

VIII JORNADAS SOBRE CALIDAD EN EL CONTROL DE LA RADIATIVIDAD AMBIENTAL

Huelva, 11, 12 y 13 de junio de 2014





Edición: Comité Organizador de las VIII Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental

- D. Juan Pedro Bolívar Raya
- D. Fernando Mosqueda Peña
- D. Federico Vaca Galán
- D. Manuel Jesús Gázquez González
- D. Enrique Gutiérrez de San Miguel Herrera

Índice *

* Los enlaces se activan clicando sobre el título de cada apartado

Comités.....	6
Prólogo.....	7
Programa.....	8
Conferencia Inaugural.....	11
Sesión 1.....	27
P1 Determinación de Isótopos de Torio por Espectrometría Alfa. Rafael García-Tenorio.....	28
P2 Determinación de radón en agua. D. Alejandro Martín.....	36
P3 Determinación de isótopos de radio en aguas. Dña. Isabel Serrano.....	49
P4 Determinación de tritio libre y orgánico. D. Antonio Baeza.....	50
Sesión 2.....	66
P1 Contaminación de suelos. Dña. M ^ª Teresa Sanz.....	67
P2 Protección frente a la radiación procedente de los materiales de construcción. Dña. Marta García-Talavera.....	72
P3 Situación actual de los laboratorios de radiactividad frente a la Directiva 2013/51/EURATOM de aguas. Dña. Montse Llauradó.....	80
P4 Nuevos requisitos sobre radiación natural en la Directiva 2013/59/EURATOM. D. José Luis Martín Matarranz.....	81
Sesión 3.....	92
P1 Acreditación en la toma de muestras. Dña. Josefina Ortiz.....	93
P2 Micro-acreditaciones. D. Óscar Recuero.....	108
P3 Flexibilidad en procedimientos acreditados. Dña. María Antonia Simón.....	111

Sesión 4.....	116
P1 Análisis de resultados en las últimas intercomparaciones del CSN. D. Rafael Núñez-Lagos.....	117
P2 Aspectos relevantes en el cálculo de Límites de Detección. Dña. Margarita Herranz.....	131
P3 Aspectos relevantes en la evaluación de incertidumbres. D. Juan Pedro Bolívar.....	139
P4 Implementación de la "cultura de la calidad". Dña. Carmen Aguilar.....	149
Sesión 5.....	152
P1 Control de alimentos en el caso de emergencias. Dña. M ^a Teresa López.....	153
P2 Protocolos de actuación según el término fuente. Dña. Carmen Rey.....	154
P3 Rapid screening method for radioactivity in foods/foodstuffs after the Fukushima dai-ichi NPP accident in Japan. D. Takahiro Yamada.....	161
Ponencias Jóvenes Investigadores. Sesión 1.....	162
1. Estudio de la variabilidad asociada a las incertidumbre y los AMD en el análisis de muestras ambientales mediante espectrometría gamma en los laboratorios de baja actividad. José Manuel Caballero Andrada.....	163
2. Disminución del Radón efectivo inhalado mediante el uso de mascarillas. Vanesa Delgado Belmar.....	179
3. Determinación de emisores alfa y beta mediante centelleo líquido y calibración multivariante (PLS). Jordi Fons, Montserrat Llauredó.....	190
4. Método rápido para la medida secuencial de isótopos de Am y Pu en matrices líquidas por espectrometría alfa. Juan Mantero Cabrera.....	196
5. Análisis de la capa inactiva de un detector de Germanio hiperpuro mediante el sistema de caracterización SALSA y su aplicación en simulaciones Monte Carlo. S. Martín, B. Quintana.....	204
6. Desarrollo y puesta a punto de una estación de radiactividad atmosférica; medida de radón y descendientes. Manuel Pérez Mayo.....	212
7. Estudio de los datos obtenidos mediante espectrometría gamma en tiempo real por un monitor de agua con detectores de centelleo de NaI(Tl) y LaBr3(Ce). E. Prieto, R. Casanovas, M. Salvadó.....	213
8. Análisis rápido y automático de ⁹⁹ Tc en muestras de interés ambiental con detección por ICP-MS. Rogelio Rodríguez, Luz Leal, Jessica Avivar, Antonio Borràs, Laura Ferrer, Víctor Cerdà.....	222

9.	Aplicación de un método analítico para la determinación de la concentración de actividad de los descendientes del Rn en aire a partir de medidas gamma. Saroa Rozas Guinea, Fernando Legarda Ibáñez.....	241
10.	Determinación de actividad de ²¹⁰ Pb por centelleo líquido usando TDCR como parámetro de atenuación. Raquel Sorribas Brenes (Supervisor: Guillermo Manjón Collado).....	249
Ponencias Jóvenes Investigadores. Sesión 2.....		255
1.	Estudios experimentales del equilibrio ²¹⁰ Pb - ²¹⁰ Po en vidrios expuestos a concentraciones de radón*. Julián de la Torre Pérez, Alejandro Martín Sánchez, Ana Belén Ruano Sánchez.....	256
2.	Determinación de ²¹⁰ Po en pelo humano. D. ^a Inmaculada Díaz Francés, D. Rafael García-Tenorio García-Balmaseda.....	262
3.	Determinación de radionúclidos en plantas de tratamiento de agua potable. Elena Fonollosa García.....	271
4.	Radiactividad natural en lagunas formadas en antiguas minas de la Franja Pirítica Onubense y en corrientes de agua afectadas por drenajes ácidos mineros. José Antonio Galván Moreno(Supervisor: Guillermo Manjón Collado).....	278
5.	PM ₁₀ , ⁷ Be y ²¹⁰ Pb como trazadores de intrusiones africanas en Málaga. Elisa GordoPuertas, Concepción Dueñas, M ^a Carmen Fernández, Esperanza Liger, Sergio Cañete.....	286
6.	Carecterización radiométrica de residuos mineros NORM en Guanajuato, México C.D. Mandujano-García y J. Mantero.....	293
7.	Estudio de la modificación de la transferencia de radionucleidos naturales a plántulas de trigo debido a enmiendas del suelo. G. Muñoz.....	300
8.	Estudio de la biodisponibilidad de radionucleidos naturales en suelos modificados con un material NORM. Ana Muñoz Serrano.....	310
9.	Movilidad de isótoposde Uranio y Torio en fosfoyesos. S.M Pérez-Moreno*, M.J. Gázquez, and J.P. Bolívar.....	320
10.	Evolución temporal de los niveles de radiactividad en el suelo superficial de Quéntar (Granada, España). Francisco Piñero García, M ^a Ángeles Ferro García.....	341

Comité de Seguimiento:

Presidente:

- D. Fernando Legarda Ibáñez, Universidad del País Vasco. SNE.

