.

A : es un parámetro a ajustar que corresponde al crecimiento máximo

b : es un parámetro característico de la cadena de desintegración del ^{226}Ra (relación de λ)

C : es un parámetro a ajustar que corresponde a la actividad alfa a tiempo cero (t_0)

t : es el tiempo transcurrido entre la preparación del vial y la medida

Figura 6.27. Evolución del índice alfa total para las muestras sintéticas que contienen ^{226}Ra y $^{\text{nat}}\text{U}$ en distintas proporciones.

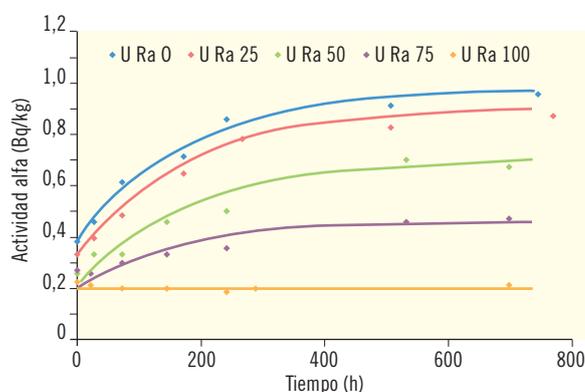


Tabla 6.9. Actividades de las cinco muestras preparadas a partir del agua sintética con distintas proporciones de ^{226}Ra .

	Actividad (mBq/kg)		
	$^{\text{nat}}\text{U}$	^{226}Ra (+ ^{210}Po)	Ra/alfa total
URa (0:100)	—	208 ± 3 (354 ± 4)	58,8%
URa (25:75)	72 ± 2	181 ± 3 (308 ± 4)	47,7%
URa (50:50)	118 ± 2	128 ± 2 (218 ± 3)	38,1%
URa (75:25)	169 ± 3	108 ± 2 (184 ± 3)	30,6%
URa (100:0)	201 ± 4	—	0,0%

Tabla 6.10. Valores de los parámetros ajustados para las distintas muestras preparadas y error de la actividad alfa calculada. Para los parámetros del ajuste se da el valor promedio \pm la desviación estándar para los tres replicados.

Muestras Radionucleidos (proporción)	Parámetros del ajuste			Actividad adicionada ⁽¹⁾ (Bq/kg)	Error en la actividad (%)
	A (Bq/kg)	b (h ⁻¹)	C Actividad calculada t ₀ (Bq/kg)		
U:Ra (0:100)	0,578 \pm 0,051	0,006 \pm 0,002	0,382 \pm 0,022	0,354 \pm 0,004	7,9 %
U:Ra (25:75)	0,556 \pm 0,026	0,006 \pm 0,001	0,350 \pm 0,060	0,380 \pm 0,006	-7,9 %
U:Ra (50:50)	0,434 \pm 0,006	0,006 \pm 0,003	0,226 \pm 0,018	0,336 \pm 0,005	-32,7 %
U:Ra (75:25)	0,220 \pm 0,029	0,006 \pm 0,003	0,235 \pm 0,033	0,353 \pm 0,006	-33,4 %
U:Ra (100:0)	0,000	—	0,193 \pm 0,024	0,201 \pm 0,004	-4,0 %

(1) Actividad adicionada: actividad de natU + actividad de ²²⁶Ra + actividad ²¹⁰Po presente en el patrón de ²²⁶Ra.

Tabla 6.11. Actividades de ²²⁸Ra y algunos de sus descendientes presentes en el vial de patrón de ²²⁸Ra por espectrometría gamma de alta resolución.

Isótopo	Energía (KeV)	Actividad (Bq/g)	σ (Bq/g)	AMD (Bq/g)
²¹⁰ Pb	46,5	14,8	1,5	4,0
²²⁶ Ra	186,1	21,0	1,9	4,5
²¹⁴ Pb	352,0	11,8	0,4	0,5
²¹⁴ Bi	609,3	11,9	0,5	0,4

En la tabla 6.10 se muestran los valores de los parámetros ajustados para cada una de las muestras preparadas.

Como se observa en la tabla 6.10 el parámetro A (crecimiento máximo) disminuye con el descenso de actividad de ²²⁶Ra, hasta llegar a un valor nulo cuando la cantidad de éste es igual a cero.

El parámetro b (relacionado con la cadena de desintegración del ²²⁶Ra) se mantiene constante para todas las muestras analizadas debido a que el único causante del crecimiento de la actividad alfa en el vial es la actividad de ²²⁶Ra como se ha visto en los casos anteriormente estudiados. Dicho parámetro tiende al valor de la constante de desintegración del ²²²Rn (0,0075 h⁻¹) pues es el descendiente con vida más larga y el crecimiento de todos los hijos (²¹⁸Po y ²¹⁴Po va ligado al de éste). De hecho, en otro estudio con más actividad (10 Bq) y mayor

número de medidas a lo largo del tiempo el valor obtenido para dicho parámetro ha resultado ser igual a la constante de desintegración del ²²²Rn (figura 6.4).

El parámetro C (índice de actividad alfa total a tiempo cero) que debería ser constante ya que se añadió una actividad alfa total inicial constante, no lo es debido a que la actividad añadida fue la certificada para el ²²⁶Ra y no se tuvo en cuenta la actividad de ²¹⁰Po que contiene el patrón y que incrementa el recuento en la actividad alfa total.

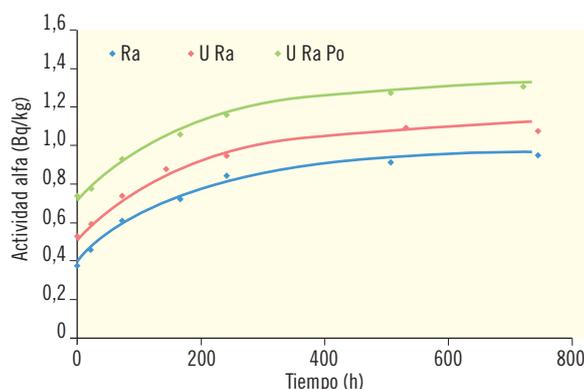
Al observarse este fenómeno se midió por espectrometría gamma el patrón de ²²⁶Ra. La tabla 6.11 muestra los resultados obtenidos al medirse el vial de patrón. Se observa que la actividad de ²¹⁰Po que se considera en equilibrio con el ²¹⁰Pb es de alrededor de un 70 % de la actividad de ²²⁶Ra certificada.

Cabe destacar que la actividad de ²¹⁰Po en el patrón de

Tabla 6.12. Relación entre el parámetro A del ajuste obtenido con la actividad de ^{226}Ra añadido para cada muestra. Para el valor de A se da el valor promedio \pm la desviación estándar de los tres replicados. Para el ^{226}Ra se da la actividad adicionada y su incertidumbre asociada.

Radionucleidos (proporción)	A Bq(kg)	^{226}Ra adicionado Bq(kg)	Relación A/Ra adicionada
U:Ra (0:100)	$0,578 \pm 0,051$	$0,208 \pm 0,003$	2,78
U:Ra (25:75)	$0,556 \pm 0,026$	$0,181 \pm 0,003$	3,03
U:Ra (50:50)	$0,434 \pm 0,006$	$0,128 \pm 0,002$	3,39
U:Ra (75:25)	$0,220 \pm 0,029$	$0,108 \pm 0,002$	2,04
U:Ra (0:100)	0,000	-	-

Figura 6.28. Ajuste para la evolución del índice alfa total para las muestras sintéticas mostradas en la figura 6.27



radio es de suma importancia pues éste no se elimina en la etapa de tratamiento de la muestra, hecho que sí sucede con el ^{222}Rn y sus descendientes de vida corta (^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi y ^{214}Po).

Teniendo en cuenta la presencia de ^{210}Po en el patrón de ^{226}Ra se calculó la actividad alfa inicial añadida a cada una de las muestras. Con estos datos, mostrados en la tabla 6.10, se calculó el porcentaje de error entre la actividad calculada (parámetro C del ajuste) y la actividad adicionada (patrón de ^{226}Ra). Tal y como se observa en la tabla 6.10, los errores asociados a dicho parámetro van aumentando a medida que disminuye la actividad de ^{226}Ra en la muestra. Ello se atribuye a que el error de la medida tiene más peso cuando el crecimiento es menor (menos cantidad de patrón de ^{226}Ra).

Asumiendo que, en los estudios realizados, el único factor que contribuye al crecimiento de la actividad alfa en

el vial es la actividad de ^{226}Ra , y que este crecimiento se debe a la aparición de los tres descendientes emisores alfa y de vida corta eliminados en la etapa de tratamiento de la muestra (^{222}Rn , ^{218}Po y ^{214}Po), cabe esperar que la relación entre el crecimiento máximo (parámetro A) y la actividad de ^{226}Ra se aproxime a tres. Esta relación se calculó para las cinco muestras obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 6.12.

Una vez obtenidos estos ajustes, se decidió realizar unos análogos para los datos obtenidos con las primeras muestras analizadas que contenían una actividad constante de ^{226}Ra y con actividades alfa total crecientes (apartado 6.2.1). En la figura 6.28 se muestran dichos ajustes, el incremento del índice alfa total en función del tiempo transcurrido entre la preparación del vial y la medida, para las tres muestras sintéticas que contenían 200 mBq/g de ^{226}Ra y una actividad alfa total creciente en $^{\text{nat}}\text{U}$ y ^{210}Po .

Tabla 6.13. Valores de los parámetros ajustados para las distintas muestras con una actividad de ²²⁶Ra constante y actividad alfa total creciente. Para los parámetros del ajuste se da el valor promedio ± la desviación estándar de los tres replicados.

Muestras Radionucleidos (Actividad alfa total)	Parámetros del ajuste			Actividad adicionada ⁽¹⁾ (Bq/kg)	Error en la actividad (%)
	A (Bq/kg)	b (h ⁻¹)	C Actividad calculada t ₀ (Bq/kg)		
U-Ra (0:100)	0,578 ± 0,051	0,006 ± 0,002	0,382 ± 0,022	0,354 ± 0,004	7,9 %
U-Ra (25:75)	0,556 ± 0,026	0,006 ± 0,001	0,350 ± 0,060	0,380 ± 0,006	-7,9 %
U-Ra (50:50)	0,434 ± 0,006	0,006 ± 0,003	0,226 ± 0,018	0,336 ± 0,005	-32,7 %
U-Ra (75:25)	0,220 ± 0,029	0,006 ± 0,003	0,235 ± 0,033	0,353 ± 0,006	-33,4 %
U-Ra (100:0)	0,000	—	0,193 ± 0,024	0,201 ± 0,004	-4,0 %

(1) Actividad adicionada: actividad de ^{nat}U + actividad de ²²⁶Ra + actividad ²¹⁰Po presente en el patrón de ²²⁶Ra + ²¹⁰Po añadido.

Tabla 6.14. Relación entre el parámetro A del ajuste y la actividad de ²²⁶Ra añadido para las muestras con una actividad de radio constante y una actividad alfa total creciente. Para el valor de A se da el valor promedio ± la desviación estándar de los tres replicados. Para el ²²⁶Ra se da la actividad con la incertidumbre asociada del patrón.

Radionucleidos (Actividad alfa total)	A Bq(kg)	²²⁶ Ra adicionado Bq/kg	Relación A/Ra adicionada
²²⁶ Ra (0,2Bq/kg)	0,578 ± 0,051	0,208 ± 0,003	2,78
²²⁶ Ra+ ^{nat} U (0,4Bq/kg)	0,628 ± 0,057	0,198 ± 0,003	3,17
²²⁶ Ra+ ^{nat} U+ ²¹⁰ Po(0,6Bq/kg)	0,632 ± 0,049	0,202 ± 0,003	3,13

En la tabla 6.13 se muestran los valores de los parámetros ajustados para cada una de las muestras preparadas, así como el valor de actividad alfa añadida en cada muestra.

Como se observa en la tabla 6.13 el parámetro A (crecimiento máximo) se mantiene constante en este caso ya que la actividad de ²²⁶Ra en todas las muestras es del mismo orden. El parámetro b (relacionado con la cadena de desintegración del ²²⁶Ra) se mantiene constante para todas las muestras analizadas debido a que el único causante del crecimiento de la actividad alfa en el vial es la actividad de ²²⁶Ra como se ha visto en los casos anteriormente estudiados. El parámetro C relacionado con la actividad alfa inicial va incrementando con el aumento de la actividad alfa total. Cabe destacar que en este caso los errores asociados a la actividad calculada a tiempo cero “C” son inferiores a los obtenidos en el ca-

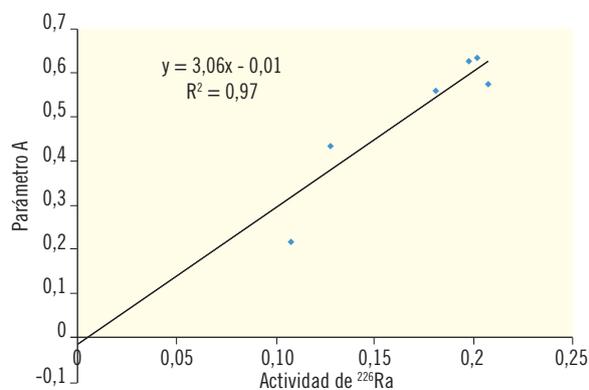
so anterior debido a que se trabaja con una actividad de Ra del orden de los 0,2 Bq/kg en las tres muestras.

De forma análoga a lo realizado anteriormente se calculó la relación entre el parámetro A de cada ajuste con la actividad de ²²⁶Ra para cada una de las muestras obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 6.14.

Se observa que la relación entre la actividad de ²²⁶Ra añadida y el parámetro A (que representa el crecimiento máximo) se aproxima a tres. Para ilustrar mejor este fenómeno se realizó el ajuste lineal entre el parámetro A y la actividad de ²²⁶Ra para todas las muestras analizadas. Dicho ajuste se muestra en la figura 6.29.

Se observa que, como se había visto anteriormente, la relación A/²²⁶Ra (relación entre el crecimiento máximo

Figura 6.29. Ajuste lineal del parámetro "A" calculado frente la actividad de ^{226}Ra añadida a cada muestra.



y la actividad de ^{226}Ra añadida) tiende a tres, el número de descendientes de vida corta y emisores alfa del ^{226}Ra (^{222}Rn , ^{218}Po y ^{214}Po).

Se puede concluir que los ajustes propuestos permiten calcular el índice de actividad alfa total a tiempo cero en muestras que contienen ^{226}Ra a partir de dos medidas realizadas a distintos tiempos.

Se propone que en caso de observar la presencia del pico de ^{214}Po , descendiente de ^{226}Ra , se realice una segunda medida a tiempo superior de modo que se pue-

da calcular el parámetro C (índice de actividad alfa total a tiempo cero) mediante la ecuación propuesta.

Cabe destacar que una de las ventajas de este método es el poder observar la respuesta instrumental (espectro) y por tanto detectar si la muestra contiene o no Ra y que una medida al cabo de dos horas de la preparación del vial tiene menos error que el ajuste propuesto.

6.2.3.2. Optimización del modelo propuesto con aguas naturales

Con el fin de validar el modelo propuesto para la determinación de ^{226}Ra se realizó la determinación de los índices alfa total y beta total en las muestras de aguas naturales descritas en el anexo 10.2 a distintos tiempos después de la preparación del vial. El modelo se ha aplicado a los pares de medidas correspondientes a las 2 horas y las 144 horas después de la preparación del vial obteniéndose los resultados, para el índice de actividad alfa total, que se muestran en la tabla 6.15.

Los resultados muestran que en las aguas estudiadas la predicción del modelo para el índice de actividad alfa total presenta una exactitud (expresada como porcentaje de error) inferior al 10 %. Esto no se cumple para las aguas POT- B, donde no se alcanza el límite de detección del método y por lo tanto no puede aplicarse el

Tabla 6.15: Evaluación de los parámetros calculados para el ajuste propuesto en las ocho aguas naturales estudiadas.

Muestra	Actividades medidas		Parámetros del ajuste			Valores de referencia ⁽³⁾		Exactitud	
	Actividad 1 ⁽¹⁾ (Bq/kg)	Actividad 2 ⁽²⁾ (Bq/kg)	A (Bq/kg)	C (Act α) (Bq/kg)	Act ^{226}Ra (Bq/kg)	(Act α) (Bq/kg)	Act ^{226}Ra (Bq/kg)	(Act α) %	Act ^{226}Ra %
SUBT-A	1,974 ± 0,176	2,703 ± 0,155	1,129 ± 0,313	1,957 ± 0,640	0,376 ± 0,104	2,170 ± 0,206	0,467 ± 0,114	-9,8	19,5
SUBT-B	6,283 ± 0,152	6,507 ± 0,164	0,347 ± 0,303	6,278 ± 0,624	0,116 ± 0,101	6,225 ± 0,583	0,134 ± 0,018	0,9	13,4
POT-A	1,315 ± 0,078	2,330 ± 0,088	1,572 ± 0,162	1,292 ± 0,453	0,524 ± 0,054	1,385 ± 0,175	0,552 ± 0,064	-6,7	5,1
POT-D	0,398 ± 0,010	0,764 ± 0,037	0,567 ± 0,056	0,390 ± 0,241	0,198 ± 0,019	0,280 ± 0,038	0,214 ± 0,033	39,3	-7,7
POT-B	< 0,025	< 0,025	-	-	-	0,038 ± 0,013	0,002 ± 0,001	-	-
POT-C	0,031 ± 0,017	0,047 ± 0,013	0,025 ± 0,028	0,031 ± 0,192	0,008 ± 0,009	0,060 ± 0,015	0,004 ± 0,001	-48,7	100,0
SUP-A	0,182 ± 0,010	0,173 ± 0,034	-0,014 ± 0,052	0,182 ± 0,055	-0,005 ± 0,017	0,186 ± 0,029	0,005 ± 0,003	-2,1	209,5
SUP-B	0,098 ± 0,023	0,105 ± 0,028	0,011 ± 0,050	0,098 ± 0,081	0,004 ± 0,017	0,099 ± 0,024	0,004 ± 0,001	-1,1	7,0

(1) Actividad 1: Actividad medida al cabo de dos horas de la preparación del vial.