Secretario:

- D. Rafael Núñez-Lagos Roglá, Universidad de Zaragoza.

Vocales:

- D. Antonio Salvador Baeza Espasa, Universidad de Extremadura.
- D. Rafael García-Tenorio García-Balmaseda, Universidad de Sevilla.
- D^a. Margarita Herranz Soler, Universidad del País Vasco, SEPR.
- D^a. Lucila Ramos Salvador, Consejo de Seguridad Nuclear.

Comité Organizador:

Presidente

- D. Juan Pedro Bolívar Raya, Universidad de Huelva.

Secretario

- D. Fernando Mosqueda Peña, Universidad de Huelva.

Vocales

- D. Federico Vaca Galán, Universidad de Huelva.
- D. Manuel Jesús Gázquez González, Universidad de Huelva.
- D. Enrique Gutiérrez de San Miguel Herrera, Universidad de Huelva.

INTRODUCCIÓN

La excelencia en la calidad de los laboratorios y centros de investigación dedicados a la medida de las Radiaciones en el Medio Ambiente se ha convertido en un objetivo prioritario y en una necesidad. Esta exigencia responde, por un lado, a la obligación de cumplir con una normativa con mayor grado de desarrollo y cada día más exigente y, por otro, para asegurar la mejora continuada de los procedimientos aplicados.

En este sentido, las Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental se plantearon con el claro objetivo de la mejora de la calidad de nuestro trabajo, constituyendo un foro idóneo para la revisión permanente de los procesos aplicados, al mismo tiempo que sirven de escuela de aprendizaje para nuestros jóvenes investigadores y doctorandos.

En esta ocasión ha correspondido al Grupo de Física de las Radiaciones y Medio Ambiente (FRYMA) de la Universidad de Huelva, la responsabilidad de organizar las VIII Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental, celebradas del 11 al 13 de Junio de 2014, en la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva.

MIÉRCOLES 11

8:00-9:00 **Inscripción**

9:00-9:30 **Inauguración**

D. Juan Pedro Bolívar Raya (Presidente del Comité Organizador de las VIII Jornadas)

D. Pedro Rodríguez González (Excelentísimo Alcalde de Huelva)

D. Francisco Ruíz Muñoz (Rector de la Universidad de Huelva)

D. José Ramón Torralbo Estrada (Vicepresidente de la Sociedad Nuclear Española)

Dña. Cristina Narbona Ruíz (Consejera del Consejo de Seguridad Nuclear)

9:30-10:30 **Conferencia Inaugural:**

La problemática del drenaje ácido de minas en los ríos Tinto y Odiel; aspectos ambientales y radiactivos. *D. Manuel Olías Álvarez*

10:30-11:00 **Pausa café**

11:00-13:00 **Sesión 1: Medida de radionucleidos en el medio ambiente.** Moderador: *D. Rafael Núñez-Lagos.*

P1 Determinación de isótopos de torio por espectrometría alfa. *D. Rafael García-Tenorio*

P2 Determinación de radón en agua. *D. Alejandro Martín*

P3 Determinación de isótopos de radio en aguas. *Dña. Isabel Serrano*

P4 Determinación de tritio libre y orgánico. *D. Antonio Baeza*

13:00-14:30 **Almuerzo**

14:30-16:30 **Sesión 2: Novedades en la Normativa sobre radiación natural.** Moderadora: *Dña. Lucila Ramos.*

P1 Contaminación de suelos. *Dña. Ma Teresa Sanz*

P2 Protección frente a la radiación procedente de los materiales de construcción. *Dña. Marta García-Talavera*

Situación actual de los laboratorios de radiactividad
P3 frente a la Directiva 2013/51/EURATOM de aguas.
Dña. Montse Llauradó

P4 Nuevos requisitos sobre radiación natural en la Directiva 2013/59/EURATOM. *D. José Luis Martín Matarranz*

17:00 Acto Social: Lugares colombinos

JUEVES 12

9:00-11:00 Sesión 3: Acreditación de laboratorios de radiactividad. Moderador: *D. Fernando Legarda.*

P1 Acreditación en la toma de muestras. *Dña. Josefina Ortiz*

P2 Micro-acreditaciones. *D. Óscar Recuero*

P3 Flexibilidad en procedimientos acreditados.
Dña. María Antonia Simón

11:00-11:30 Pausa café

11:30-13:30 Sesión 4: Calidad en la medida de la radiactividad ambiental. Moderadora: *Dña. Ma Ángeles de Pablo.*

P1 Análisis de resultados en las últimas intercomparaciones del CSN. *D. Rafael Núñez-Lagos*

P2 Aspectos relevantes en el cálculo de Límites de Detección. *Dña. Margarita Herranz*

P3 Aspectos relevantes en la evaluación de incertidumbres.
D. Juan Pedro Bolívar

P4 Implementación de la "cultura de la calidad".
Dña. Carmen Aguilar

13:30-15:30 Almuerzo

15:30-18:00 Sesión de Jóvenes investigadores

18:00-18:30 Café

21:30 Cena Oficial

VIERNES 13

10:00-12:30 Sesión 5: Métodos rápidos en emergencias.
Moderadora: *Dña. Begoña Quintana.*

P1 Control de alimentos en el caso de emergencias.
Dña. M^a Teresa López

P2 Protocolos de actuación según el término fuente.
Dña. Carmen Rey

P3 *Rapid screening method for radioactivity in foods/foodstuffs after the Fukushima dai-ichi NPP accident in Japan. D. Takahiro Yamada*

12:30-13:00 Clausura

D. Juan Pedro Bolívar Raya (Presidente del Comité Organizador de las VIII Jornadas)

D. Eduardo Gallego Díaz (Presidente de la Sociedad Española de Protección Radiológica)

D. Fernando Legarda Ibáñez (Presidente del Comité de Seguimiento de las VIII Jornadas)

Dña. M^a Luisa Rodríguez López (Secretaria General del Consejo de Seguridad Nuclear)

Dña. M^a Regla Fernández Garrido (Vicerrectora de Investigación, Posgrado y Relaciones Internacionales. Universidad de Huelva)

13:00 Coctel de despedida

La problemática del drenaje ácido de minas en los ríos Tinto y Odiel. Aspectos ambientales y radiactivos.