(2) Actividad 2: Actividad medida al cabo de 144 horas de la preparación del vial.

(3) Valores de referencia: Act α calculada a partir de la suma de las actividades de emisores alfa específicos (Anexo 10.4), Act ^{226}Ra tabla 10.4.

Tabla 6.16: Valores de actividad alfa total para las muestras de agua analizadas junto con la incertidumbre asociada, a las dos horas de preparar el vial.

Tiempo entre la preparación del vial y la medida (2 horas)		
Muestra	Actividad alfa (Bq/kg)	Incertidumbre (Bq/kg)
SUBT-A	1,974	0,075
POT-A	1,371	0,057
SUP-A	0,182	0,026
POT-B	0,021(<AMD)	-
POT-C	0,031	0,017
POT-D	0,398	0,035
SUP-B	0,098	0,023
SUBT-B	6,283	0,248

modelo y POT-C donde el valor de actividad es muy próximo a la AMD.

Se observa que para la estimación de ^{226}Ra hay dos grupos de muestras diferenciados, las que contienen una actividad del orden de 10^{-1} Bq (POT-A y D y SUBT-A y B) y las que contienen una actividad del orden de 10^{-3} Bq (POT-B y C y SUP-A y B). El modelo propuesto proporciona una exactitud (expresada como porcentaje de error) inferior al 20 % para el primer grupo mientras que para las muestras con un contenido muy bajo en ^{226}Ra los resultados presentan errores que pueden alcanzar valores entre el -100% el 200 %.

6.3. Aplicación del método a aguas naturales

6.3.1. Determinación del índice de actividad alfa total

Realizada la optimización del método, y tal y como indica la memoria técnica, se procedió a analizar ocho muestras reales de agua procedentes de distintos puntos de España y con características tanto fisicoquímicas como radioquímicas diversas que cubren la casuística esperable en el ámbito nacional. Dichas muestras son las descritas en el anexo 10.2.

Los análisis de estas muestras se realizaron por duplicado. Se realizaron las medidas a las dos horas de la pre-

Tabla 6.17. Valores de actividad alfa total para las muestras de agua natural analizadas junto con la incertidumbre asociada, a los 10 días de preparar el vial.

Tiempo entre la preparación del vial y la medida (10 días)		
Muestra	Actividad alfa (Bq/kg)	Incertidumbre (Bq/kg)
SUBT-A	2,703	0,082
POT-A	2,330	0,070
SUP-A	0,173	0,024
POT-B	0,026(<AMD)	-
POT-C	0,047	0,017
POT-D	0,764	0,042
SUP-B	0,105	0,021
SUBT-B	6,507	0,246

Tabla 6.18. Valores de actividad alfa total para las muestras de agua natural analizadas junto con la incertidumbre asociada a los dos días de preparar el vial.

Tiempo entre la preparación del vial y la medida (2 días)		
Muestra	Actividad alfa (Bq/kg)	Incertidumbre (Bq/kg)
SUBT-A	2,198	0,072
POT-A	1,526	0,043
POT-D	0,433	0,038

paración del vial y a los diez días para observar el crecimiento del radio en los casos en los que está presente dicho radionucleído. En la tabla 6.16 se muestran los valores del índice de actividad alfa medidos a las dos horas de la preparación del vial junto con la incertidumbre total asociada para cada una de las muestras analizadas.

La tabla 6.17 muestra los valores de actividad alfa medidos a los diez días de la preparación del vial junto con la incertidumbre total asociada para cada una de las muestras analizadas.

Comparando los resultados mostrados en ambas tablas (6.16 y 6.17) se observa un crecimiento apreciable de la actividad alfa total entre la medida a las dos horas y a los diez días de la preparación del vial para las aguas SUBT-A, POT-A y POT-D. Este hecho es debido a la presencia de ^{226}Ra .

Con el objetivo de poder comparar los valores de actividad alfa total obtenidos con los de los otros laboratorios integrantes del proyecto, las muestras que contienen radio, y que por consiguiente aumentan de actividad con el tiempo, se analizaron también al cabo de dos días de la preparación del vial puesto que éste es el tiempo mínimo que se debe esperar con las otras técnicas para evitar problemas de fondo. Estos resultados se muestran en la tabla 6.18.

En la figura 6.30 se presentan los valores del índice alfa total obtenidos al aplicar el método de concentración y medida por centelleo líquido frente al índice alfa total calculado como suma de los emisores alfa cuantificados por espectrometría alfa. La recta representa el valor teórico al cual se deberían ajustar los valores experimentales obtenidos mediante el método de concentración y medida por centelleo líquido.

En la figura 6.31, se presentan las muestras de agua de la gráfica 6.30 con valores de actividad alfa inferiores a 0,500 Bq/L.

Tal y como se observa en las figuras 6.30 y 6.31, el índice de actividad alfa total de las muestras analizadas por

concentración y medida por centelleo líquido concuerda con el índice de actividad alfa calculado a partir de la suma de los emisores alfa determinados por espectrometría alfa, excepto para las muestras POT-D y POT-C.

En el caso de la muestra POT-C la diferencia puede atribuirse a que los valores son próximos a la AMD.

En el caso de la muestra POT-D se sobrestima el valor si se compara con la suma de específicos, esto podría atribuirse al alto contenido de Ra en dicha muestra. Pero si se compara con la muestra POT-A, también con un alto contenido de Ra, no podemos decir que el problema de los resultados no concordantes en la muestra POT-D sea debido al contenido de Ra. Otra diferencia entre estas aguas es el de la diferente conductividad que presentan (POT-A= 700 mS/cm, POT-D=1295 mS/cm).

En general, el índice de actividad alfa total determinado por el método de concentración y medida por centelleo líquido concuerda con los valores de dicho índice calculado a partir de las determinaciones individuales por espectrometría alfa de los diferentes emisores alfa.

Figura 6.30 Índice de actividad alfa total por concentración y medida por centelleo líquido en función de la actividad alfa total en la muestra, determinada a partir de la suma de las determinaciones específicas de emisores alfa.

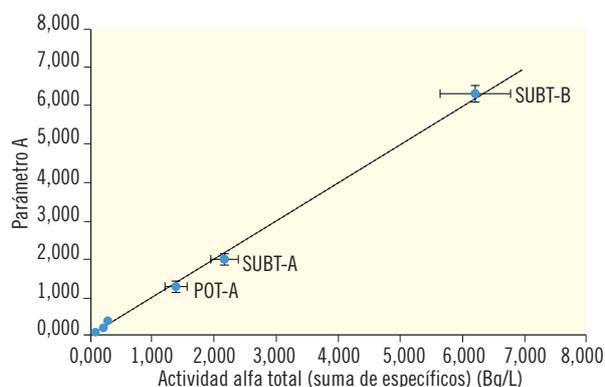
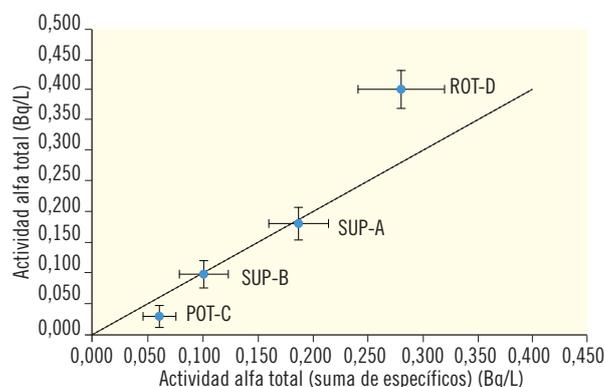


Figura 6.31. Índice de actividad alfa total por concentración y medida por centelleo líquido en función de la actividad alfa total en la muestra, determinada a partir de la suma de las determinaciones específicas de emisores alfa para las muestras con contenidos bajos de actividad alfa total inferiores a 0,5 Bq/L.



ESTUDIO COMPARATIVO DE LA APLICACIÓN
DE LOS TRES MÉTODOS



7.1. Muestras sintéticas

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para el índice de actividad alfa total al aplicar los tres métodos a las disoluciones sintéticas, fortificados con diferentes isótopos emisores alfa de origen natural (^{nat}U , ^{226}Ra y ^{210}Po), que han sido preparadas por cada laboratorio a partir de la muestra sintética sólida que se indica en el anexo 10.1. El objetivo es realizar un estudio comparativo de los resultados obtenidos considerando los tres métodos propuestos.

- método de coprecipitación y medida por contador proporcional (CPR) y por centelleo sólido de ZnS (CCS) (ver resultados en el apartado 5.3).
- método de concentración y medida por centelleo líquido (CCL) (ver resultados en el apartado 6.2).
- método de desecación y medida por contador proporcional (DPR) (ver resultados en el apartado 4.2).

7.1.1. Aplicación de los métodos propuestos

En la tabla 7.1 y en la figura 7.1 se presentan los valores medios del sesgo obtenidos al aplicar los tres métodos validados a las diferentes aguas sintéticas estudiadas.

Para el caso de los métodos de coprecipitación y concentración y medida por centelleo líquido (CPR, CCS y CCL), los resultados del sesgo (considerado como la di-

ferencia porcentual entre el valor de actividad alfa total detectado y la actividad alfa total añadida) para las muestras marcadas con ^{nat}U o ^{210}Po son bajos (inferiores al 15%). Para el método de desecación (DPR) en el caso de las muestras que contienen ^{210}Po se producen pérdidas de éste isótopo alcanzándose valores de sesgo negativos de hasta un -65%. Por otra parte en las muestras que contienen ^{226}Ra la actividad alfa total se sobrestima considerablemente y se obtienen valores de sesgo muy elevados, especialmente para el método de coprecipitación.

7.1.2. Aplicación de la corrección por impurezas del patrón de ^{226}Ra

En los apartados relativos a los métodos de coprecipitación (apartado 5.3) y de concentración y medida por centelleo líquido (apartado 6.2), se llegó a la conclusión que el patrón de ^{226}Ra , que fue utilizado para la optimi-

Figura 7.1. Sesgo obtenido en los tres métodos estudiados.

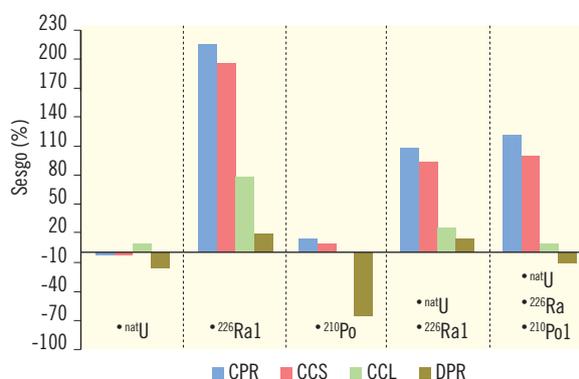


Tabla 7.1. Valores medios del sesgo obtenidos para los tres métodos estudiados.

Muestra	Composición	CPR		CCS		CCL		DPR	
		sesgo (%)	incertidumbre						
1	^{nat}U	-0,6	0,1	-2,2	0,3	7,79	2,6	-16,2	3,5
2	^{226}Ra	213	27	195	19	77,4	15	19,7	3
3	^{210}Po	15,3	2,4	9,8	1,3	0,4	0,1	-64,5	31,7
4	$^{nat}U + ^{226}Ra$	107,1	16,7	92,9	9,0	26,0	4,0	15,0	1,6
5	$^{nat}U + ^{226}Ra + ^{210}Po$	121,7	19,0	99,8	10,4	8,2	1,1	-9,0	1,0

CPR y CCS: Método de coprecipitación y medida en detector proporcional o por centelleo sólido.

CCL: método de concentración y medida por centelleo líquido.

DPR: método de desecación y medida en detector proporcional.

zación de los dos métodos, contenía impurezas de otros isótopos, concretamente de ^{210}Po , con actividades elevadas y que no constaban en el certificado del patrón. Dicho contenido en ^{210}Po puede falsear los resultados de los índices alfa total ya que la actividad de emisores alfa añadida a la muestra sintética es superior a la indicada en el certificado del patrón de ^{226}Ra ya que el ^{210}Po no se elimina en el proceso de preparación. El contenido de ^{210}Po en el patrón de ^{226}Ra se determinó por espectrometría alfa y se encontró que era de 0,7 Bq por 1 Bq de ^{226}Ra .

En la tabla 7.2 y en la figura 7.2 se presentan los valores medios del sesgo obtenidos al aplicar los dos métodos validados a las distintas aguas sintéticas, pero considerando la impureza de ^{210}Po en el patrón de ^{226}Ra .

Figura 7.2. Sesgo obtenido en los tres métodos estudiados teniendo en cuenta la contribución de la impureza de ^{210}Po en el patrón de ^{226}Ra . ¹ Se considera la contribución del ^{210}Po en el patrón de ^{226}Ra .

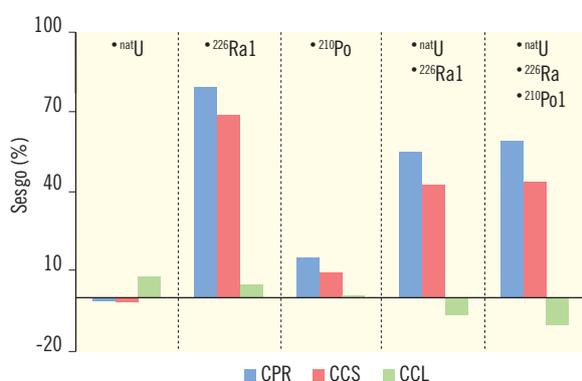


Tabla 7.2. Sesgo obtenido en los tres métodos estudiados, teniendo en cuenta la contribución de la impureza de ^{210}Po en el patrón de ^{226}Ra .

Muestra	Composición	CPR		CCS		CCL		DPR	
		sesgo (%)	incert.						
1	natU	-0,6	0,1	-2,2	0,3	8,0	2,7	—	—
2	^{226}Ra 1	79	10	69	7	4,2	1	—	—
3	^{210}Po	15,3	2,4	9,8	1,3	0,4	0,1	—	—
4	natU + ^{226}Ra 1	55,1	8,6	42,3	4,1	-6,3	1,0	—	—
5	natU + ^{226}Ra + ^{210}Po 1	58,9	9,2	43,2	4,5	-10,5	1,4	—	—

CPR y CCS: Método de coprecipitación y medida en detector proporcional o por centelleo sólido.

CCL: método de concentración y medida por centelleo líquido.

DPR: método de desecación y medida en detector proporcional.

¹ Se considera la contribución de ^{210}Po en el patrón de ^{226}Ra .

Si consideramos el método de concentración y medida por centelleo líquido, los valores de sesgo obtenidos para todas las muestras son muy bajos (inferiores al 10%). Para el método de coprecipitación los valores del sesgo en las muestras marcadas con patrón de ^{226}Ra han disminuido pero continúan siendo muy elevados, siendo correctos para las aguas sin ^{226}Ra .

7.1.3. Aplicación de la corrección considerando el momento en que se realiza la medida

Teniendo en cuenta los resultados observados en anteriores capítulos, sobre la importancia del momento de la medida en las muestras que contienen ^{226}Ra , se planteó la posibilidad de que los valores elevados de sesgo obtenidos por el método de coprecipitación pudieran estar relacionados con el crecimiento radiactivo del ^{226}Ra . Así, si comparamos las condiciones de medida de los métodos de desecación y medida por centelleo líquido y de coprecipitación se tiene que en el primero la medida se realiza a las dos horas de la preparación y el segundo a los 2 días.

En la tabla 7.3 y en la figura 7.3 se presentan los valores medios del sesgo obtenidos al aplicar para el procedimiento de coprecipitación un factor de corrección teórico por el crecimiento radiactivo al considerar que la medida de las muestras se realiza a las 2 horas después de la preparación en lugar de a los 2 días. La corrección se realiza considerando la actividad real de ^{226}Ra añadida (teniendo en cuenta la impureza del ^{210}Po).

Tabla 7.3. Sesgo obtenido en los tres métodos estudiados. En los valores obtenidos mediante el procedimiento de coprecipitación se aplicó un factor de corrección teórico por el crecimiento radiactivo del ²²⁶Ra teniendo en cuenta la contribución de la impureza de ²¹⁰Po en el patrón de ²²⁶Ra.

Muestra	Composición	CPR ²		CCS ²		CCL		DPR	
		sesgo (%)	incert.	sesgo (%)	incert.	sesgo (%)	incert.	sesgo (%)	incert.
1	natU	-0,6	0,1	-2,2	0,3	8,0	2,7	—	—
2	²²⁶ Ra ¹	30,4	5,3	-12	3,1	4,2	1	—	—
3	²¹⁰ Po	15,3	2,4	9,8	1,3	0,4	0,1	—	—
4	natU+ ²²⁶ Ra ¹	28,9	5,4	18,3	2,1	-6,3	1,0	—	—
5	natU+ ²²⁶ Ra+ ²¹⁰ Po ¹	29,8	5,7	17,0	2,2	-10,5	1,4	—	—

CPR y CCS: Método de coprecipitación y medida en detector proporcional o por centelleo sólido.

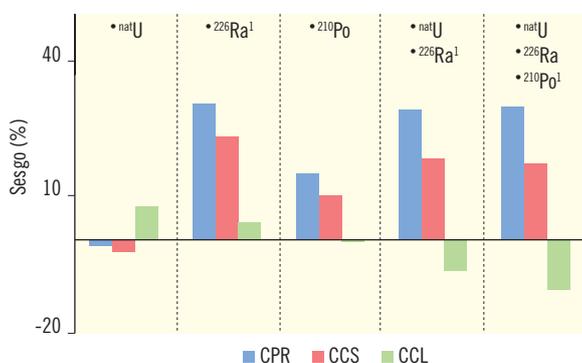
CCL: método de concentración y medida por centelleo líquido.

DPR: método de desecación y medida en detector proporcional.

¹ Se considera la contribución de ²¹⁰Po en el patrón de ²²⁶Ra.

² En el procedimiento de coprecipitación se aplica un factor de corrección por el crecimiento del ²²⁶Ra y para considerar la medida a las dos horas.

Figura 7.3. Sesgo obtenido en los tres métodos estudiados teniendo en cuenta la contribución de la impureza de ²¹⁰Po en el patrón de ²²⁶Ra. ¹Se considera la contribución del ²¹⁰Po en el patrón de ²²⁶Ra. ²Se considera un factor de corrección debido al crecimiento radiactivo del ²²⁶Ra.



El sesgo asociado al procedimiento de coprecipitación disminuye considerablemente con esta nueva corrección, pero en las muestras sintéticas mezcla de ²²⁶Ra, ²¹⁰Po y natU, el sesgo puede alcanzar valores de sobrestimación del 30%.

De acuerdo con los resultados presentados, el índice de actividad alfa total obtenido mediante el método de concentración y medida por centelleo líquido presenta

desviaciones del valor alfa total real, siempre inferiores al 15%. El método de coprecipitación también presenta desviaciones inferiores al 15% cuando se trata de muestras sin ²²⁶Ra, en el caso de que este isótopo esté presente las sobrestimaciones respecto al valor real pueden ser elevadas. En el caso del método de desecación, las desviaciones son inferiores al 20 %, con excepción de las muestras que contienen ²¹⁰Po ya que se producen pérdidas de este isótopo de hasta un 65%.

Estos resultados deben valorarse con reserva debido a las impurezas detectadas en el patrón de ²²⁶Ra que no constaban en el certificado del patrón.

7.2. Características radiactivas de las aguas nacionales

A partir de los análisis radiactivos efectuados en 75 muestras de aguas naturales, recogidas en distintos puntos de la geografía española, se ha realizado un análisis estadístico de dichos resultados para deducir, a partir de los mismos, la concentración de radiactividad tipo en un agua natural en nuestro País.

En la figuras 7. 4 y 7.5 se muestran, para las 75 aguas naturales consideradas en el presente estudio, los niveles de actividad (en representación lineal y logarítmica) de ²³⁸U (negro), ²²⁶Ra (rojo), ²¹⁰Po (azul) y ²³²Th (cian).

Figura 7.4 Niveles de actividad de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Po y ^{232}Th en las 75 aguas naturales estudiadas. Representación lineal.

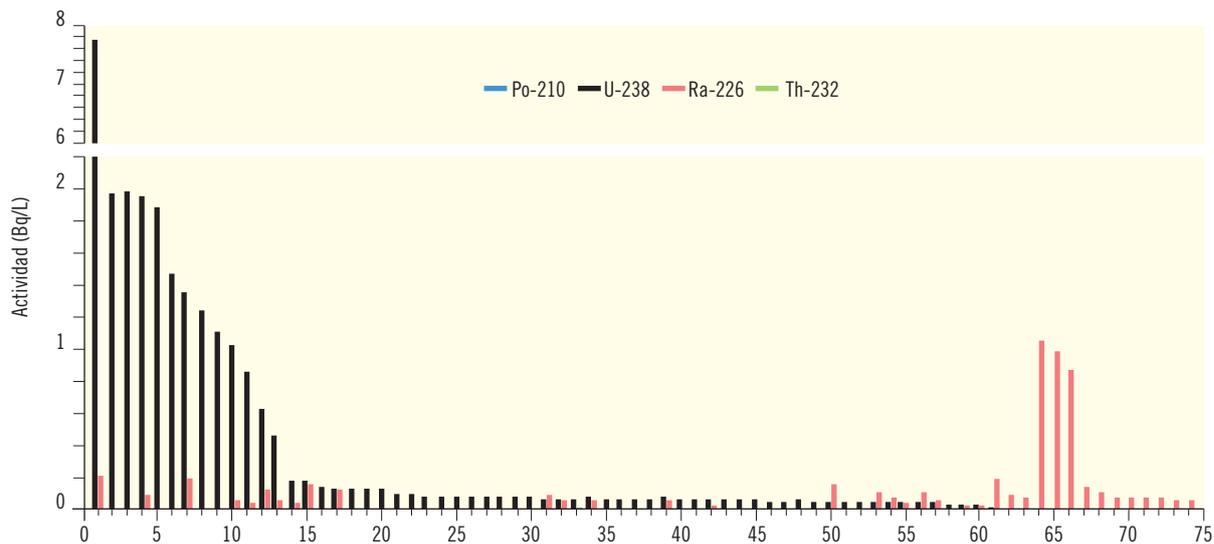


Figura 7.5 Niveles de actividad de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Po y ^{232}Th en las 75 aguas naturales estudiadas. Representación logarítmica.

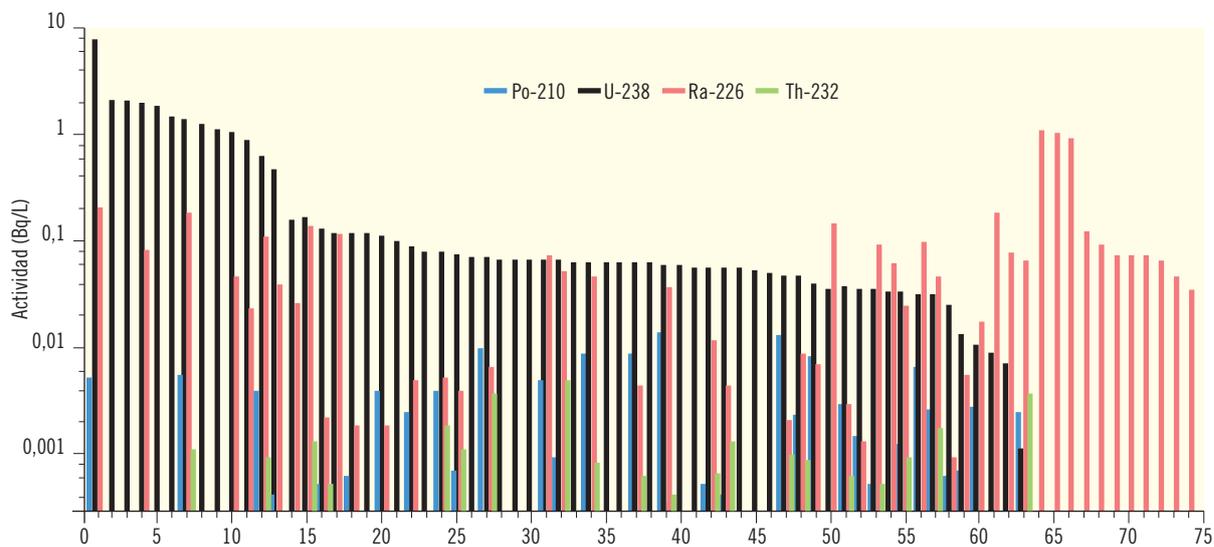


Figura 7.6. Distribución de los niveles de actividad en las muestras de agua natural recogidas en diferentes puntos de la geografía española.

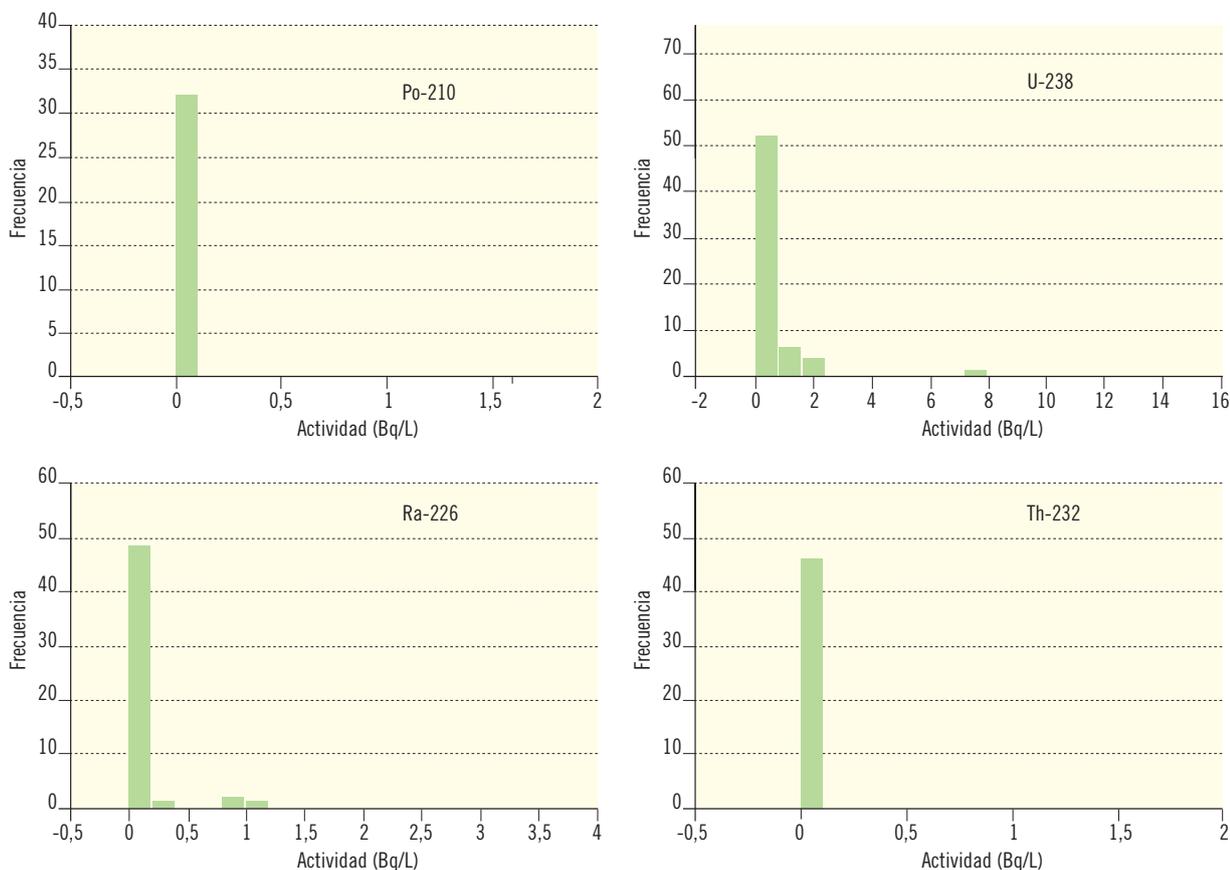


Tabla 7.4 Valores estadísticos de los niveles de actividad de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Po y ^{232}Th de las 75 muestras de aguas

Radionucleido	^{238}U	^{226}Ra	^{210}Po	^{232}Th
Rango (Bq/L)	0,0011 – 7,69	0,0009 – 1,040	0,0003 – 0,0135	0,0003 - 0,0048
Media (Bq/L)	0,4240	0,1050	0,0037	0,0013
Mediana (Bq/L)	0,0630	0,0455	0,0025	0,0009
Desviación (Bq/L)	1,0820	0,2212	0,0037	0,0012
Curtosis	33,32	12,51	0,97	3,61
C. Asimetría	5,24	3,61	1,28	2,07

En la tabla 7.4 se muestran los parámetros estadísticos de los niveles de actividad de los radionucleidos considerados. Asimismo, en la figura 7.6 se muestra la distribución de los niveles de actividad de los cuatro radionucleidos considerados en las 75 aguas naturales.

De todas las muestras de agua analizadas, en 64 de ellas (85.3%) hay presencia cuantificable de ^{238}U y, de éstas,

solo 42 tienen además presencia cuantificable de ^{226}Ra . Por lo que, en un 56% de las aguas naturales hay presencia cuantificable de ^{238}U y ^{226}Ra . Por otro lado, tan solo un 15% del total de muestras de agua natural consideradas poseen únicamente actividad cuantificable de ^{226}Ra , luego puede deducirse que es relativamente poco frecuente la presencia de este radionucleido y no simultáneamente del ^{238}U . Como puede apreciarse en las fi-

Figura 7.6 Distribución de los niveles de actividad en las muestras de agua natural recogidas en diferentes puntos de la geografía española en las que hay presencia de U y Ra.

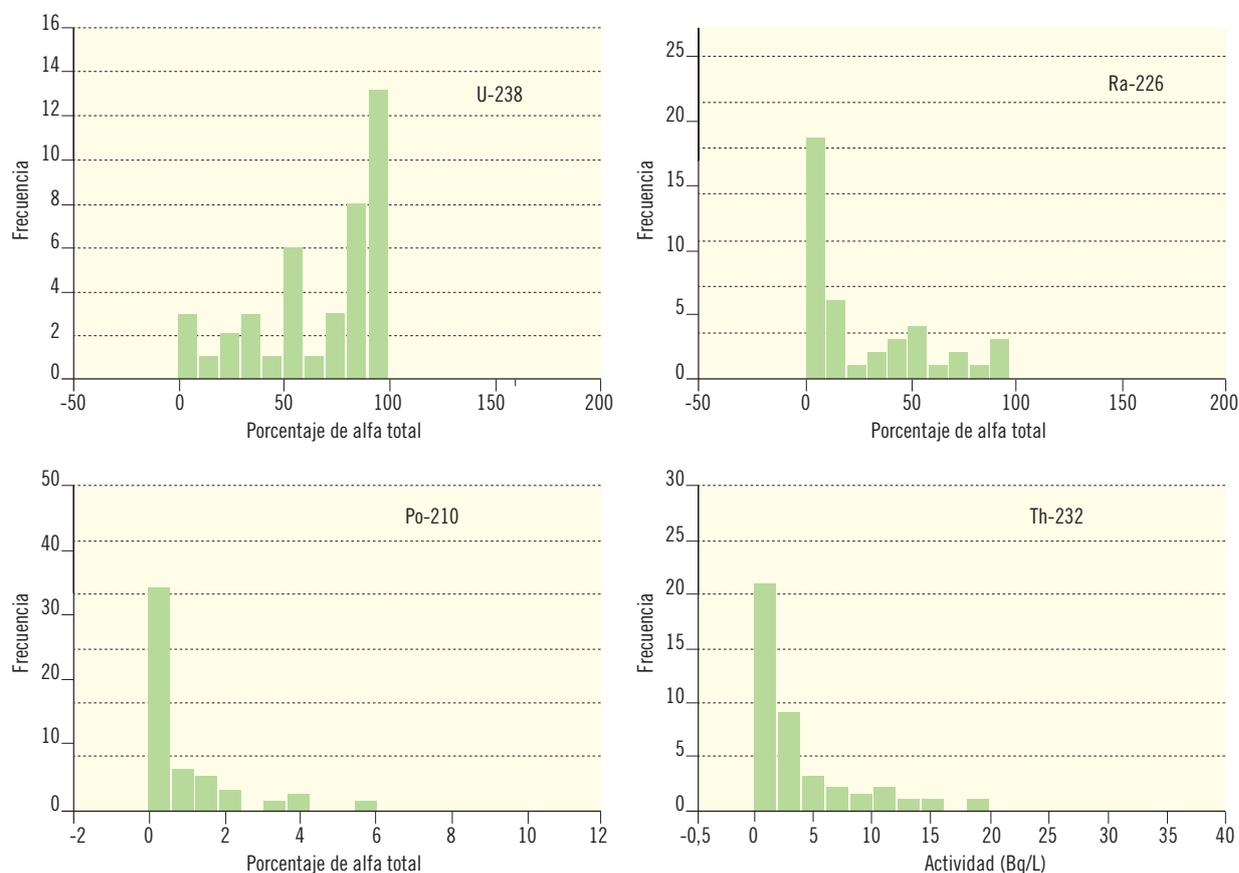


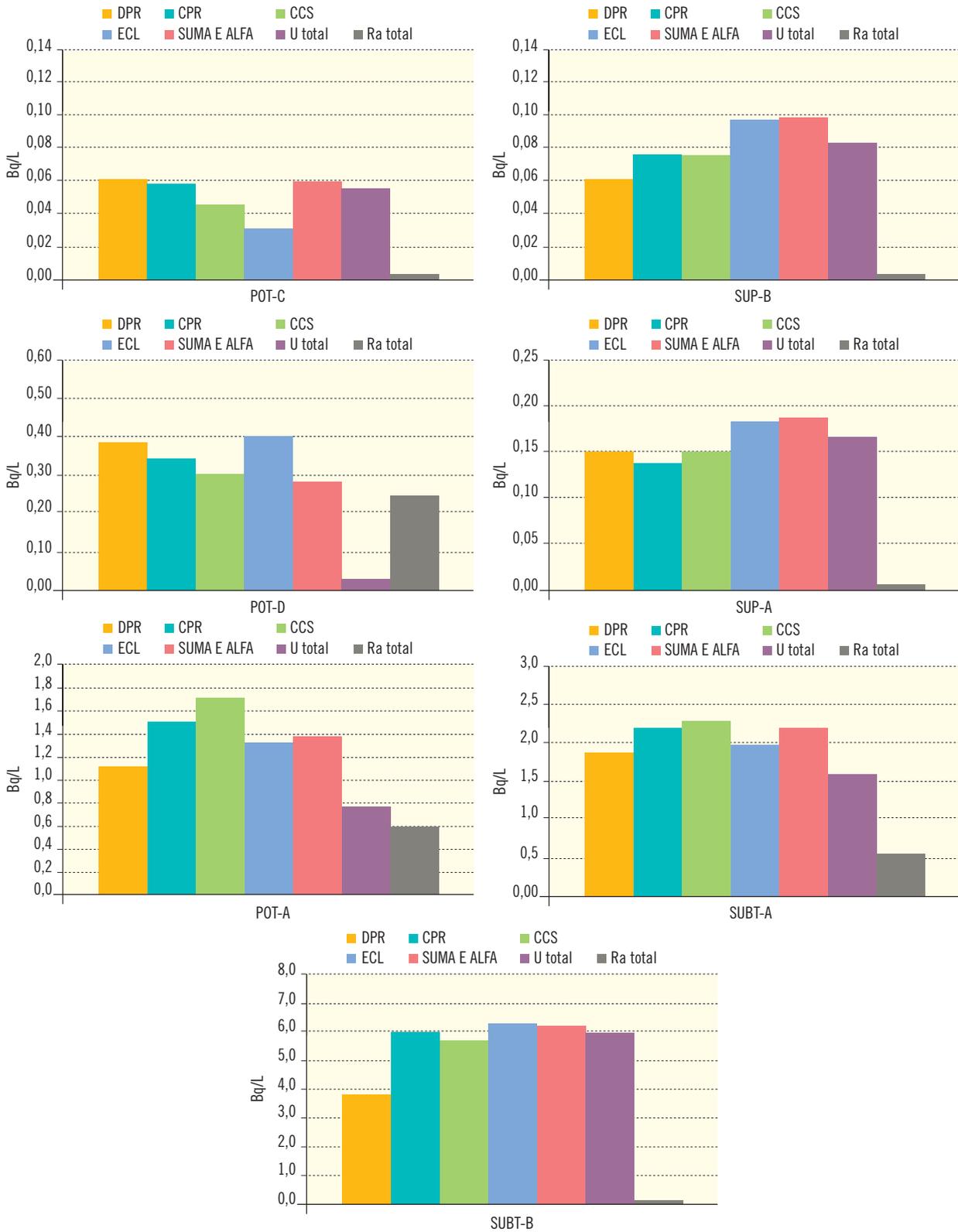
Tabla 7.5. Porcentaje de la presencia de cada radionucleido frente al total de los existentes