Manuel Olías Álvarez⁽¹⁾

(1) Departamento de Geodinámica y Paleontología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva.

Resumen

Las cuencas de los ríos Tinto y Odiel se extienden en gran parte sobre los materiales de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), que cuenta con abundantes depósitos de sulfuros. Estos yacimientos se han explotado desde hace 4500 años, pero sobre todo a partir de la segunda mitad del siglo XIX, para la extracción de cobre y otros metales. Los sulfuros son estables en el subsuelo, pero cuando se ponen en contacto con el oxígeno y el agua sufren un proceso de oxidación (drenaje ácido de minas) que produce acidez y la liberación al medio acuático de Fe, Cd, Cu, Pb, Zn y muchos otros elementos tóxicos, generándose un lixiviado ácido muy contaminante que produce la degradación de los ríos Tinto y Odiel. La cantidad de elementos tóxicos transportados por ambos ríos es enorme, sin parangón a nivel mundial, y también afecta drásticamente al estuario de la Ría de Huelva. Numerosos argumentos históricos y geológicos permiten deducir, en contra de la creencia general, que las extremas condiciones de estos ríos no son naturales sino que se deben a la actividad minera de los últimos 150 años. Se abordan el comportamiento de los metales tóxicos en el medio fluvial y en el estuario de Huelva, cuando las aguas ácidas se mezclan con aguas marinas. También se tratan aspectos del comportamiento de algunos elementos radiactivos, como uranio, torio y polonio, que alcanzan concentraciones muy elevadas en estos medios.

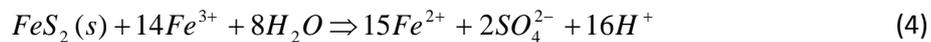
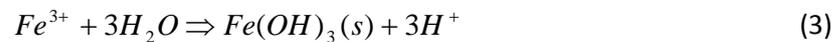
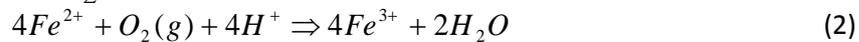
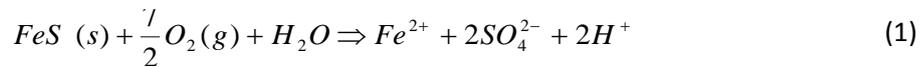
Introducción. Drenaje ácido de minas.

Los ríos Tinto y Odiel son dos cursos fluviales de la provincia de Huelva intensamente afectados por drenajes ácidos de mina. El Tinto es famoso a nivel mundial por sus bajos valores de pH y elevadísimas concentraciones de hierro y otros elementos tóxicos, que han dado lugar a un ambiente extremófilo especial [1,2]. El Odiel es menos conocido, pero tiene unas características parecidas a las del Tinto.

El problema de la contaminación de las aguas por drenaje ácido de minas (conocido también por sus iniciales en inglés AMD –Acid Mine Drainage-) tiene un alcance mundial y se da en muchas zonas en las que se explotan o se han explotado depósitos de sulfuros. El mineral mayoritario en estos yacimientos es la pirita (FeS_2), pero los que tienen interés económico son otros minerales accesorios como calcopirita (CuFeS_2), esfalerita (ZnS) o galena (PbS). También la minería del carbón puede provocar la acidificación de las aguas, pues estos depósitos contienen pequeñas cantidades de pirita y otros sulfuros.

Los sulfuros son estables y muy insolubles en condiciones reductoras. En el medio natural la pirita y sulfuros asociados permanecen enterrados en condiciones anóxicas y sólo una mínima

parte de estos minerales afloran y se exponen a la acción atmosférica. Cuando la pirita entran en contacto con la atmósfera se produce su meteorización según las siguientes reacciones:



En la reacción (1), la pirita en presencia de oxígeno y agua se oxida y genera ión ferroso y sulfatos, al mismo tiempo que se produce acidez. Si el ambiente es lo suficientemente oxidante, muchos iones ferroso generados se oxidarán a iones férricos (reacción 2), que pueden precipitar formando minerales secundarios de hierro, típicos de estos medios (Fig. 1), y produciendo más acidez (reacción 3). Si el pH es muy bajo y los cationes férricos permanecen en solución, son agentes oxidantes que pueden producir la oxidación de nueva pirita (reacción 4).

Junto a la pirita también se oxidan el resto de los sulfuros (esfalerita, galena, calcopirita, arsenopirita, etc.). Estas reacciones provocan que junto a los sulfatos y el hierro se liberen también al medio hídrico grandes cantidades de Zn, Pb, Cu, Cd, As y otros elementos. La mayoría de los metales liberados son poco móviles en condiciones de pH neutro y alcalino, pero a bajos valores de pH y en condiciones oxidantes su solubilidad se incrementa fuertemente y pueden permanecer disueltos en el agua en concentraciones muy elevadas.

Todas estas reacciones son muy lentas si se producen abióticamente. Sin embargo su velocidad puede aumentar enormemente (hasta en un millón de veces) si son catalizadas por la acción de determinadas bacterias que se desarrollan en medio ácido (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*). Si la oxidación es lenta no se producen suficientes protones para acidificar el medio, por lo que no se dan las condiciones para el crecimiento de estas bacterias y la generación de contaminantes no es muy grave. Sin embargo, si se alcanzan condiciones ácidas las bacterias se desarrollan rápidamente y la oxidación de los sulfuros se incrementa espectacularmente.

La oxidación de los sulfuros se produce de forma natural en las zonas donde estos minerales están en contacto con la atmósfera y, a lo largo de muchos millones de años, estos procesos han dado lugar a las monteras de oxidación o gossans, de color rojo intenso. Los sulfatos y otros metales son lavados, mientras que en el gossan queda fundamentalmente el hierro en forma de óxidos e hidróxidos dando lugar a crestas rojizas, que indican habitualmente la presencia de un yacimiento de sulfuros subyacente. Los metales menos solubles (como el oro y la plata) se concentran de forma residual en el gossan y pueden alcanzar concentraciones rentables para su explotación.

La minería de estos depósitos hacen que la oxidación de los sulfuros se incremente drásticamente debido a:

- La creación de enormes escombreras que contienen pirita u otros sulfuros. Además el problema se ve agravado porque la roca se fragmenta en pequeños trozos aumentando la superficie expuesta a la meteorización (Fig.2).
- La perforación de kilómetros de túneles por los que penetra el oxígeno atmosférico, a partir de los cuales se distribuye por grietas, fisuras, etc., produciendo la oxidación de grandes cantidades de sulfuros del medio subterráneo.
- Los métodos de explotación y tratamiento empleados a lo largo de la historia, que han enormes cantidades de residuos que tienen importantes concentraciones de sulfuros, cortas, balsas de lixiviados, residuos de fundiciones, etc.



Figura 1. Precipitados de hierro en el río Tinto, formando estructuras estromatolíticas



Figura 2. Residuos e instalaciones mineras en la zona de cabecera del río Tinto

En todos estos restos se produce un lixiviado con un alto poder contaminante caracterizado por sus bajos pH y elevadas concentraciones de metales y sulfatos. Una vez alcanzadas las condiciones ácidas, en una escombrera o mina abandonada la meteorización de la pirita y los sulfuros asociados continuará durante mucho tiempo. Los iones liberados pueden ser lavados por el agua o precipitar formando minerales secundarios, algunos de los cuales son solubles y, por tanto, pueden ser fácilmente redissueltos.

A menudo para poder extraer el mineral en profundidad hay que bombear las aguas subterráneas para facilitar las labores de extracción. En la zona desaturada, al retirarse el agua que ocupaba los poros, puede producirse la oxidación de los sulfuros y la precipitación de minerales secundarios. Una vez que la mina cierra cesa el bombeo de las aguas subterráneas y el nivel freático comienza a subir, disolviendo los minerales secundarios solubles. Se produce

así, paradójicamente, una elevación de los contaminantes al cesar la actividad minera, es lo que se llama 'efecto rebote' (Fig. 3).

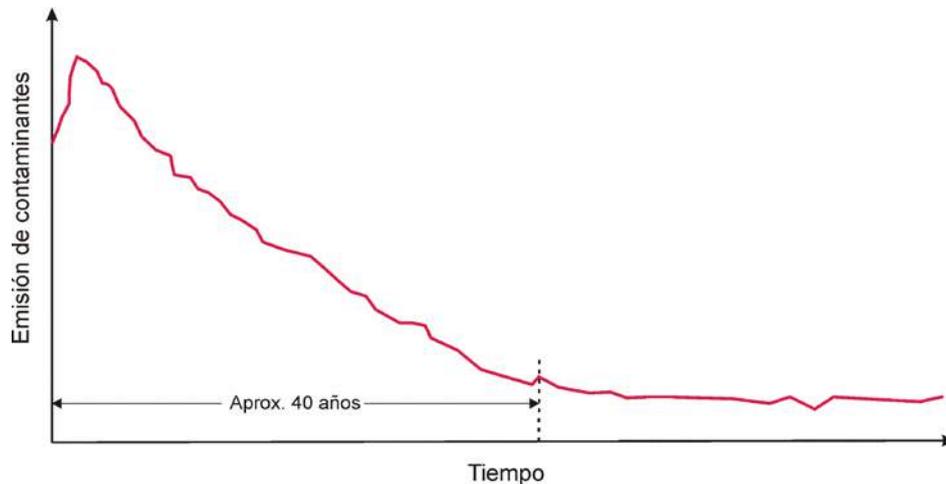


Figura 3. Persistencia de la contaminación por drenaje ácido de minas.

Tras el 'efecto rebote' las concentraciones de los contaminantes comienzan a descender lentamente a la vez que el pH inicia una recuperación. En muchas minas abandonadas se ha observado que los descensos de contaminantes son relativamente rápidos entre los 10 a 40 años después del cese de la actividad, pero después se ralentizan siguiendo una ley exponencial, por lo que llega un momento en que las concentraciones de contaminantes se estabilizan y pueden seguir en esos niveles, que todavía son elevados, durante cientos de años o incluso miles de años [3]. El proceso de oxidación continuará hasta que los sulfuros expuestos a la acción atmosférica se agoten.

En la minería moderna existen métodos para controlar la generación de lixiviados ácidos. Por ejemplo, las medidas de aislamiento impiden que los sulfuros entren en contacto con el agua y el oxígeno atmosférico. Sin embargo, a menudo el problema es que los residuos corresponden a minas antiguas que se cerraron sin ninguna medida de control ambiental.

Otra posibilidad es tratar los lixiviados ácidos para impedir que lleguen al medio hídrico. Existen dos modalidades, el tratamiento activo consiste en tratar los lixiviados en plantas convencionales: se realiza una primera etapa de oxidación para que todo el hierro pase a hierro 3, después la neutralización mediante la adición de un agente alcalino y por último la etapa de sedimentación, para retirar los precipitados que se originan. Estos métodos tienen un coste elevado, por lo que es difícil mantenerlos una vez finalizada la fase de explotación.