Radionucleido	^{238}U	^{226}Ra	^{210}Po	^{232}Th
Rango (%)	1,7 – 97,9	1,6 – 95,1	0,0 – 19,9	0,0 - 5,5
Media (%)	67,3	28,4	3,4	0,9
Mediana (%)	80,7	13,3	0,9	0,3
Desviación (%)	29,3	29,4	4,7	1,3
Curtosis	-0,54	-0,42	3,27	3,72
C. Asimetría	-0,81	0,94	1,84	1,98

guras y tablas anteriores, la presencia de ^{210}Po y ^{232}Th es, en comparación con el ^{238}U y ^{226}Ra , prácticamente despreciable. De hecho, un 42% y un 30% respectivamente de las muestras presentan actividad cuantificable de ^{210}Po y ^{232}Th con un promedio de 3,7 mBq/L para el ^{210}Po y 1,3 mBq/L para el ^{232}Th , siendo el valor más elevado encontrado de 13,5 y 4,8 mBq/L de ^{210}Po y ^{232}Th respectivamente.

Por otro lado, se ha realizado para cada uno de los radionucleidos considerados en aquellas aguas en las que éstos existen, un análisis estadístico sobre el porcentaje de su actividad con respecto a la suma total de actividades de todos los radionucleidos presentes en cada agua, siempre que, al menos, haya una presencia cuantificable de ^{238}U y ^{226}Ra . En la tabla 7.5 se muestran los resultados y en la figura 7.6 la distribución de actividad.

Figura 7.7. Comparación de los resultados obtenidos al aplicar los métodos optimizados a las muestras naturales.



A partir de los resultados obtenidos en el cálculo de la mediana, se puede deducir que en las muestras de agua naturales, en la que hay presencia de ^{238}U y ^{226}Ra , el 80% de la actividad alfa total está presente como consecuencia de la existencia de ^{238}U en la misma y por su parte, tan sólo el 13% debido a la presencia de ^{226}Ra .

Por tanto, a partir de los resultados anteriores, **se puede concluir que el 85% de las aguas naturales de España que poseen actividades mesurables de radionucleidos naturales, tienen presencia cuantificable de ^{238}U y, el resto, un 15%, el índice alfa total es debido prácticamente a la presencia de ^{226}Ra .** Ahora bien, del total de las muestras consideradas, el 56% posee una concentración cuantificable de ^{226}Ra y ^{238}U . De éstas, el 80% del índice alfa total es debido a la presencia de ^{238}U , y, tan solo un 13% es como consecuencia de la presencia de ^{226}Ra .

7.3. Muestras naturales

Con la finalidad de llevar a cabo dicho estudio comparativo, una vez optimizados los tres métodos objeto de estudio en este proyecto, se aplicaron a las ocho muestras naturales procedentes de diferentes regiones de España (ver anexo 10.2). Para cada una de las muestras se realizó también la determinación de los isótopos de Ra (^{226}Ra , ^{224}Ra), isótopos de U (^{238}U , ^{235}U , ^{234}U), ^{210}Po y ^{232}Th , y se estableció un valor de referencia del índice de actividad alfa total a partir de la suma de estas concentraciones (suma de específicos). Estas determinaciones se han llevado a cabo por triplicado entre los laboratorios. Los valores de estas determinaciones se recogen en las tablas del anexo 10.3.

En la figura 7.7 se presentan los valores del índice de actividad alfa total obtenidos aplicando los métodos propuestos y se comparan con el valor de referencia (suma de específicos). Asimismo, se representan las concentraciones totales de U y Ra, ya que los resultados mostraron que la contribución conjunta de estos isótopos representaba más del 95% del contenido total de

la actividad debida a emisores alfa. En general, las concentraciones de isótopos de U son superiores a las de Ra en todos los casos a excepción de la muestra POT-D. En cuanto a los demás emisores alfa, el ^{210}Po suponía una contribución muy pequeña, inferior al 5%, y las concentraciones de ^{232}Th fueron siempre inferiores a la actividad mínima detectable.

Los resultados de la muestra POT-B no se presentan, ya que fueron inferiores a la actividad mínima detectable en todos los casos.

La comparación de los resultados obtenidos a partir de la aplicación de los diferentes métodos, mostró que en general existe una buena concordancia entre los valores de los índices de actividad obtenidos al aplicar cada uno de los métodos y el valor de referencia (suma de específicos).

En el caso de la muestra POT-D, los valores para el índice de actividad alfa total obtenidos al aplicar los tres métodos son coincidentes entre sí. Sin embargo, esta actividad no coincide con el valor de referencia (suma de específicos) en el caso del método de concentración y medida por centelleo líquido. Estas diferencias no se pueden atribuir al elevado residuo salino que presenta la muestra (5 g/L) ya que otras de las muestras analizadas presentan un residuo seco similar (POT-A) y la presencia de sales no afecta en la medida por centelleo líquido.

En el caso de la muestra SUBT-B, los resultados son correctos excepto para el método de desecación, el cual presenta un valor un 30% inferior al valor de referencia (suma de específicos). Pese a ser la muestra con mayor contenido radioactivo, ésta presentaba un residuo seco de 2,1 g/L, un valor inferior al de las otras muestras analizadas (POT-A y POT-D). Sin embargo, dado que la muestra provenía de una zona industrial es posible que existan especies químicas que den lugar a una mayor autoabsorción, tal como se observó en los estudios de optimización de dicho método trabajando con sulfatos.

APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS POR LOS LABORATORIOS
IMPLICADOS EN EL PROYECTO



8

El objetivo de estas experiencias es el de estudiar la precisión de los métodos puestos a punto en este trabajo, en condiciones totalmente diferentes a las habidas durante el proceso de su desarrollo y puesta a punto. En algunos casos también se ha valorado la exactitud de dichos métodos

8.1. Método de desecación

En este apartado se muestran los resultados obtenidos al aplicar el procedimiento de desecación y posterior medida, ya sea mediante contador proporcional o contador de ZnS a las dos muestras naturales seleccionadas al efecto, SUBT-A y SUBT-B, por los tres laboratorios implicados en el proyecto. La tabla 8.1 presenta los valores del índice de actividad alfa total (Act.), la incertidumbre asociada (Incert.), la desviación estándar entre réplicas (s, n=3), así como la suma de específicos.

De los resultados obtenidos se puede observar que para la muestras Subt-A los tres laboratorios han obtenido

valores de índice de actividad alfa total por desecación próximos entre sí, hecho que queda constatado en el valor de desviación entre laboratorios (inferior al 30%). Por el contrario, para la muestra Subt-B, ninguno de los laboratorios ha obtenido un valor de índice de actividad coincidente con el resto y, tan solo el laboratorio tres ha obtenido el valor de índice de actividad alfa total más próximo al valor de actividad de la suma total de los emisores específicos. En todos los casos, la preparación de la muestra ha sido realizada en días diferentes y por analistas diferentes. En cuanto a las medidas, éstas se han realizado en contadores proporcionales pertenecientes a los diferentes laboratorios, empleando en todos los casos el mismo patrón de referencia (²⁴¹Am), pero diferentes condiciones instrumentales.

En la figura 8.1 se muestran los resultados obtenidos por los diferentes laboratorios.

Los resultados presentados en este apartado muestran que aun cuando se utilice el mismo patrón de referen-

Fig. 8.1. Comparación de los índices de actividad alfa total obtenidos por los tres laboratorios mediante el método de desecación.

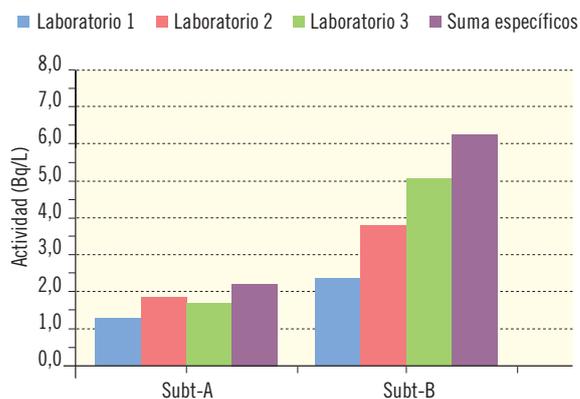


Tabla 8.1. Resultados de la aplicación del método desecación.

Id.	Laboratorio 1			Laboratorio 2			Laboratorio 3			Desviación entre laboratorios	Suma de específicos	
	Act.	Incert.	σ	Act.	Incert.	σ	Act.	Incert.	σ		Act.	Incert.
SUBT-A	1,16	0,26	0,29	1,53	0,70	0,09	1,70	0,79	0,25	28%	2,170	0,206
SUBT-B	2,30	0,50	0,16	3,79	1,78	0,94	5,04	2,32	0,90	137 %	6,225	0,583

Tabla 8.2. Resultados de la aplicación del método de coprecipitación (actividad alfa total referida al ^{230}Th).

Laboratorio	Detector (medida a los dos días)	Alfa total (suma específicos)	Muestra agua: SUBT-A (25% ^{226}Ra , 75% $^{\text{nat}}\text{U}$; ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$:5,5)				
			número de réplicas	Actividad alfa total (Bq/L)	σ	CV (%)	Sesgo (%)
2	ZnS	2,17	3	2,41	0,15	6,1	11
1			2	2,28	0,21	9,0	5
Promedio (2 laboratorios)			5	2,36	0,16	6,8	9

Tabla 8.3. Resultados de la aplicación del método de coprecipitación (actividad alfa total referida al ^{230}Th).

Laboratorio	Detector (medida a los dos días)	Alfa total (suma específicos)	Muestra agua: SUBT-B (90% $^{\text{nat}}\text{U}$; ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$:1)				
			número de réplicas	Actividad alfa total (Bq/L)	σ	CV (%)	Sesgo (%)
2	ZnS	6,2	3	5,41	0,20	3,7	-12,7
1			3	5,70	0,38	6,7	-8,1
Promedio (2 laboratorios)			5	5,55	0,31	5,6	-10,4

cia, se pueden obtener índices de actividad alfa total por el método de desecación que difieren considerablemente entre sí, lo cual lleva a la conclusión, que además de seleccionar el patrón de referencia más adecuado para reproducir el contenido real de emisores alfa existente en la muestra analizada, es necesario tener en cuenta también otros factores para disminuir las variabilidades aquí observadas.

8.2. Método de coprecipitación

En este apartado se presentan los resultados obtenidos al aplicar el procedimiento de coprecipitación descrito en el anexo 10.6, a las dos muestras naturales SUBT-A y SUBT-B, por los tres laboratorios implicados en el proyecto. Las tablas 8.2 y 8.3 presentan los valores del índice de actividad alfa total promedio de las réplicas, la desviación estándar entre réplicas, el CV (%), el sesgo, así como la suma de específicos.

Como puede observarse, los resultados obtenidos por los laboratorios 1 y 2 son concordantes entre sí. En estos casos, la preparación de la muestra fue realizada en días diferentes y por analistas diferentes. En cuanto a las medidas, éstas se realizaron en el mismo equipo, empleando los mismos reactivos, patrones de calibración y condiciones instrumentales. Como puede observarse, las desviaciones relativas del método (CV (%)) considerando los dos laboratorios fueron del 6,8 y 5,6 % y el sesgo del 9 y 10% (calibración realizada con ^{230}Th).

En las tablas 8.4 y 8.5 se comparan los resultados obtenidos por los tres laboratorios. En el caso del laboratorio tres, los análisis fueron realizados por otro analista empleándose otros equipos diferentes, reactivos y patrón de calibración. Como el laboratorio tres únicamente tenía calibrados los equipos con ^{241}Am en un contador proporcional, en las tablas 8.4 y 8.5 se presenta la actividad alfa total referida a este patrón.

Tabla 8.2.3. Resultados de la aplicación del método de coprecipitación (actividad alfa total referida al ^{241}Am).

Laboratorio	Detector (medida a los dos días)	Alfa total (suma específicos)	Muestra agua: SUBT-A (25% ^{226}Ra , 75% $^{\text{nat}}\text{U}$; ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$:5,5)					
			número de réplicas	Actividad alfa total (Bq/L)	σ	CV (%)	Sesgo (%)	
2	ZnS	2,17	3	2,11	0,13	6,3	-2,7	
1			2	2,06	0,10	4,9	-5,1	
Promedio (2 laboratorios)			5	2,09	0,04	1,7	-3,9	
3	Proporcional		3	2,10	0,10	4,8	-3,2	
1			2	1,91	0,19	9,9	-12,0	
Promedio (2 laboratorios)			5	2,01	0,13	6,7	-7,6	
Promedio total (3 laboratorios)			10	2,07	0,07	3,3	-4,7	

Tabla 8.2.4. Resultados de la aplicación del método de coprecipitación (actividad alfa total referida al ^{241}Am).

Laboratorio	Detector (medida a los dos días)	Alfa total (suma específicos)	Muestra agua: SUBT-A (25% ^{226}Ra , 75% $^{\text{nat}}\text{U}$; ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$:5,5)					
			número de réplicas	Actividad alfa total (Bq/L)	σ	CV (%)	Sesgo (%)	
2	ZnS	6,2	3	4,81	0,19	4,0	-22,3	
1			3	5,49	0,31	5,6	-11,4	
Promedio (2 laboratorios)			6	5,15	0,44	8,5	-16,9	
3	Proporcional		3	4,25	0,21	5,0	-31,5	
1			3	5,04	0,90	17,9	-18,7	
Promedio (2 laboratorios)			6	4,72	0,78	9,9	-23,8	
Promedio total (3 laboratorios)			12	4,96	0,62	12,6	-20,0	

También en este caso los resultados son concordantes. Las desviaciones relativas (CV (%)) del método de coprecipitación considerando los tres laboratorios fueron de 3,3 y 12,6 % y el sesgo del -20 y -4,7 % (calibración realizada con ^{241}Am). Por lo tanto con este patrón de calibración se subestima el valor real de la actividad alfa total de la muestra.

Los resultados presentados en este apartado muestran que en el caso de aplicar el método de coprecipitación a muestras naturales que contienen actividades elevadas de radio y/o uranio, (habiendo participando tres laboratorios distintos), la precisión del método es inferior al 13 % considerando los dos tipos de detectores utilizados (ZnS y proporcional).

Tabla 8.6. Resultados de la aplicación del método de concentración y medida por centelleo líquido.

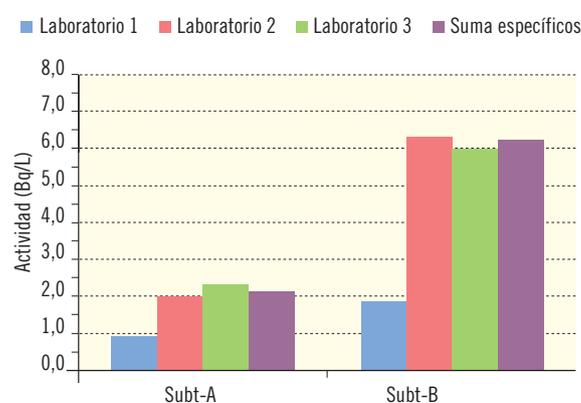
Id.	Laboratorio 1			Laboratorio 2			Laboratorio 3			Desviación entre laboratorios		Suma de específicos	
	Act.	Incert.	σ	Act.	Incert.	σ	Act.	Incert.	σ	(1)	(2)	Act.	Incert.
SUBT-A	0,93	0,17	0,13	2,246	0,053	0,001	1,974	0,051	0,152	40,47%	11,22%	2,170	0,206
SUBT-B	1,86	0,23	0,07	5,942	0,249	0,220	6,283	0,176	0,176	52,42%	5,13%	6,225	0,583

(1) \neq Centelleador, \neq patrón, (2) = Centelleador, = patrón

Los valores de Act. e Incert. son el valor promedio de las réplicas.

Los valores σ son la desviación estándar del valor de la actividad de las réplicas.

Fig. 8.2. Comparación de los índices de actividad alfa total obtenidos por los tres laboratorios con la suma de específicos.