Como alternativa en la última década se han investigado diversos métodos de tratamiento pasivo, que se basan en los procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en la naturaleza. Se actúa cambiando las condiciones de potencial redox y pH, de forma que se favorezca la formación de especies insolubles que precipiten y retengan el contaminante [4].

Estado actual de los ríos Tinto y Odiel

La mayor parte de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel discurren por materiales paleozoicos de la Faja Pírrica Ibérica (FPI), que se extiende desde el borde occidental de la provincia de Sevilla

hasta la costa atlántica portuguesa, con unas dimensiones aproximadas de 200 km de largo por 40 km de ancho. La FPI se compone de varios grupos litológicos, los yacimientos de sulfuros se encuentran asociados al llamado Complejo Vulcano-Sedimentario. Entre ellos está el mayor yacimiento de sulfuros polimetálicos del mundo, el distrito minero de Riotinto, con unas reservas originales de 500 millones de toneladas. Otros importantes yacimientos son: Tharsis, La Zarza y Sotiel (Fig. 4). Además de estos enormes yacimientos existen aproximadamente otros 50 depósitos distribuidos por toda la FPI.

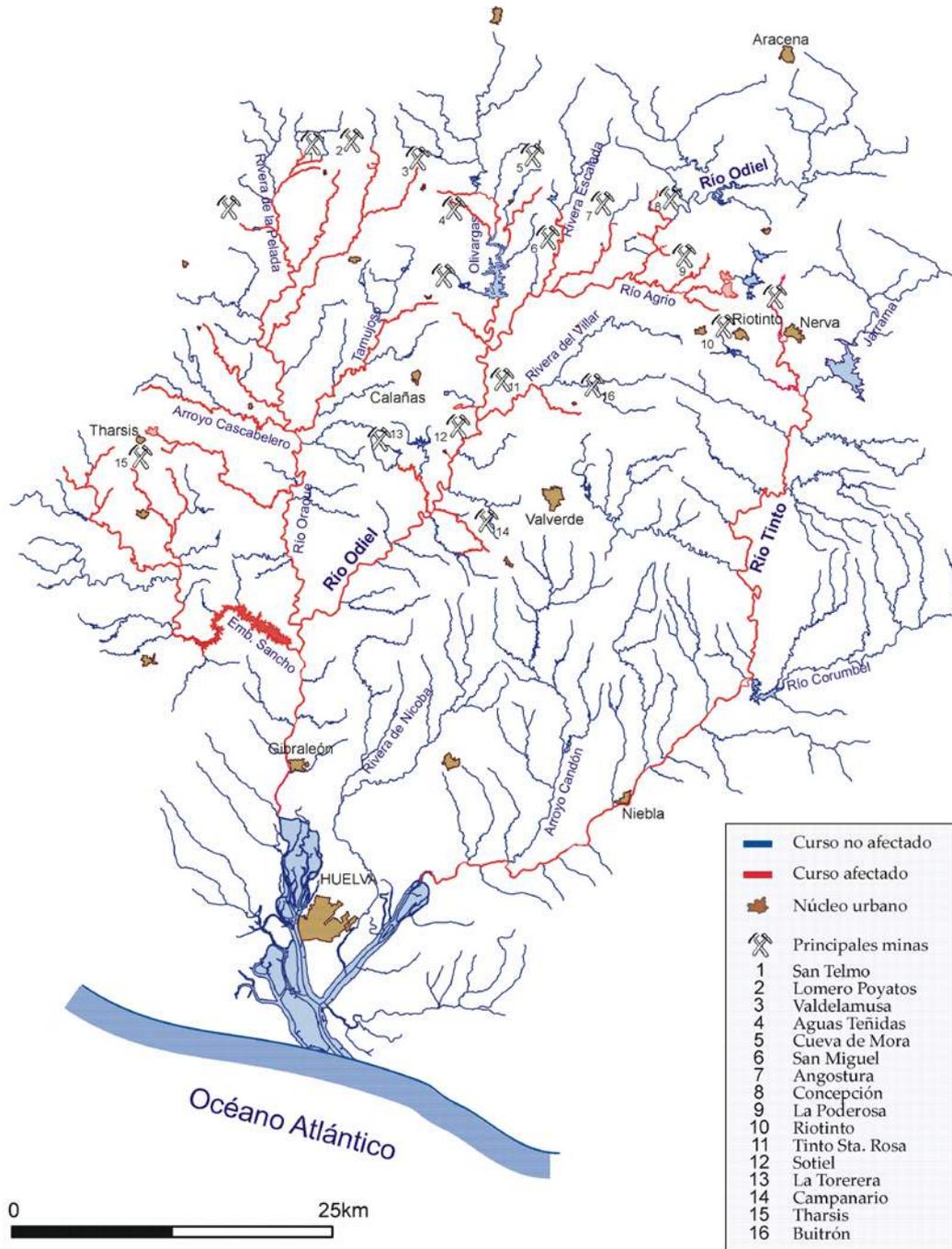


Figura 4. Contaminación por drenaje ácido de minas a la red fluvial de los ríos Tinto y Odiel.

Otra característica importante de la FPI es que no existen carbonatos en la roca encajante que puedan neutralizar la acidez que se genera por los procesos de AMD. Ello, junto con la intensa actividad minera desarrollada, hace que no se pueda neutralizar la acidez producida por la oxidación de sulfuros. De esta forma, se alcanzan valores de pH muy bajos y elevadísimas concentraciones de metales tóxicos que afectan a la mayor parte de los cursos principales de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel.

El río Tinto recibe una gran cantidad de lixiviados tóxicos en su zona de cabecera, que coincide en gran parte con las minas de Riotinto y Peña de Hierro (Fig. 4). En esta zona, existe un paisaje sin vegetación, con grandes escombreras (Fig. 2), enormes cortas como las de Atalaya y Cerro Colorado, antiguas instalaciones industriales, etc. Después de abandonar la zona minera, los valores de pH del río Tinto se mantienen constantes debido a la precipitación del hierro férrico (Fig. 1). Como consecuencia, los niveles de contaminantes van descendiendo aguas abajo por la retirada de hierro y la coprecipitación/adsorción de otros elementos tóxicos [5]. Además se produce una disminución de la contaminación por la dilución con las aguas de los arroyos y ríos no contaminados que se van uniendo al curso principal en su tramo medio y bajo. En resumen existe un único foco de contaminación situado en la zona de cabecera del río, pero de una intensidad tal que el río ya no se recupera en todo su recorrido.

Por el contrario, el Odiel recibe lixiviados ácidos generados en múltiples focos. El río presenta buenas condiciones en su tramo alto, hasta que se ve afectado por el primer vertido minero (Fig. 4). La contaminación afecta por igual a sus tres subcuencas principales (Oraque, Meca y Odiel), degradando una gran parte de su red de drenaje (Fig. 4). En la subcuenca del Oraque, las minas que producen un mayor impacto son las de San Telmo (en su parte más septentrional) y las de Tharsis (en la más meridional). Estas últimas también son las responsables de la mayor parte de la degradación de la subcuenca del Meca [6]. En cuanto al curso principal del río Odiel, los vertidos más contaminantes proceden de los lixiviados del Distrito Minero de Riotinto, que llegan al Odiel a través del arroyo Agrio (Fig. 4).

Antes de su desembocadura en la ría de Huelva, en Niebla, el río Tinto aún presenta un elevado nivel de contaminación, con valores de pH inferiores a 3,0 la mayor parte del año y una elevada concentración de sulfatos y metales disueltos (Tabla 1). El río Odiel muestra un menor grado de afección (Tabla 1), oscilando el pH entre 3,3 y 3,8 la mayor parte del año [5]. No obstante, estos valores no son constantes a lo largo del año, la calidad del agua sigue un patrón estacional. Las peores condiciones se dan durante el verano y especialmente en el otoño por el lavado de las sales evaporíticas acumuladas durante el estiaje [7].

Las mayores diferencias entre ambos ríos se producen respecto al Fe y As. En el río Tinto la concentración de estos elementos es muy superior. Esto se debe a la mayor proporción de agua no afectada en relación a los lixiviados ácidos en el río Odiel, lo que provoca una intensa precipitación de fases minerales de Fe, de forma que a su llegada a la Ría de Huelva la capacidad de tamponamiento del Fe en el río Odiel está casi agotada. La concentración de As en el Odiel es mucho más baja debido a su fuerte tendencia a adsorberse/coprecipitar con el Fe.

Tabla 1. Valores medios en los ríos Tinto y Odiel antes de su desembocadura en la ría de Huelva [5]

	Tinto	Odiel
pH	2.8	3.6
C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2500	1200
SO_4 (mg/L)	1454	712
Fe (mg/L)	151	7.5
Al (mg/L)	77	37
Zn (mg/L)	24	13
Cu (mg/L)	19	5.4
As ($\mu\text{g}/\text{L}$)	202	13

Aunque las concentraciones en el río Odiel son menores, es el que aporta más metales tóxicos a la Ría de Huelva debido a su mayor caudal (aproximadamente el 70% del total de Al, Zn, Cu, etc., Tabla 2). El río Tinto solo supera ampliamente al Odiel en la carga de Fe (69% del total). La cantidad de elementos tóxicos que transportan ambos ríos anualmente hasta la Ría de Huelva es enorme, 7100 toneladas de Fe, 5000 de Al, 2700 de Zn, etc. Aunque menores, las cantidades transportadas de As, Cd, Pb y otros elementos también tienen una importante repercusión ya que son muy tóxicos.

Tabla 2. Carga disuelta transportada por los ríos Tinto y Odiel hasta la Ría de Huelva [8]

	Tinto		Odiel		Total
	tn/año	%	tn/año	%	tn/año
SO_4	34700	23	115100	77	149800
Al	1450	29	3600	71	5050
As	10	33	21	67	31
Cd	3	36	6	64	10
Cu	450	31	1000	69	1450
Fe	4900	69	2200	31	7100
Mn	180	13	1200	87	1380
Pb	13	56	10	44	23
Zn	750	27	2000	73	2750

Cuando esos aportes llegan a la Ría de Huelva se mezclan con agua de mar, el pH se incrementa y como consecuencia muchos elementos ya no son estables en disolución y precipitan. Los niveles de contaminación de los sedimentos en la Ría de Huelva son elevadísimos, algunos elementos pueden entrar en la cadena trófica suponiendo un gran problema ambiental. No obstante, una pequeña parte de los contaminantes más móviles llegan hasta el Océano Atlántico. En esta figura se muestra la concentración de Zn disuelto en las aguas del Golfo de Cádiz, una vez que los contaminantes alcanzan el océano son transportados paralelamente a la costa por las corrientes dominantes hacia el SE, produciéndose una zona con concentraciones más elevadas que incluso penetra en ocasiones en el Mediterráneo [9].

Historia de la minería y la contaminación en la FPI

En este apartado se expone una breve introducción a la historia de la minería en la FPI para tratar de discernir si las altas concentraciones de metales en los ríos Tinto y Odiel se deben a las condiciones naturales de esta zona o al impacto provocado por la minería.

A partir de los gossans que coronan muchos de los yacimientos de sulfuros de la FPI podemos obtener la edad del inicio de los procesos de oxidación natural de estos depósitos, y por tanto de liberación de metales y acidez al medio. Dataciones recientes señalan que ya existía un proceso natural de oxidación de los sulfuros hace unos 24 millones de años [10]. Algunos investigadores consideran que la existencia de esos procesos de oxidación natural implica que las condiciones actuales de los ríos son naturales. No obstante la liberación de acidez y elementos tóxicos durante esta época debía ser pequeña pues no ha dejado evidencias en el registro sedimentario de la ría de Huelva y el Golfo de Cádiz.