8.3. Método de concentración y medida por centelleo líquido

En este apartado se presentan los resultados obtenidos al aplicar el procedimiento de concentración y medida por centelleo líquido, a las dos muestras naturales SUBT-A y SUBT-B, por los tres laboratorios implicados en el proyecto. La tabla 8.6 presenta los valores del índice de actividad alfa total (Act.), la incertidumbre asociada (Incert.), la desviación estándar entre réplicas (s , $n=3$), así como las desviaciones entre laboratorios y la suma de específicos.

Como puede observarse, los resultados obtenidos por los laboratorios 2 y 3 son concordantes entre sí. En estos casos, la preparación de la muestra fue realizada en días diferentes y por analistas diferentes. En cuanto a las medidas, éstas se realizaron en el mismo equipo, empleando los mismos reactivos, patrones de calibración y condiciones instrumentales. Como puede observarse, las desviaciones obtenidas entre ambos laboratorios fueron del 11 y el 5% para las muestras consideradas (desviación entre laboratorios – 2).

En el caso del laboratorio 1, los análisis fueron realizados por otro analista empleándose otro equipo, dife-

rentes reactivos y patrón de calibración. Las condiciones instrumentales, sin embargo, no se optimizaron para estas condiciones de medida, sino que se tomaron las mismas que los laboratorios 2 y 3. Tal como se observa en la tabla, las desviaciones en este caso fueron del 40 y del 50 % (desviación entre laboratorios – 1).

En la figura 8.2 se muestran los resultados obtenidos por los diferentes laboratorios. Como se ha comentado anteriormente, los resultados de los laboratorios 2 y 3 concuerdan con la suma de específicos. Sin embargo, los resultados del laboratorio 1 no concuerdan, debido a que no se trabajó en condiciones instrumentales debidamente optimizadas.

Los resultados presentados en este apartado muestran que, en el caso de realizar la medida por centelleo líquido, la optimización de las ventanas de conteo y el parámetro de discriminación de impulsos (PSA), utilizando los patrones adecuados (^{40}K y ^{236}U), es un elemento crítico para obtener resultados satisfactorios.

CONCLUSIONES



9

Inicialmente se van a destacar las principales conclusiones que se desprenden de cada uno de los desarrollos efectuados, en base a las tres metodologías utilizadas y puestas a punto en el presente estudio, para finalmente destacar algunas conclusiones que se obtienen del análisis conjunto de dichas tres metodologías.

9.1. Método de desecación

El método de desecación es el más fácil y menos costoso de aplicar aunque, sin embargo y debido a su misma sencillez, adolece de numerosos inconvenientes y variabilidades. En su favor debe destacarse que a diferencia de otras metodologías, mediante el método de desecación, y utilizando como equipo de medida un contador proporcional preparado para la medida simultánea de recuentos alfa y beta, se puede también determinar el índice de actividad beta total de la muestra y, conocida la concentración de potasio natural de la citada muestra, es posible determinar su índice de actividad beta resto.

En primer lugar, es un método que posee una gran variabilidad asociada a la preparación y medida de las muestras de agua, así como a la preparación de los patrones de calibrado. En particular, este método no es recomendable aplicarlo para muestras de agua con conductividades superiores a 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$, puesto que los volúmenes necesarios para obtener un depósito salino adecuado son inferiores a 125 mL y por lo tanto, se aumenta considerablemente el valor de actividad mínima detectable y la variabilidad asociada a la preparación de la muestra.

De los resultados obtenidos en este estudio se deducen las siguientes conclusiones:

a) Preparación de la curva de calibrado en eficiencia.

Para la fabricación de patrones con los que calibrar en eficiencia a los contadores proporcionales o a los detectores de ZnS(Ag), el uso como sustrato salino de las sales de nitrato sódico parece ser el más adecuado, dado que presenta la mayor estabilidad temporal y la mejor mecánica del depósito frente a los otros sustratos salinos ensayados (carbonato y sulfato sódico). El rango de espesores másicos recomendable para fabricar la

curva de calibrado en eficiencia está entre 30 – 180 mg. Por otro lado, de las experiencias realizadas, se deduce que no es recomendable el uso de planchetas con depósitos de espesor nulo para la fabricación de las curvas de calibrado en eficiencia, mientras que, sin embargo, es aconsejable realizar un tratamiento de abrasión química con HCl cc al interior de todas las planchetas, tanto sean destinadas a alojar muestras como patrones, para mejorar la distribución de ambos tipos de fuentes y, por lo tanto, la homogeneidad del depósito salino producido.

Finalmente, se recomienda el uso del ^{230}Th como patrón de calibración debido a que, por un lado, el índice de actividad calculado, utilizando dicho patrón como referencia, reproduce adecuadamente la actividad alfa total existente en una muestra, cuando en ésta abundan los isótopos del uranio. Por otro lado, presenta la misma exactitud en la determinación del índice de actividad alfa total que el que se obtiene utilizando $^{\text{nat}}\text{U}$ como patrón de referencia. Este resultado se satisface para cualquier tipo de muestra de agua sintética y/o natural analizada en este estudio. Además, debe tenerse en cuenta, tal y como se detalla en el apartado 7.2, en donde se ha realizado una estadística de la concentración de los diferentes radionucleidos naturales presentes en un amplio conjunto de aguas naturales recogidas en España, que la posible agua tipo puede caracterizarse por poseer un 85% de ^{238}U , frente a tan sólo un 15% de ^{226}Ra , siendo comparativamente despreciable la presencia en las mismas de ^{232}Th y ^{210}Po , lo cual apoyaría el uso del antes seleccionado radionucleido como patrón de calibrado. Finalmente, la adquisición de patrón del patrón de ^{230}Th es menos problemática que la adquisición de $^{\text{nat}}\text{U}$, ya que se trata de un solo radionucleido, frente al segundo patrón, que es el resultado de una mezcla de dos isótopos de Uranio: ^{234}U y ^{238}U .

b) Medida. Incertidumbres

Las medidas de muestras de agua en las que el índice de actividad alfa total es únicamente debido a la presencia de uranio, se observa que es constante en el tiempo. Los valores del índice alfa total calculados utilizando como patrón de referencia ^{230}Th o $^{\text{nat}}\text{U}$ reproducen la actividad alfa realmente presente en la muestra, mien-

tras que cuando se usa el ^{241}Am como patrón de calibración el valor del índice alfa total es sistemáticamente subestimado respecto al valor real de la actividad alfa existente.

En muestras de agua con presencia no despreciable de ^{226}Ra , el índice de actividad alfa total no se mantiene constante con el transcurso del tiempo tras la preparación de la plancheta para su medida, como consecuencia de la paulatinamente creciente contribución en el contaje global alfa de los descendientes de vida del ^{222}Rn corta a dicho recuento alfa. Sin embargo y debido a la significativa variabilidad intrínseca del método de desecación, queda generalmente enmascarado este fenómeno, siempre que la medida de la muestra se realice entre dos y cinco días después de su preparación. Por ello, se recomienda realizar la medida de las planchetas con las muestras en el intervalo de dos a cinco días tras finalizar la preparación de las mismas.

Si en la muestra de agua a analizar hay presencia no despreciable de ^{210}Po (descendiente del ^{210}Pb), el índice de actividad alfa total se mantiene constante con el tiempo aunque, los valores del índice alfa total que se obtienen con esta metodología, independientemente de la utilización de cualquiera de los tres patrones de calibración ensayados, subestiman sistemáticamente la actividad real existente en dicha muestra, como consecuencia de que se produce una pérdida significativa del ^{210}Po presente en la misma durante el proceso de desecación.

La variabilidad asociada al recuento neto debido a la dispersión del fondo del equipo de medida, así como la variabilidad debida a la obtención del depósito salino, están consideradas en el cálculo de la precisión (repetibilidad) realizada, asociada a la preparación y a la medida de las muestras por el método de desecación y es del orden del 25%. Ahora bien, a la hora de estimar la incertidumbre total de la medida del índice de actividad alfa total, es necesario tener asimismo en cuenta la incertidumbre de recuento, la asociada al cálculo de la eficiencia experimental de la muestra (incertidumbre de los parámetros de la curva de calibrado) y, por último, considerar la variabilidad total asociada a la preparación.

9.2. Método de coprecipitación

- En relación con el método de coprecipitación, se han optimizado las condiciones de trabajo y se ha comprobado que los emisores alfa que normalmente se encuentran en las aguas naturales precipitan totalmente en el residuo generado. El método permite determinar el ^{210}Po ya que la muestra no se calienta a muy alta temperatura, evitando la volatilización de éste radionucleido.
- Se ha realizado un estudio morfológico por microscopía electrónica del residuo generado en el proceso y se ha comprobado que éste es homogéneo en superficie y altura y que las sales están distribuidas homogéneamente. También se comprobó que los residuos obtenidos, tanto para las muestras como para los patrones son estables durante más de un año.
- Dicha técnica puede utilizarse tanto en muestras de bajo contenido salino (aguas superficiales) como también en muestras de alto contenido salino (aguas subterráneas), ya que ni en este último caso se generan residuos elevados. Por el mismo motivo, en el método de coprecipitación, puede analizarse un elevado volumen de muestra si fuera necesario, lo que proporciona una gran sensibilidad al método ($\text{AMD}=0,003 \text{ Bq/L}$).
- Se recomienda realizar la medida después de los dos días desde la preparación ya que así permitiremos que los descendientes del radón retenidos en el precipitado durante la filtración, decaigan radiactivamente y por lo tanto no interfieran en el resultado. Para normalizar el procedimiento, se establece como el momento de medida los dos días después de la preparación, ya que en presencia de ^{226}Ra y en función del momento en que se realice dicha medida se puede sobrestimar el resultado del índice alfa total
- Se han establecido curvas de calibración de eficiencia con ^{241}Am , $^{\text{nat}}\text{U}$ y ^{230}Th para varios detectores de ZnS y proporcionales, obteniéndose, en nuestro caso, curvas semejantes para el mismo tipo de equipo de detección (centelleo sólido o pro-

porcional) y una dependencia lineal de la eficiencia en función de la energía del patrón. Se recomienda el uso del ^{230}Th como patrón de calibración debido a que sus características químicas y radiactivas se ajustan mejor a las necesidades de precisión y exactitud del método.

- Para las muestras que contienen ^{226}Ra , se han establecido curvas de ajuste que permiten de forma aproximada cuantificar la actividad de ^{226}Ra . Por lo tanto, si se desea estimar la actividad de dicho isótopo se recomienda realizar dos medidas a distintos tiempos de espera (dos y 10 días después de la preparación).

Se ha valorado la precisión del método (expresada en términos de desviación estándar relativa), mediante la determinación del índice alfa total realizada por tres laboratorios, en dos muestras de aguas naturales de diferente composición química y radiológica, obteniéndose 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 pueden calificarse de muy satisfactorios.

- En cuanto a la exactitud del método, ésta se ha valorado realizando el ensayo en ocho aguas naturales de diversa procedencia, considerando el ^{230}Th como patrón de calibración y realizando la medida a los dos días después de la preparación. Las desviaciones entre el índice de actividad alfa total obtenido 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 error asociado a la determinación específica de los emisores alfa mediante espectrometría alfa.
- En las aguas naturales con presencia de emisores alfa de periodo de semidesintegración corto, como el ^{224}Ra y el ^{210}Po (que no esté en equilibrio con el ^{210}Pb), se puede subestimar el resultado del índice de actividad alfa total si la determinación se realiza transcurridos varios días después de la recogida de la muestra. En estos casos sería de interés considerar el tiempo transcurrido entre la recogida de la muestra y el análisis.

9.3. Método de concentración y medida por centelleo líquido

En lo relativo al método de concentración y medida por centelleo líquido, que permite la determinación del índice beta total simultáneamente al índice alfa, se han establecido las condiciones de trabajo.

Las condiciones de medida se establecieron inicialmente, empleando el detector de centelleo de bajo fondo Wallac 1220 QUANTULUS. Estas condiciones son:

- Viales de polietileno de 20 ml y el cóctel de centelleo Ultima Gold AB (Perkin Elmer)
- Proporción muestra: cóctel, 8:12
- Ventana alfa: 550-800
- Ventana beta: 250-1024

El tratamiento de muestra consiste en la acidificación y posterior reducción del volumen por concentración. El control del pH de la muestra permite trabajar en unas condiciones de *quenching* constantes y fijar los parámetros de eficiencia, no siendo necesario el uso de la curva de *quenching* en la cuantificación. En las condiciones descritas, las muestras han de presentar variabilidades del parámetro de *quenching* inferiores al 2%.

En relación al ácido empleado, el ácido clorhídrico a pH 1,5 proporciona los resultados más satisfactorios de exactitud y repetibilidad, por lo que es el medio recomendado para este método.

Los experimentos realizados para el estudio de la calibración han permitido seleccionar como patrones el ^{236}U como emisor alfa y el ^{40}K como emisor beta. En estas condiciones, se estableció el valor de trabajo PSA: 100, para el que los valores de interferencia son inferiores al 10%, lo cual permite despreciarlas en la cuantificación. La interferencia alfa es del 6,6 y la interferencia beta del 6,6%. Los valores de eficiencia son del 100% y del 88% para los índices de actividad alfa y beta, respectivamente.

Los valores de AMD del método propuesto, tomando 100 ml de muestra y con un tiempo de medida de 400

min, son de $2,51E-02$ Bq/l para el índice de actividad alfa total y de $9,48E-02$ Bq/l para el índice de actividad beta total.

En lo relativo al tiempo transcurrido entre la preparación del vial y su medida, el estudio de estabilidad de los viales demostró que éstos eran estables durante al menos tres meses. Sin embargo, se ha comprobado que el tiempo de espera influye en el valor del índice de actividad alfa total y es un factor determinante en el caso de muestras que contengan ^{226}Ra , con incrementos en el recuento que pueden llegar a ser del 300 %. Las muestras de agua en las que no esté presente el ^{226}Ra , el tiempo transcurrido entre la preparación del vial y la medida no es un parámetro a controlar.

En general, para una amplia gama de muestras naturales, los valores de exactitud para el índice de actividad alfa total son inferiores al 10% y la repetibilidad inferior al 15 %.

En el presente método, la exactitud para el índice de actividad alfa total se ve afectada por el nivel de concentración de los emisores beta presentes en la muestra, mientras que la repetibilidad no. Tal como se detalla en el apartado 6.1.3.3, en cuanto a la exactitud, los resultados muestran un incremento del error cuando aumenta la concentración de emisores beta.

Para las muestras que contienen ^{226}Ra , se ha establecido un modelo que permite cuantificar la actividad de ^{226}Ra , y el índice de actividad alfa total sin la contribución del Rn y sus descendientes, realizando dos medidas a distintos tiempos de espera.

Dado que dicha técnica permite observar la respuesta instrumental (espectros), en el caso de observar la presencia del pico de ^{214}Po (descendiente de ^{226}Ra) realizando una segunda medida a tiempo superior y aplicando el modelo propuesto se puede calcular el índice de actividad alfa total a tiempo cero.

En general, el índice de actividad alfa total determinado por el método de concentración y medida por centelleo líquido concuerdan con los valores de dicho índice calculado a partir de las determinaciones individuales por espectrometría alfa de los diferentes emisores alfa.

9.4. Conclusiones conjuntas

Los resultados obtenidos en la aplicación por los tres laboratorios del método de desecación para la determinación del índice de actividad alfa total en dos muestras de agua natural (ver apartado 8.1) muestran, por un lado, la importancia que tiene el patrón de referencia a utilizar, para que dicho índice de actividad alfa total sea lo más próximo posible al valor real de la actividad alfa existente en la muestra, deducido éste a partir de la suma de todos los emisores alfa contenidos en la misma. Por otro lado, que las condiciones de medida y de calibración deben ser lo más parecidas entre los laboratorios que llevan a cabo la citada comparación, con el fin de que también lo sean los resultados que éstos proporcionen.

En la determinación del índice alfa total en aguas de un elevado contenido en sólidos disueltos se recomienda la utilización del método de coprecipitación o el de concentración y medida por centelleo líquido. El elevado residuo generado en estos casos por el método de desecación y la corrección de la autoabsorción pueden ser una interferencia importante en esta determinación.

Para los dos métodos más clásicos en la determinación del índice alfa total en aguas naturales (desecación y coprecipitación) se recomienda la utilización ^{230}Th como patrón de calibración ya que los valores de los índices obtenidos concuerdan, en general, con los valores de dicho índice calculado a partir de las determinaciones individuales por espectrometría alfa de los diferentes emisores alfa.

Los métodos de concentración y coprecipitación permiten determinar el índice de actividad alfa total incluyendo la contribución del ^{210}Po (en equilibrio radiactivo con el ^{210}Pb). Con el método de evaporación se producen pérdidas de ^{210}Po durante el proceso. En cualquier caso, la presencia de Po en las aguas potables en España, tal y como se ha argumentado en el apartado 7.2, es prácticamente despreciable.

A diferencia de la metodología de coprecipitación, mediante los métodos de desecación y de concentración, y utilizando equipos de medida adecuados de recuento alfa

y beta, se puede determinar el índice de actividad beta total de una muestra en la misma preparación que se utiliza para la determinación del índice de actividad alfa total.

Si en la aplicación de los métodos de concentración y coprecipitación, se realiza el recuento de la muestra en dos momentos distintos después de la preparación, se podrá estimar la presencia de ^{226}Ra y calcular su contribución a la actividad alfa total.

El análisis por los tres métodos analizados en el presente estudio, de una serie de ocho muestras reales, muestra que las tres metodologías estudiadas proporcionan resultados del índice de actividad alfa total que son comparables entre sí y que se ajustan al valor de la suma de los emisores alfa específicos.

ANEXOS



10

10.1. Preparación de la muestra de agua sintética

Para la optimización de los métodos se llevó a cabo la preparación de una muestra de agua sintética con unas concentraciones seleccionadas para los principales aniones (carbonato, bicarbonato, cloruro,...) y cationes (sodio, potasio, magnesio, calcio,...). Las concentraciones elegidas son representativas de un agua calificable de mixta (Catalán, 1990).