Diversos estudios han puesto de manifiesto que la producción de metales en la FPI se inició en el periodo calcolítico, en el tercer milenio antes de nuestra era [11]. En esta época se desarrollaron poblaciones especializadas en la producción de cobre. A partir de las concentraciones de metales en las conchas de moluscos encontradas en uno de estos poblados, de las que se alimentaban sus pobladores, se ha encontrado que del sexto al cuarto milenio a.C. los niveles de Cu, Zn y As eran bajos, representando las condiciones de fondo. Coincidiendo con las primeras actividades mineras, hacia el año 2.500 a.C, el contenido en estos metales de las conchas aumenta ligeramente [11].

Después de este periodo la actividad minera decrece hasta renacer con la civilización tartésica, unos 1000 años a.C., que basó su economía en la producción de metales. Aunque no se conocen bien las causas, la civilización tartésica desapareció poco después. Con la llegada del imperio romano se produjo un fortísimo impulso a la minería. La tecnología romana hizo posible la explotación de los yacimientos a una escala no conocida hasta entonces. Casi todas las minas explotadas en la FPI en los últimos dos siglos mostraban indicios de haber sido trabajadas en tiempos romanos [12]. La plata y el cobre, y en menor medida el oro, eran los principales metales explotados. La minería era subterránea para lo que era necesario descender el nivel freático mediante galerías de drenaje (socavones) y norias u otros sistemas de bombeo, alcanzándose profundidades de incluso un centenar de metros.

Lógicamente, esta actividad minera romana ocasionó que una gran cantidad de sulfuros se pusieran en contacto con el oxígeno atmosférico, incrementándose los niveles de contaminantes transportados por los ríos Tinto y Odiel. Ello ha quedado registrado en los sedimentos de la ría de Huelva, con un aumento de las concentraciones de elementos tóxicos [13,14]. También se han encontrado evidencias de esta contaminación, transportada a través de circulación atmosférica, incluso en el hielo de Groenlandia [15].

A principios del siglo V de nuestra era, con la llegada de los visigodos a la península se abandona la explotación y durante la Edad Media la actividad minera fue muy reducida. En el siglo XVI se produjo una avalancha de exploraciones en busca de oro y plata en las provincias de Huelva y Sevilla que no llegaron a fructificar, aunque si nos han llegado algunos

documentos históricos, como el Informe que realizó D. Diego Delgado, comisionado de Felipe II para realizar una investigación minera en la provincia de Huelva, se describen las emisiones de lixiviados ácidos de las galerías y cuevas romanas en la zona de Riotinto. El río Tinto nacía de una de estas grandes cuevas producidas por la minería, denominada Cueva del Lago:

‘Asimismo fuimos a ver otra cueva, la cual estaba llena de agua y salía de debajo della un río, el cual se dice Río-Tinto ... En este río no se cría ningún género de pescado, ni cosa viva, ni las gentes las beben, ni sirve para ninguna cosa.... Tiene otra propiedad que si se echa un hierro en el agua se consume en pocos días... Tomé una rana viva y la eché al río y murió sin poder salir del agua...’

Es decir después de muchos siglos de más de mil años de paralización (o muy escasa actividad) minera se seguían produciendo lixiviados ácidos en Riotinto (y también en otras minas de la FPI) debido a la gran persistencia de los procesos de oxidación de los sulfuros. Sin embargo, los niveles de contaminación serían menores a los de la época romana, como muestran la mejora de la calidad de la Ría de Huelva entre los siglos III y XIX a partir del estudio de microfósiles en los sedimentos [16].

También existen documentos que nos hablan que en 1845, aunque el río Tinto estaba contaminado en la zona minera, sus aguas se utilizaban en los tramos medio y bajo para regadío e incluso para el abastecimiento urbano. Del Odiel también existen evidencias que nos hablan de un río normal, con abundantes peces [17].

A partir de 1850 se produjo un gran boom de la minería en la FPI y se abren numerosas minas. Se produce la llegada de inversores extranjeros buscando el cobre de la FPI, y en 1873 el estado vende a la sociedad Rio Tinto Company, de capital inglés, la explotación de las minas de Riotinto. Se construyeron vías de ferrocarril para transportar las grandes cantidades de mineral extraído. Se continuó la minería subterránea pero al mismo tiempo se inició la extracción de mineral en grandes cortas a cielo abierto. Todo ello implicó una importante degradación de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel entre 1850 y 1880, que continuó posteriormente y ha llegado hasta nuestros días. Los contaminantes transportados por los ríos causaron un gran impacto en la Ría de Huelva [17] e incluso en el Golfo de Cádiz [18].

A partir de 1968 se suman los efectos de la contaminación industrial por el Polo Químico de Huelva. En los últimos años los niveles de la contaminación industrial se han reducido fuertemente por las mayores exigencias ambientales, sin embargo los metales transportados por los ríos Tinto y Odiel siguen llegando en grandes cantidades.

También ha quedado constancia de este proceso en la literatura, Juan Ramón Jiménez nació en Moguer en 1881, junto a la ría del Tinto. En estos versos de Platero y yo muestra su desolación por la contaminación del río:

Capítulo XCV - EL RÍO

Mira, Platero, cómo han puesto el río entre las minas, el mal corazón y el padrastreo. Apenas si su agua roja recoge aquí y allá, esta tarde, entre el fango violeta y amarillo, el sol poniente; y por su cauce casi sólo pueden ir barcas de juguete.

¡Qué pobreza!

...Antes los pescadores subían al pueblo sardinas, ostiones, anguilas, lenguados, cangrejos... El cobre de Ríotinto lo ha envenenado todo...

En resumen, la situación actual de estos ríos se debe fundamentalmente a la minería desde la segunda mitad del siglo XIX. Los procesos naturales de formación de drenaje ácido de mina son despreciables comparados con los generados por la minería.

En los años 90 se produce una gran crisis en el mercado del cobre y azufre a nivel mundial y el cierre de todas las minas de la FPI. Debido a la elevación del precio del cobre en los mercados internacionales, en los últimos años se ha iniciado un resurgimiento de la minería en la FPI. Esta nueva minería no es incompatible con la recuperación de estos ríos pues el gran problema lo constituyen los residuos de las minas antiguas. Es más el actual interés por la reapertura de muchas explotaciones antiguas es una buena oportunidad para exigir a las compañías mineras la inversión de parte de los beneficios generados en la recuperación de los pasivos ambientales históricos de estas zonas.