A modo de ejemplo, se presentan en la figura 10.1 los diagramas de Piper correspondientes a un agua superficial natural existente en España, junto con los valores numéricos de los principales cationes e iones que ésta posee.

El objetivo de la preparación de dicha muestra fue que los tres laboratorios implicados en el proyecto pudiesen disponer de una misma matriz en la que realizar los ensayos, diseñados para la optimización de cada uno de los métodos, incorporando actividades conocidas de los radionucleidos con los que ensayar.

Con esta finalidad, el Laboratorio de Radiología Ambiental de la Universitat de Barcelona llevó a cabo la

preparación de una mezcla de sales con unos determinados contenidos de cationes y aniones, tales que al disolver dicha mezcla proporcionarían una determinada matriz de agua (muestra sintética).

La muestra sintética de agua, resultante de disolver dichas sales con agua destilada, fue la utilizada en los estudios posteriores para evaluar el efecto del isótopo emisor alfa y el efecto del tiempo transcurrido entre la preparación de la muestra y la medida (actividad 3).

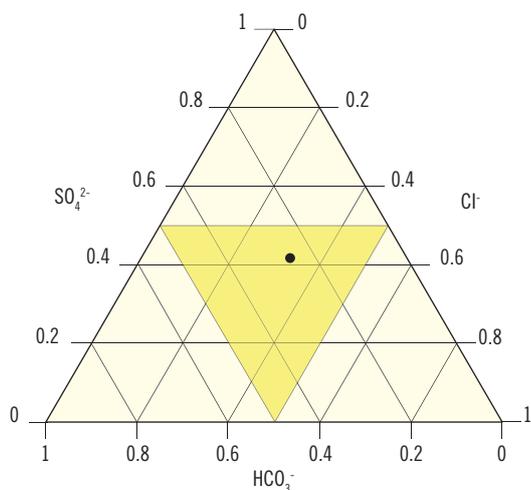
Selección de sales para la preparación de una muestra de agua sintética

Se llevaron a cabo distintas pruebas para concluir qué mezcla de sales era la óptima para el uso en cuestión, manteniéndose las proporciones entre los iones, especificadas en los diagramas de Piper de la figura 10.1.1. Dichas proporciones son las indicadas en la tabla 10.1.1, como % teórico.

Se preparó una mezcla a partir de las siguientes sales: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 y KCl . Se homogeneizó y se molidó a 500 micras. Después de dicha molidura, se observaron granos de distinto tamaño que se segregaban al golpear ligeramente el envase que

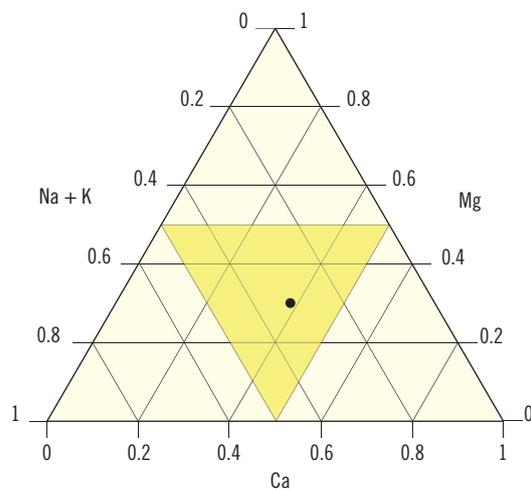
Figura 10.1.1. Diagramas de Piper de una muestra superficial natural.

● Agua natural superficial mixta



Sulfatos: 259 mg/L Cloruros: 146 mg/L Bicarbonatos: 205 mg/L

● Agua natural superficial mixta



Sodio: 120mg/L Potasio: 5,6mg/L Calcio: 148mg/L Magnesio: 77mg/L

Tabla 10.1.1. Proporción teórica de cationes y aniones a partir de los diagramas de Piper.

	% teórico	Conc. (mg/l)
Na ⁺	34,2%	120
K ⁺	1,6%	5,6
Ca ²⁺	42,2%	148
Mg ²⁺	22,0%	77
SO ₄ ²⁻	42,5%	259
Cl ⁻	23,9%	146
HCO ₃ ⁻	33,6%	205

Tabla 10.1.2. Proporción teórica de cationes y aniones propuestas como alternativa a las proporciones iniciales.

	% teórico	Conc. (mg/l)
Na ⁺	19,7%	38
K ⁺	1,6%	3
Ca ²⁺	50,8%	98
Mg ²⁺	28,0%	54
SO ₄ ²⁻	45,5%	204
Cl ⁻	13,6%	61
HCO ₃ ⁻	40,8%	183

Tabla 10.1.3. Composiciones de las dos mezclas de sales y sales utilizadas.

Mezcla A (CaSO ₄ ·2H ₂ O, MgCl ₂ ·6H ₂ O, NaHCO ₃ , KCl)		
	%	
Na ⁺	20,4	
K ⁺	1,4	
Ca ²⁺	51,0	
Mg ²⁺	27,2	
Total cationes		100
SO ₄ ²⁻	47,8	
Cl ⁻	31,0	
HCO ₃ ⁻	21,1	
Total aniones		100

Mezcla B (MgSO ₄ ·7H ₂ O, CaCl ₂ ·2H ₂ O, NaHCO ₃ , KCl)		
	%	
Na ⁺	20,0	
K ⁺	2,4	
Ca ²⁺	49,4	
Mg ²⁺	28,2	
Total cationes		100
SO ₄ ²⁻	44,2	
Cl ⁻	34,7	
HCO ₃ ⁻	21,1	
Total aniones		100

los contenía. Se pensó que la composición química podía ser distinta, por lo que se decidió realizar pruebas de molturación a tamaño de grano inferior (250 micras) y una tamización a 125 micras. Al realizar dicha molturación y tamización, las sales adquirieron una consistencia pastosa debido a la fácil hidratación, lo cual indicó que no era aconsejable y además quedaba una parte importante de sales adherida en el molino. Por ello se decidió molturar a 250 micras.

Por otra parte, se vio que el contenido de SO₄²⁻, a partir de los diagramas de Piper, era bastante alto por lo que se decidió preparar una nueva mezcla de sales, la composición de la cual se recoge en la tabla 10.1.2.

A partir de estas proporciones, se prepararon dos muestras de composición parecida a partir de sales distintas; usando MgSO₄ y CaCl₂ en una, y en la otra Ca-

SO₄ y MgCl₂ para comprobar en qué caso la preparación era más homogénea y estable. En la tabla 10.1.3 se muestra la composición de dichas mezclas de sales.

Ambas preparaciones se secaron durante 24 h a una temperatura de 110°C, con la finalidad de evitar al máximo las adherencias en el molino en la etapa de molturación. La molturación se realizó a 250 micras, tal como se ha indicado anteriormente.

Se realizó un análisis semicuantitativo por fluorescencia de rayos X (FRX) para caracterizar cada una de las mezclas de sales y comprobar posibles cambios en la composición una vez realizada la molturación. En la tabla 10.1.4 se muestran dichos resultados. En este caso, los porcentajes están expresados sobre la masa total y no como anteriormente, diferenciando aniones de cationes, con el objetivo de comparar los datos a partir de la pesada con los resultados de la fluorescencia de rayos X.

Tabla 10.1.4. Composición de las dos muestras de sales por pesada y por FRX.

Mezcla A	% pesada	% FRX	MEZCLA B	% pesada	% FRX
Na ⁺	5,72	6,58	Na ⁺	5,70	3,76
K ⁺	0,40	0,75	K ⁺	0,67	0,78
Ca ²⁺	14,35	11,53	Ca ²⁺	14,04	11,16
Mg ²⁺	7,64	6,89	Mg ²⁺	8,00	6,53
SO ₄ ²⁻	34,39	27,84	SO ₄ ²⁻	31,63	27,12
Cl ⁻	22,30	15,87	Cl ⁻	24,85	12,65
HCO ₃ ⁻	15,19	-	HCO ₃ ⁻	15,12	-

Se observaron pequeñas diferencias entre los datos obtenidos por pesada y los resultados del análisis de FRX debido principalmente a las pérdidas de cloruros en la fusión de la sal durante la preparación de la muestra para la medida por fluorescencia de rayos X.

Finalmente, se seleccionó la mezcla de sales A por tratarse de la mezcla menos higroscópica y por lo tanto de más fácil manipulación.

Preparación de la muestra sintética

Se prepararon 70 gramos de la mezcla A de sales, se secaron a 110°C durante 24h, se molturaron a 250 micras y se homogeneizaron. Esta mezcla se dividió en tres partes iguales y se envasó adecuadamente para ser enviada a los otros dos laboratorios integrantes del proyecto.

La muestra de sales se envió con las siguientes indicaciones para su preparación:

Sales para preparar la muestra sintética

Muestra de sales

Se envían 20 gramos (aprox.) de sales contenidas en un frasco de plástico herméticamente cerrado (tapón de rosca).

Conservación de las sales

Debido a la presencia de sales con carácter higroscópico, se aconseja mantenerlas en un ambiente seco (desecador) y realizar tratamiento térmico a 110 °C, antes de pesarlas.

Preparación muestra agua sintética con un contenido de cationes y aniones

Para preparar la muestra de agua sintética con el contenido aproximado de cationes y aniones contemplados en la memoria del acuerdo, es necesario disolver 0,7g de la mezcla de sales en un litro de agua ajustando el pH a 1 con ácido nítrico concentrado. El agua así preparada tendrá la composición indicada en la tabla 1.

Tabla 1. Composición en mg/l del agua sintética preparada con 0.7g de la mezcla de sales.

	mg/l
Ca ²⁺	95
Mg ²⁺	51
Na ⁺	38
K ⁺	2
SO ₄ ²⁻	227
Cl ⁻	149
HCO ₃ ⁻	138

Preparar preferentemente toda el agua que sea necesaria para los experimentos en una sola vez para asegurar que todos los estudios se realizan con la misma matriz.

10.2. Descripción de las muestras de aguas naturales ensayadas

Para testar la capacidad que los tres procedimientos tienen, tras su puesta a punto y optimización sobre muestras de agua sintética, para que el índice alfa total que predicen sea similar a la suma de las actividades de to-

dos los emisores presentes en las aguas, se recolectaron 8 aguas a lo largo de todo el País, con características tanto químicas como radiológicas, relativamente significativas, a fin de abarcar la práctica totalidad de la casuística realmente existente. A continuación se resumen cualitativamente las características radiactivas por las que fueron seleccionadas dichas muestras.

Tabla. 10.2.1 Características de las muestras de agua natural seleccionadas para el estudio

Código	Características
Agua subterránea A (Subt-A)	Agua de intercomparación 2008. Residuo: ~ 1 g/L. Actividades: ^{226}Ra ~ 400 mBq/L, $^{234,238}\text{U}$ ~ 1000 mBq/L, Po ~ 20 mBq/L
Agua potable A (Pot-A)	Agua salina. Residuo elevado: ~ 5 g/L. Actividades: ^{226}Ra ~ 400 mBq/L, ^{210}Po ~ 60 mBq/L, $^{234,238}\text{U}$ ~ 600 mBq/L
Agua superficial A (Sup-A)	Residuo: ~ 1,5 g/L Actividad $^{234,238}\text{U}$ ~ 100 mBq/L, otros despreciables ~ 4 mBq/L
Agua potable B (Pot-B)	Residuo: ~ 0,4 g/L Actividad ^{226}Ra ~ 2 mBq/L, los otros despreciables al ser un orden de magnitud inferior
Agua potable C (Pot-C)	Residuo: ~ 0,9 g/L Actividades: $^{234,238}\text{U}$ ~ 80 mBq/L, ^{226}Ra ~ 2 mBq/L, los otros despreciables al ser un orden de magnitud inferior
Agua potable D (Pot-D)	Agua salina. Residuo elevado: ~ 4,7 g/L. Actividades: ^{226}Ra ~ 1000 mBq/L, ^{228}Ra ~ 300 mBq/L, $^{234,238}\text{U}$ ~ 30 mBq/L, otros despreciables
Agua superficial B (Sup-B)	Residuo: ~ 0,6 g/L Actividades: ^{226}Ra ~ 10 mBq/L, $^{234,238}\text{U}$ ~ 60 mBq/L, otros despreciables
Agua subterránea B (Subt-B)	Residuo: ~ 0,9 g/L Actividades: ^{226}Ra ~ 100 mBq/L, $^{234,238}\text{U}$ ~ 1000 mBq/L, otros despreciables

10.3. Actividades específicas de los emisores alfa e índices de actividad alfa de las aguas naturales estudiadas

Tabla 10.3.1. Valores de actividad y actividad mínima detectable (AMD) de ²³⁴U, ²³⁵U, ²³⁸U y ²¹⁰Po determinados mediante espectrometría alfa en las muestras de agua natural utilizadas en este estudio.

Muestra	U-238			U-235			U-234			U total			Po-210 (fecha recogida)		
	Actividad	Incert*	AMD	Actividad	Incert*	AMD									
SUBT-A	0.2575	0.0251	0.0003	0.0106	0.0025	0.0009	1.2829	0.1318	0.0011	1.5511	0.1342	0.0011	0.0096	0.0011	0.0001
	0.2208	0.0188	0.0005	0.0068	0.0030	0.0016	1.2435	0.0579	0.0044	1.4710	0.0610	0.0044	0.0770	0.0100	0.0002
	0.2524	0.0244	0.0042	0.0126	0.0049	0.0042	1.4761	0.0774	0.0059	1.7410	0.0810	0.0059	0.0203	0.0014	0.0004
POT-A	0.4020	0.0930	0.0009	0.0180	0.0050	0.0012	0.4230	0.0980	0.0009	0.8430	0.1352	0.0009	0.0197	0.0030	0.0008
	0.3520	0.0370	0.0020	0.0100	0.0060	0.0020	0.3600	0.0380	0.0020	0.7230	0.0540	0.0020	0.0580	0.0066	0.0001
	0.3470	0.0480	0.0010	0.0120	0.0080	0.0010	0.3790	0.0500	0.0090	0.7380	0.0690	0.0090	0.0050	0.0006	0.0005
SUP-A	0.0650	0.0060	0.0000	0.0030	0.0010	0.0000	0.0790	0.0070	0.0000	0.1480	0.0090	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001
	0.0820	0.0130	0.0020	0.0010	0.0020	0.0020	0.1070	0.0150	0.0020	0.1910	0.0200	0.0020	0.0047	0.0012	0.0001
	0.0740	0.0120	0.0010	0.0030	0.0030	0.0010	0.0830	0.0130	0.0070	0.1610	0.0180	0.0070	0.0006	0.0004	0.0006
POT-B	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0010	0.0000	0.0000	0.0010	0.0000	0.0000	0.0002	0.0001	0.0000
	0.0150	0.0060	0.0020	0.0050	0.0030	0.0050	0.0190	0.0060	0.0070	0.0390	0.0090	0.0070	0.0020	0.0006	0.0000
	0.0060	0.0030	0.0020	0.0020	0.0020	0.0010	0.0230	0.0060	0.0040	0.0310	0.0060	0.0040	0.0009	0.0003	0.0003
POT-C	0.0160	0.0020	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0230	0.0020	0.0000	0.0400	0.0030	0.0000	0.0013	0.0006	0.0004
	0.0180	0.0060	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0330	0.0090	0.0020	0.0530	0.0110	0.0020	0.0008	0.0003	0.0001
	0.0250	0.0060	0.0020	0.0040	0.0020	0.0000	0.0450	0.0070	0.0040	0.0740	0.0090	0.0040	0.0003	0.0002	0.0002
POT-D	0.0030	0.0010	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0070	0.0010	0.0010	0.0100	0.0010	0.0010	0.0003	0.0002	0.0002
	0.0100	0.0040	0.0010	0.0020	0.0010	0.0010	0.0270	0.0060	0.0050	0.0380	0.0070	0.0050	0.0002	0.0003	0.0005
	0.0120	0.0070	0.0010	0.0010	0.0020	0.0010	0.0190	0.0080	0.0060	0.0320	0.0110	0.0060	0.0009	0.0005	0.0003
SUP-B	0.0280	0.0030	0.0000	0.0010	0.0010	0.0000	0.0390	0.0030	0.0000	0.0680	0.0040	0.0000	0.0007	0.0006	0.0007
	0.0390	0.0110	0.0020	0.0010	0.0010	0.0020	0.0510	0.0130	0.0020	0.0910	0.0170	0.0020	0.0009	0.0004	0.0003
	0.0340	0.0090	0.0010	0.0030	0.0030	0.0010	0.0540	0.0110	0.0090	0.0910	0.0150	0.0090	0.0015	0.0005	0.0002
SUBT-B	2.9380	0.0130	0.0000	0.1310	0.0030	0.0000	2.9450	0.0130	0.0000	6.0140	0.0190	0.0000	0.0008	0.0038	0.0053
	3.1420	0.3530	0.0040	0.0840	0.0340	0.0040	2.9010	0.3300	0.0040	6.1280	0.4840	0.0040	0.0074	0.0009	0.0008
	2.8430	0.2280	0.0010	0.0580	0.0190	0.0010	2.8470	0.2280	0.0110	5.7480	0.3230	0.0110	0.2130	0.0260	0.0300

*Incertidumbre para un factor de cobertura k=2
 En rojo se destacan los valores inferiores a la actividad mínima detectable.

Tabla 10.3.2. Valores de actividad y actividad mínima detectable (AMD) de ^{224}Ra , ^{228}Ra y ^{232}Th determinados mediante espectrometría alfa en las muestras de agua natural utilizadas en este estudio junto con la suma de emisores alfa que contienen las aguas naturales estudiadas (tabla 10.1 y 10.2).

Muestra	Ra-226			Ra-224			Ra total			Th-232			Suma Emisores alfa	
	Actividad	Incert*	AMD	Actividad	Incert*									
SUBT-A	0,4270	0,0380	0,0009	-	-	-	0,4270	0,0380	-	-	-	-	2,170	0,206
	0,4668	0,0993	0,0006	0,1053	0,0284	0,0003	0,5710	0,1030	0,0003	0,0032	0,0076	0,0032	2,170	0,206
	0,5082	0,0418	0,0022	0,0546	0,0085	0,0022	0,5630	0,0430	0,0022	0,0014	0,0014	0,0027	2,170	0,206
POT-A	0,5070	0,0410	0,0006	0,0450	0,0120	0,0020	0,5520	0,0430	0,0020	-	-	-	1,385	0,175
	0,5121	0,0285	0,0005	0,0348	0,0139	0,0021	0,5469	0,0317	0,0021	0,0039	0,0098	0,0039	1,385	0,175
	0,6378	0,0407	0,0012	0,0328	0,0055	0,0012	0,6710	0,0410	0,0012	0,0017	0,0064	0,0033	1,385	0,175
SUP-A	0,0068	0,0027	0,0006	-	-	-	0,0068	0,0027	-	-	-	-	0,186	0,029
	0,0024	0,0003	0,0001	0,0015	0,0009	0,0006	0,0040	0,0009	0,0006	0,0107	0,0049	0,0056	0,186	0,029
	0,0044	0,0009	0,0026	0,0001	0,0008	0,0026	0,0045	0,0012	0,0026	0,0065	0,0041	0,0044	0,186	0,029
POT-B	0,0006	0,0001	0,0001	-	-	-	0,0006	0,0001	-	-	-	-	0,038	0,013
	0,0039	0,0006	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0039	0,0006	0,0001	0,0044	0,0055	0,0036	0,038	0,013
	0,0009	0,0005	0,0024	0,0000	0,0005	0,0024	0,0009	0,0007	0,0024	0,0117	0,0049	0,0065	0,038	0,013
POT-C	0,0042	0,0009	0,0029	0,0001	0,0009	0,0029	0,0043	0,0013	0,0029	-	-	-	0,060	0,015
	0,0044	0,0009	0,0025	0,0006	0,0009	0,0025	0,0050	0,0013	0,0025	0,0033	0,0057	0,0029	0,060	0,015
	0,0034	0,0005	0,0001	0,0005	0,0008	0,0007	0,0039	0,0009	0,0007	0,0015	0,0036	0,0018	0,060	0,015
POT-D	0,2642	0,0243	0,0024	0,0365	0,0059	0,0024	0,3007	0,0250	0,0024	-	-	-	0,280	0,038
	0,2111	0,0180	0,0014	0,0339	0,0047	0,0014	0,2450	0,0186	0,0014	0,0057	0,0132	0,0066	0,280	0,038
	0,1680	0,0130	0,0002	0,0120	0,0078	0,0040	0,1800	0,0152	0,0040	0,0106	0,0055	0,0095	0,280	0,038
SUP-B	0,0023	0,0006	0,0024	0,0007	0,0007	0,0024	0,0030	0,0009	0,0024	-	-	-	0,099	0,024
	0,0013	0,0005	0,0025	0,0006	0,0006	0,0025	0,0019	0,0008	0,0025	0,0034	0,0054	0,0034	0,099	0,024
	0,0043	0,0010	0,0010	0,0010	0,0030	0,0020	0,0053	0,0032	0,0020	0,0099	0,0045	0,0057	0,099	0,024
SUBT-B	0,1200	0,0085	0,0027	0,0337	0,0044	0,0027	0,1537	0,0096	0,0044	-	-	-	6,225	0,583
	0,1468	0,0128	0,0026	0,0170	0,0044	0,0026	0,1638	0,0135	0,0044	0,0031	0,0151	0,0061	6,225	0,583
	0,1350	0,0099	0,0003	0,0014	0,0040	0,0007	0,1364	0,0107	0,0007	0,0038	0,0054	0,0054	6,225	0,583

*Incertidumbre para un factor de cobertura $k=2$

En rojo se destacan los valores inferiores a la actividad mínima detectable.

10.4. Resultados de los laboratorios implicados al aplicar los tres métodos

Tabla 10.4.1. Valores de los índices de actividad alfa total para los distintos métodos con distintas calibraciones y para medidas realizadas a distintos tiempos de espera.

	Método	Análisis alfa total (Bq/L) a los dos días de la preparación											
		Referida al ²⁴¹ Am				Referida al ²³⁰ Th				Referida al ^{nat} U			
		activ.	incert(1)	AMD	σ	activ.	incert(1)	AMD	σ	activ.	incert(1)	AMD	σ
SUBT-A	DPR	1,159	0,250	0,047	0,191	1,863	0,455	0,077	0,308	1,780	0,434	0,077	0,281
	CPR	1,908	0,163	0,003	0,191	2,187	0,228	0,004	0,200	2,367	0,235	0,005	0,217
	CCS	2,064	0,184	0,003	0,095	2,283	0,159	0,004	0,206	2,299	0,183	0,005	0,172
	CCL									2,198	0,075	0,300	
	CCL(2)									1,974	0,072	0,030	
POT-A	DPR	0,695	0,153	0,030	0,187	1,122	0,278	0,090	0,311	1,069	0,265	0,050	0,299
	CPR	1,232	0,107	0,003	0,107	1,502	0,158	0,004	0,119	1,552	0,120	0,005	0,091
	CCS	1,521	0,115	0,003	0,049	1,706	0,111	0,004	0,046	1,737	0,113	0,005	0,097
	CCL									1,526	0,065	0,030	
	CCL(2)									1,315	0,057	0,030	
SUP-A	DPR	0,098	0,043	0,048	0,017	0,150	0,069	0,076	0,026	0,142	0,065	0,076	0,024
	CPR	0,113	0,014	0,003	0,001	0,138	0,015	0,004	0,005	0,146	0,016	0,005	0,007
	CCS	0,135	0,012	0,003	0,019	0,150	0,012	0,004	0,018	0,154	0,013	0,005	0,020
	CCL(2)									0,182	0,026	0,030	
POT-B	DPR	0,003	0,002	0,008	0,002	0,005	0,004	0,013	0,003	0,005	0,004	0,012	0,003
	CPR	0,003	0,002	0,004	0,003	0,003	0,002	0,004	0,003	0,003	0,003	0,006	0,003
	CCS	0,005	0,001	0,004	0,001	0,005	0,002	0,004	0,001	0,006	0,002	0,006	0,001
	CCL(2)									<0,03	-	0,030	
POT-C	DPR	0,042	0,025	0,057	0,002	0,062	0,037	0,082	0,003	0,057	0,034	0,077	0,002
	CPR	0,048	0,006	0,004	0,002	0,059	0,008	0,004	0,004	0,061	0,009	0,006	0,003
	CCS	0,042	0,005	0,004	0,008	0,046	0,006	0,004	0,009	0,047	0,006	0,006	0,009
	CCL(2)									0,031	0,017	0,030	
POT-D	DPR	0,240	0,120	0,171	0,045	0,384	0,196	0,275	0,075	0,364	0,186	0,260	0,072
	CPR	0,292	0,045	0,003	0,033	0,341	0,051	0,004	0,028	0,347	0,091	0,005	0,037
	CCS	0,276	0,031	0,003	0,017	0,301	0,034	0,004	0,032	0,304	0,057	0,005	0,004
	CCL									0,433	0,038	0,030	
	CCL(2)									0,398	0,035	0,030	
SUP-B	DPR	0,036	0,020	0,036	0,006	0,062	0,035	0,062	0,010	0,061	0,034	0,062	0,010
	CPR	0,062	0,011	0,004	0,018	0,077	0,015	0,005	0,025	0,077	0,015	0,006	0,025
	CCS	0,073	0,011	0,004	0,023	0,076	0,008	0,005	0,021	0,075	0,008	0,006	0,026
	CCL(2)									0,098	0,023	0,030	
SUBT-B	DPR	2,296	0,492	0,092	0,161	3,777	0,915	0,153	0,297	3,623	0,878	0,150	0,296
	CPR	4,212	0,438	0,003	0,771	4,818	0,416	0,003	0,784	4,781	0,587	0,005	0,777
	CCS	5,492	0,498	0,003	0,310	6,106	0,514	0,003	0,426	5,961	0,384	0,005	0,016
	CCL(2)									6,283	0,248	0,120	

incert(1): Incertidumbre para un factor de cobertura k=2

DPR: Método de desecación y medida por contador proporcional

CCS: Método de coprecipitación y medida por centelleo sólido

CPR: Método de coprecipitación y medida por contador proporcional

CCL: Método concentración y medida por centelleo líquido

CCL(2): Método concentración y medida por centelleo líquido Medidas a las 2 horas

Tabla 10.4.1. Continuación.

	Método	Análisis alfa total (Bq/L) a los 10 días de la preparación											
		Referida al ²⁴¹ Am				Referida al ²³⁰ Th				Referida al ^{nat} U			
		activ.	incert(1)	AMD	σ	activ.	incert(1)	AMD	σ	activ.	incert(1)	AMD	σ
SUBT-A	DPR	1,260	0,268	0,047	0,201	2,026	0,489	0,077	0,324	1,936	0,467	0,077	0,295
	CPR	2,447	0,207	0,003	0,217	2,804	0,292	0,004	0,225	3,035	0,300	0,005	0,244
	CCS	2,714	0,246	0,003	0,264	2,991	0,210	0,004	0,159	3,015	0,242	0,005	0,207
	CCL												
	CCL(2)									2,703	0,082	0,030	
POT-A	DPR	0,698	0,153	0,030	0,177	1,126	0,279	0,090	0,295	1,073	0,266	0,050	0,284
	CPR	1,947	0,163	0,003	0,168	2,375	0,244	0,004	0,187	2,453	0,183	0,005	0,143
	CCS	2,108	0,161	0,003	0,049	2,365	0,156	0,004	0,086	2,408	0,193	0,005	0,158
	CCL												
	CCL(2)									2,330	0,070	0,030	
SUP-A	DPR	0,080	0,038	0,048	0,011	0,124	0,060	0,076	0,018	0,116	0,056	0,095	0,017
	CPR	0,117	0,013	0,003	0,009	0,143	0,015	0,004	0,013	0,150	0,016	0,005	0,014
	CCS	0,142	0,012	0,003	0,011	0,157	0,012	0,004	0,009	0,161	0,013	0,005	0,011
	CCL												
	CCL(2)									0,173	0,024	0,030	
POT-B	DPR	0,002	0,001	0,008	0,001	0,002	0,001	0,013	0,001	0,002	0,002	0,016	0,001
	CPR	0,004	0,002	0,004	0,003	0,005	0,002	0,004	0,004	0,006	0,003	0,006	0,003
	CCS	0,005	0,002	0,004	0,002	0,007	0,002	0,004	0,002	0,006	0,002	0,006	0,001
	CCL												
	CCL(2)									<0,03	-	0,030	
POT-C	DPR	0,032	0,017	0,057	0,018	0,047	0,025	0,082	0,027	0,043	0,023	0,077	0,025
	CPR	0,052	0,006	0,004	0,013	0,064	0,009	0,004	0,018	0,067	0,009	0,006	0,017
	CCS	0,044	0,005	0,004	0,009	0,048	0,005	0,004	0,011	0,048	0,005	0,006	0,011
	CCL												
	CCL(2)									0,047	0,017	0,030	
POT-D	DPR	0,364	0,159	0,171	0,050	0,580	0,261	0,275	0,074	0,550	0,247	0,260	0,069
	CPR	0,561	0,053	0,003	0,022	0,655	0,061	0,004	0,020	0,706	0,067	0,005	0,022
	CCS	0,539	0,041	0,003	0,018	0,599	0,048	0,004	0,010	0,618	0,046	0,005	0,006
	CCL												
	CCL(2)									0,764	0,047	0,030	
SUP-B	DPR	0,043	0,022	0,036	0,008	0,075	0,040	0,062	0,015	0,073	0,039	0,086	0,014
	CPR	0,067	0,011	0,004	0,023	0,084	0,016	0,005	0,032	0,085	0,018	0,006	0,032
	CCS	0,080	0,011	0,004	0,021	0,084	0,011	0,005	0,019	0,083	0,008	0,006	0,025
	CCL												
	CCL(2)									0,105	0,021	0,030	
SUBT-B	DPR	2,128	0,463	0,092	0,224	3,500	0,858	0,153	0,387	3,357	0,823	0,150	0,378
	CPR	4,460	0,419	0,003	0,769	5,084	0,335	0,003	0,783	5,517	0,292	0,005	0,781
	CCS	5,792	0,502	0,003	0,310	6,206	0,556	0,003	0,367	6,261	0,542	0,005	0,016
	CCL												
	CCL(2)									6,507	0,246	0,120	

Tabla 10.4.2. Resultados de la aplicación de las tres metodologías por los tres laboratorios implicados en el proyecto: índice de actividad alfa total referida al ²⁴¹Am.

Muestra	Índice alfa total (Bq/L) a los dos días de la preparación (referida al ²⁴¹ Am)												Índice alfa total (Bq/Kg) a las dos horas de la preparación (referida al ²³⁸ U)		
	Metodología Laboratorio	Deseccación y medida en contador proporcional			Coprecipitación y medida por centelleo sólido (ZnS(Ag))			Coprecipitación y medida en contador proporcional			Concentración y medida por centelleo líquido				
		Actividad	incert *	AMD	actividad	incert *	AMD	actividad	incert *	AMD	actividad	incert *	AMD		
SUBT-A	LRA-UB	1,489	0,396	0,042	1,969	0,106	0,003	-	-	-	1,849	0,069	0,025		
		1,463	0,388	0,042	2,128	0,11	0,002	-	-	-	2,098	0,076	0,025		
		1,631	0,43	0,04	2,234	0,065	0,002	-	-	-	1,924	0,066	0,025		
		1,256	0,156	0,047	-	-	-	2,200	0,044	0,004	1,090	0,320	0,06		
		1,281	0,160	0,047	-	-	-	2,200	0,044	0,004	0,960	0,240	0,06		
		0,939	0,122	0,047	-	-	-	1,960	0,042	0,003	1,300	0,420	0,06		
INTE-UPC		1,76	0,464	0,044	-	-	-	-	-	-	2,239	0,098	0,025		
		1,432	0,379	0,044	2,132	0,171	0,003	1,773	0,151	0,003	2,241	0,089	0,025		
		1,919	0,511	0,054	1,997	0,197	0,003	2,043	0,174	0,003	2,260	0,090	0,025		
		3,54	0,946	0,09	4,498	0,133	0,003	-	-	-	6,176	0,225	0,121		
		4,834	1,279	0,101	4,274	0,349	0,004	-	-	-	6,390	0,271	0,121		
		3,001	0,807	0,091	4,454	0,266	0,003	-	-	-	6,285	0,254	0,121		
SUBT-B	LRA-UB	2,439	0,300	0,090	-	-	-	4,00	0,03	-	4,009	0,566	0,06		
		2,328	0,296	0,093	-	-	-	4,4	0,03	-	3,880	0,330	0,06		
		2,122	0,272	0,091	-	-	-	4,1	0,03	-	3,442	0,280	0,06		
		5,389	1,426	0,091	5,808	0,343	0,004	5,071	0,372	0,004	5,975	0,375	0,121		
		5,716	1,499	0,092	5,189	0,297	0,004	4,504	0,357	0,004	5,642	0,351	0,121		
		4,015	1,056	0,088	5,479	0,206	0,004	5,036	0,360	0,005	5,994	0,397	0,121		
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,156	0,371	0,121			

*Resultados de índice alfa total por centelleo líquido sin patrón de referencia (no referidos al ²³⁸U) y con diferente líquido de centelleo.

Tabla 10.4.3. Resultados de la aplicación de las tres metodologías por los tres laboratorios implicados en el proyecto: índice de actividad alfa total referida al ^{230}Th .

Índice ALFA TOTAL (Bq/L) a los dos días de la preparación (referida al ^{230}Th)											
Muestra	Metodología	Desecación y medida en contador proporcional			Coprecipitación y medida por centelleo sólido (ZnS(Ag))			Coprecipitación y medida en contador proporcional			
	Laboratorio	Actividad	incert *	AMD	Actividad	incert *	AMD	Actividad	incert *	AMD	
SUBT-A	LRA-UB	-	-	-	2,254	0,096	0,003	-	-	-	
		-	-	-	2,425	0,098	0,003	-	-	-	
		-	-	-	2,544	0,122	0,003	-	-	-	
	LARUEX	2,026	0,286	0,075	-	-	-	-	-	-	
		2,056	0,29	0,075	-	-	-	-	-	-	
		1,509	0,122	0,076	-	-	-	-	-	-	
	INTE-UPC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	2,428	0,158	0,003	2,045	0,213	0,005	
		-	-	-	2,137	0,159	0,003	2,328	0,243	0,005	
SUBT-B	LRA-UB	-	-	-	4,559	0,219	0,004	-	-	-	
		-	-	-	5,096	0,241	0,003	-	-	-	
		-	-	-	4,854	0,242	0,004	-	-	-	
	LARUEX	4,009	0,566	0,147	-	-	-	-	-	-	
		3,880	0,550	0,155	-	-	-	-	-	-	
		3,442	0,500	0,148	-	-	-	-	-	-	
	INTE-UPC	-	-	-	5,358	0,267	0,005	6,639	0,335	0,007	
		-	-	-	5,625	0,265	0,005	5,450	0,387	0,007	
		-	-	-	6,106	0,327	0,005	5,890	0,390	0,007	
-		-	-	-	-	-	-	-	-		

*Resultados de índice alfa total por centelleo líquido sin patrón de referencia (no referidos al 236U) y con diferente líquido de centelleo.

BIBLIOGRAFÍA



11

- 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.*
- Arndt M.F., West, L.E. 2002. *A Study of the Factors Affecting the Gross Alpha Measurement, and a Radiochemical Analysis of some Groundwater Samples from the State of Wisconsin Exhibiting an Elevated Gross Alpha Activity.* (Michael F. Arndt, Ph.D., Assistant Researcher, Radiochemistry Unit and Inorganic Chemistry Unit, Wisconsin State Laboratory of Hygiene. Lynn West, Radiochemistry Unit, Wisconsin State Laboratory of Hygiene).
- Arndt M.F., West L.E. 2007. *An experimental analysis of some the factors affecting gross alpha particle activity with an emphasis on Ra-226 and its progeny.* *Health Physics*, 92; 2; 148-156.
- Arndt M.F., West L.E. 2008. *An experimental analysis of the contribution of Ra-224 and Ra-226 and progeny to the gross alpha-particle activity of water samples.* *Health Physics*, 94; 5; 459-470.
- Arndt M.F., West L.E. 2008b. *An experimental analysis of the contribution of Ra-228 progeny to the gross alpha-particle activity of water samples.* *Health Physics*, 95; 2; 213-219.
- Arndt M.F., West L.E. 2008c. *An experimental analysis of the contribution of Po-210 and Po-210 produced by Pb-210 decay to the gross alpha-particle activity of water samples.* *Health Physics*, 95; 3; 310-316.
- ASTM. 1996. *American Society for testing and materials. Standard test methods for alfa particle radioactivity of water. Method: D1 943-96.*
- Camacho A., Vallés I., Serrano I., Montaña M., Blazquez S., Barjola V., Ortega X. 2009. *Resultados del Índice de Actividad alfa total en aguas potables en función del método de preparación radioquímica y de medida.* XVII Congreso “Sociedad Española de Física Médica” y XII Sociedad Española de Protección Radiológica”; 2 al 5 de Junio de 2009, Alican-
te. (<http://www.sefmsepralicante2009.es/bd/index3.htm>).
- Catalán Lafuente J.G. *Química del agua, Ed. el autor, 2ª ed., Madrid, Spain, 1990.*
- CSN (Consejo de Seguridad Nuclear), *Colección Informes Técnicos 11.2003, Serie Vigilancia Radiológica Ambiental.* 2003. Romero, M.L. Fernández M.C., Gascó, C., García Toraño, 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), *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), *Colección Informes Técnicos 11.2009, Serie Vigilancia Radiológica Ambiental.* 2009. M. Herranz Soler, E. Navarro Anglés, J. Payeras Socias, J. L. Pinilla Matos, A. Baeza, A. Alonso, M. C. Heras, M. Pozuelo, R. García-Tenorio. *Procedimiento para el muestreo, recepción y conservación de muestras de agua para la determinación de la radiactividad ambiental.*
- Currie, L.A. 1968. *Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry.* *Anal. Chem.*, 40, 586.
- Currie, L.A. 2000. *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, No. 1 p. 145-156
- Dávila Rangel, J. y col. 2001. *Gross alpha and gross beta radioactivity in drinking water from Zacatecas and Guadalupe cities, Mexico.* *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 247(2):425-428.

- 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.
- Dickstein P., Broschi L., Haquin G. 2008. *Empirical compensation for the precipitation effect in the measurement of gross alpha content in drinking water*. *Health Physics*, 95; 5; SUP.
- Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas* 5.12.98
- EPA (Environmental Protection Agency) 600/4-80-032. 1980. *Prescribed procedures for measurement of radioactivity in drinking water. Gross alpha and gross beta radioactivity in drinking water, Method 900.0, Environmental Protection Agency*.
- 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.*
- EURACHEM. 2000. *Quantifying uncertainty in analytical measurement. Guide, EURACHEM-CITAC*. EURACHEM.
- Forte M, R. Rusconi, M.T. Cazzaniga, G. Sgorbati. 2007. *The Measurement of Radioactivity in Italian drinking Waters*. *Microchemical Journal* 85:98-102.
- Happel, S., Letessier P., Ensinger, W., Eikenberg, J.H., Thakkar, A.H., Horwitz, E.P. 2004. *Gross alpha determination in drinking water using a highly specific resin and LSC*. *Applied Radiation and Isotopes* 61:339-344.
- Hewitt W. Jeter. 1998. *An extended-range method for gross alpha-Beta particle measurements in water samples*. *Radioactivity and Radiochemistry* 9;1.
- ISO (International Organization of Standardization), 1992. *Water Quality - Measurement of gross alpha activity in non-saline water - Thick source method*. ISO 9696:1992 (E). Geneva: International Organisation for Standardisation.
- ISO (International Organization of Standardization), 2005. *Water Quality - Measurement of gross alpha activity in non-saline water - Thick source method*. ISO TC 147 N 0588 ISO/CD 9696 (E). Geneva: International Organisation for Standardisation.
- 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.
- Jiménez A. (1993) *Niveles radiológicos en aguas de la provincia de Cáceres*. Tesis, Universidad de Extremadura, Spain.
- 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.
- Kleinschmidt R., 2004. *Gross alpha and beta activity analysis in water a routine laboratory method using liquid scintillation analysis*. *Applied Radiation and Isotopes*, 61, 333-338.
- Lozano J.C., Fernández F., Gómez J.M.G. 1997. *Preparation of alpha-spectrometric sources by coprecipitation with Fe(OH)₃; application to actinides*. *Applied Radiation Isotopes*. 48; 3; 383-389.
- Lozano J.C., Fernández F., Gómez J.M.G. 1999. *Preparation of alpha-spectrometric sources by coprecipitation with Fe(OH)₃; application to uranium*. *Applied Radiation Isotopes*. 50; 475-477.
- Magnusson B., Naykki T., Hovind H. y Krysell M. 2004. *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*. Nordest Report.

- Martín Sánchez, A., Rubio Montero, M.P., Gómez Escobar, V. Jurado Vargas, M., 1999. Radioactivity in bottled mineral waters. *Applied Radiation and Isotopes*, 50, 1049-1055.
- Martín Sánchez, A., Sáenz García, G., Jurado Vargas, M. 2009. Study of self-absorption for the determination of gross alpha and beta activities in water and soil samples. *Applied Radiation Isotopes*. 67; 817-820.
- Mills, W.G., C.A. White, y E. Fonseca. 1991. A Practical Approach to Efficient Sample Preparation for Gross-Alpha Measurements in Water. *Radioactivity and Radiochemistry*, 2:3, 8-12.
- Montaña, M., Fons, J., Corbacho, J.A., Camacho A., Zapata-García D., Guillén J., Serrano I., Tent J., Baza A., Llauradó M. 2013. A comparative experimental study of gross alpha methods in natural waters. *Journal of environmental radioactivity*. 118; 1-8;
- Nakano, Y., Inoue, M., Komura, K. 2008. Simple coprecipitation method combined with low-background gamma-spectrometry: Determination of ^7Be , ^{137}Cs , ^{210}Pb , and Radium and Thorium isotopes in small-volume coastal water samples. *Journal of Oceanography*, 64; 713-717.
- NT-20: “Expresión de los alcances técnicos de ensayos en agua”. ENAC rev. 1. Diciembre 2004.
- OMS. 2004. *Guidelines for drinking-water quality, 3rd. Edition*. Geneva: World Health Organization.
- Oural C.R., Upchurch S.B., Brooker H.R. 1988. Radon Progeny as sources of gross alpha radioactivity anomalies in ground water. *Health Physics*, 55; 6; 889-94.
- Parsa, B. 1997. Contribution of short-lived radionuclides to alpha-particle radioactivity in drinking water and their impact on the safe drinking water act regulations. 43rd Annual Conference on Bioassay, Analytical and Environmental Radiochemistry; November 9-13.
- Parsa, B., Obed R.N., Nemeth W.K., Suozzo G.P. 2005. Determination of gross alpha, Ra-224, Ra-226 and Ra-228 activities in drinking water using a single sample preparation procedure. *Health Physics*, 89; 6; 660-666.
- Parsa, B., Henitz, J.B., Carter, J.A., 2011. Rapid screening and analysis of alpha and gamma emitting radionuclides in liquids using a single sample preparation procedure. *Health Physics*, 100; 2; 152-159.
- Pates, J.M. y col. 1998. Implications of beta energy and quench level for alpha/beta liquid scintillation spectrometry calibration. *Analyst*. 123(10):2201-2207.
- Pozuelo M., Hervás J., Palomares, J. 1995. Determinación del índice de actividad alfa total en aguas por coprecipitación. XXI Reunión de la Sociedad Nuclear Española. Reus, Tarragona.
- Pujol, L. y J.-A. Sánchez-Cabeza. 1997. Role of quenching on alpha/beta separation in liquid scintillation counting for several high capacity cocktails. *Analyst (Cambridge, U. K.)*, 122(4):383-385.
- Pujol, LL., Suárez-Navarro, J.A. 2004. Self-absorption correction for beta radioactivity measurements in water samples. *Applied Radiation Isotopes*, 60, 693-702.
- Real Decreto 140/2003 de 7 de febrero, 2003. Criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. B.O.E., Boletín Oficial del Estado. 45, 7228-7245. Madrid, Spain.
- Rodríguez Barquero L., J. M. Los Arcos, F. Ortiz, A. Jiménez. 1998. ^{49}V Standardization by the CIE-MAT/NIST LSC Method. *Applied Radiation and Isotopes* 49:1065-1068
- Ruberu S.R., Liu Y-G. Perera S.K. 2005. Occurrence of Ra-224, Ra-226 and Ra-228, Gross alpha, and uranium in California groundwater. *Health Physics*, 89; 6; 667-678.
- Ruberu, S.R., Y.-G. Liu, y S.K. Perera. 2008. An Improved Liquid Scintillation Counting Method for

- the Determination of Gross Alpha Activity in Groundwater Wells. Health Phys.* 95(4):397-406.
- 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. 2006a. *Alpha/Beta liquid scintillation spectrometry in surveying Finnish groundwater samples. Radiochemistry,* 2006. 48(6):606-612.
 - Salonen, L. 2006b. *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.
 - Semkow, T.M., Bari, A., Parekh, P.P., Haines, D.K., Gao, H., Bolden, A.N., Dabms, K.S., Thern, R.E., Velazquez S., 2004. *Experimental investigation of mass efficiency curve for alpha radioactivity counting using a gas-proportional detector. Applied Radiation and Isotopes,* 60, 879-886.
 - Staffová, P., Nemeč, M., John, J. 2006. *Determination of gross alpha and beta activities in water samples by liquid scintillation counting. Czech. J. Phys.,* 56(1): D229-D305.
 - Spiridonov, V.P. y Lopatkin, A.A.. *Tratamiento matemático de datos físico-químicos. Editorial MIR. Moscú.* 1973
 - 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.
 - Suárez-Navarro J.A. 2009. *Investigación de procedimientos Radioquímicos para la determinación de* Los principales emisores alfa en agua para su implementación en una red de Vigilancia radiológica ambiental. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid.
 - UNE-EN ISO 5667-3. *Calidad del agua. Parte 3. Guía para la conservación y la manipulación de muestras. Norma UNE-EN ISO 5667-3.* 2004
 - UNI 11260. *Water quality – Total alpha and beta activity determination in waters intended for human use by means of liquid scintillation –(in Italian language).* 2008
 - Villa, M., G. Manjón, y M. García-León. 2003. *Study of colour quenching effects in the calibration of liquid scintillation counters: the case of Pb-210. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment.* 496(2-3):413-424.
 - Whittaker. E.L. 1986. *Project Summary: Test Procedure for Gross Alpha particle Activity in Drinking water: Interlaboratory Collaborative Study. EPA/600/S4-86/027.*
 - Wisser S. E., Frenzel, M. Dittmer. 2006. *Innovate procedure for the Determination of Gross-alpha/Gross-beta activities in drinking water. Applied. Radiation. Isotopes.* 64:368-372.
 - Wong, C.T., V.M. Soliman, y S.K. Perera. 2005. *Gross alpha/beta analyses in water by liquid scintillation counting. J. Radioanal. Nucl. Chem.* 264(2):357-363.
 - Yang, D. 1994. *Calibration and quench correction for alpha liquid scintillation analysis, a Liquid Scintillation Spectrometry.* p.339-344.
 - 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, pag 38. Paul Scherrer Institut Villigen PSI, Schweiz.*

- Zapata-García D., Llauradó, M. Rauret, G. 2009a. *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. y Llauradó, M. 2009b. *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. p.59-69.*
- Zikovsky, L. 2006. *Alpha radioactivity in drinking water in Quebec, Canada. Journal Environmental Radioactivity, 88, 306-309.*

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. Resumen	9
2. Introducción	11
2.1. Descripción del proyecto	13
3. Antecedentes	17
3.1. Recopilación de estudios sobre la medida del índice alfa total por los métodos clásicos	19
3.2. Métodos para la determinación del índice alfa total	21
3.2.1. Método de desecación y medida en contadores proporcionales de flujo de gas o con contadores de centelleo sólido	22
3.2.2. Método de coprecipitación y medida en contadores proporcionales de flujo de gas o con contadores de centelleo sólido	23
3.2.3. Método de evaporación y medida por centelleo líquido	24
3.3. Comparación entre los tres métodos de determinación	25
4. Método de desecación	29
4.1. Estudio de la calibración de los equipos de medida	30
4.1.1. Estudio de la matriz salina más adecuada para preparar planchetas patrón	30
4.1.2. Experiencias para la preparación sistemática de planchetas patrón	37
4.2. Optimización del método (método de desecación)	46
4.2.1. Determinación del índice alfa total en las muestras de agua sintética: Estudio del radioisótopo emisor y del tiempo transcurrido entre la preparación y la medida.	46
4.2.2. Conclusiones	52
4.3. Aplicación de la metodología a muestras de agua natural	54
4.3.1. Elección de las aguas naturales a estudiar. Reproducibilidad del depósito másico	54
4.3.2. Estudio de la evolución temporal del índice de actividad alfa total en muestras de aguas naturales	55

4.3.3. Estudio de la precisión del índice de actividad alfa total en muestras de aguas naturales.	58
4.3.4. Estudio de la exactitud en el índice de actividad alfa total en muestras de aguas naturales.	60
4.4. Estimación de las incertidumbres.	62
5. Método de coprecipitación.	67
5.1. Consideraciones previas.	68
5.1.1. Comprobación del pH de viraje del púrpura de bromocresol en diferentes aguas de distribución.	68
5.1.2. Temperatura de coprecipitación	68
5.1.3. Proceso de filtración	68
5.1.4. Temperatura de secado del residuo.	69
5.1.5. Adición de tensoactivo y pulpa de papel.	69
5.1.6. Comprobación de la precipitación total de los emisores alfa a diferentes pH.	70
5.1.7. Estudio de los blancos	72
5.1.8. Estudio morfológico del residuo obtenido por coprecipitación.	74
5.2. Estudio de la calibración de los equipos de medida	76
5.2.1. Definición del rango de la curva de calibración	77
5.2.2. Obtención de las curvas de calibración.	77
5.2.3. Estabilidad de los patrones	84
5.2.4. Valoración final de las eficiencias obtenidas en función del radioisótopo alfa utilizado.	86
5.3. Optimización del método (método de coprecipitación).	87
5.3.1. Estudio de los blancos de la muestra sintética	87
5.3.2. Evolución temporal de la actividad alfa total en muestras sintéticas marcadas con isótopos naturales.	88
5.3.3. Valoración de los resultados obtenidos con muestras sintéticas.	92
5.4. Aplicación del método a muestras de agua naturales	95

5.4.1. Evolución del índice de actividad alfa total en muestras naturales	96
5.4.2. Resultados del índice alfa total en muestras naturales	97
6. Método de concentración y medida por centelleo líquido	101
6.1. Estudio de la calibración del equipo de medida	102
6.1.1. Consideraciones previas	102
6.1.2. Estudio de las interferencias y del parámetro discriminador de impulsos (PSA) para diferentes patrones de calibración	103
6.1.3. Efecto del medio ácido empleado en el tratamiento de muestra	106
6.1.4. Evaluación de las condiciones instrumentales ante la modificación del cóctel de centelleo empleado.	112
6.2. Optimización del método	115
6.2.1. Determinación del índice alfa total en muestras de agua sintética: Estudio del radioisótopo emisor y del tiempo entre preparación y medida.	115
6.2.2. Estudio del efecto del isótopo alfa emisor con el tiempo de espera	122
6.2.3. Estudio del efecto de los niveles de actividad de ²²⁶ Ra en el crecimiento de la actividad alfa con el tiempo transcurrido entre la preparación y la medida de la muestra	123
6.3. Aplicación del método a aguas naturales.	128
6.3.1. Determinación del índice de actividad alfa total.	128
7. Estudio comparativo de la aplicación de los tres métodos	131
7.1. Muestras sintéticas	132
7.1.1. Aplicación de los métodos propuestos	132
7.1.2. Aplicación de la corrección por impurezas del patrón de ²²⁶ Ra	132
7.1.3. Aplicación de la corrección considerando el momento en que se realiza la medida	133
7.2. Características radiactivas de las aguas nacionales	134
7.3. Muestras naturales	139

8. Aplicación de los métodos por los laboratorios implicados en el proyecto.	141
8.1. Método de desecación	142
8.2. Método de coprecipitación	143
8.3. Método de concentración y medida por centelleo líquido	145
9. Conclusiones.	147
9.1. Método de desecación	148
9.2. Método de coprecipitación	149
9.3. Método de concentración y medida por centelleo líquido	150
9.4. Conclusiones conjuntas	151
10. Anexos.	153
10.1. Preparación de la muestra de agua sintética.	154
10.2. Descripción de las muestras de aguas naturales ensayadas	157
10.3. Actividades específicas de los emisores alfa e índices de actividad alfa de las aguas naturales estudiadas	158
10.4. Resultados de los laboratorios implicados al aplicar los tres métodos.	160
11. Bibliografía	165

Estudio de la problemática existente en la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables

**Colección Informes Técnicos
37.2014**