Radionucleidos en los ríos Tinto y Odiel

El río Tinto nace de una antigua escombrera de la mina Peña del Hierro (Fig. 4), en esa zona se tienen valores de pH menores de 2, conductividades eléctricas mayores a 20.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y muy elevadas concentraciones de hierro y otros elementos tóxicos (Tabla 3). En cuanto a radionucleidos se alcanzan actividades de ^{238}U en algunos puntos de 820 mBq/L (en otras zonas se han llegado a medir hasta 6000 mBq/L). Las actividades de ^{230}Th también son muy elevadas, más de 2000 mBq/L.

Tabla 3. Resultados de ^{230}Th , ^{234}U y ^{238}U en algunos puntos de la cabecera del río Tinto [19]

	pH	C.E. mS/cm	^{238}U mBq/L	^{230}Th mBq/L	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
RT-1	2.85	8.02	50	80	2.40 \pm 0.05
RT-2	1.61	26.5	820	2290	2.59 \pm 0.04
RT-3	1.91	20.7	380	1350	2.60 \pm 0.04
RT-4	4.11	6.45	10	< 10	2.01 \pm 0.20
RT-5	1.98	12.3	200	530	2.61 \pm 0.05
RT-6	2.13	8.2	850	-	2.24 \pm 0.04

Sin embargo, más que las altas actividades, es destacable el fuerte desequilibrio que existe entre el uranio 234 y 238. En medios muy agresivos ambos isótopos deberían estar sometidos a los mismos procesos de lixiviación y su cociente de actividades debería ser próximo a 1, sin embargo se sitúa entre 2 y 3 (Tabla 3). Esta característica también se ha observado en otros medios afectados por drenaje ácido de mina y está siendo objeto de investigación actualmente [20].

En la figura 5 podemos ver cómo se comportan algunos elementos en función del pH, a lo largo de los ríos Tinto y Odiel. En el caso del Fe se produce una fuerte disminución con el pH debido por una lado a la dilución con aguas no afectadas por AMD y por otro a la precipitación de Fe, de forma que sus concentración disminuye en aproximadamente 6 órdenes de magnitud. La

concentración de As también muestra una fuerte disminución debido a su tendencia a adsorberse o coprecipitar con los minerales de Fe. Aunque las concentraciones de torio y uranio también disminuyen de una forma muy notable, lo hacen en menos de cuatro órdenes de magnitud y se deben únicamente a mecanismos de dilución. Es decir, tanto uranio como torio son conservativos en las condiciones ácidas que existen en este tipo de medios (con valores de pH por debajo de 4). Ello es especialmente relevante en el caso del torio, que es un elemento muy poco móvil en el medio acuático en las condiciones habituales que existen en los ríos.

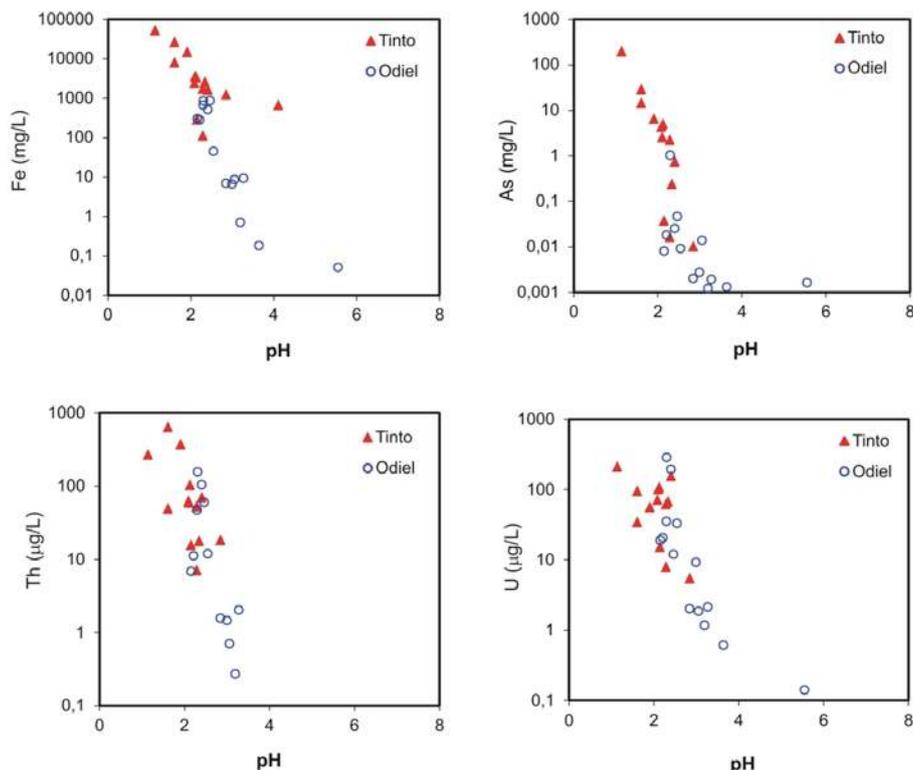


Figura 5. Concentraciones de algunos elementos frente al pH a lo largo de los cursos de los ríos Tinto y Odiel (septiembre 2011).

Como consecuencia de este comportamiento, en el tramo final de los ríos Tinto y Odiel se tienen niveles elevados de radionucleidos. A partir de un muestreo en el año 2009/10 en el que se controlaron mensualmente los ríos antes de entrar en el estuario se han caracterizado los radionucleidos que llegan hasta la Ría de Huelva. Sólo se presentan a continuación los resultados del río Tinto (Fig. 6), para el Odiel se obtienen conclusiones similares.

En la fase disuelta destaca una gran variabilidad, por ejemplo ^{238}U varía entre 5 y 300 mBq/L, con valores medianos de 70 mBq/L. Estas variaciones se deben fundamentalmente a las distintas condiciones hidrológicas durante el año y el efecto de la dilución de las avenidas. La comparación entre ^{238}U y ^{234}U permite comprobar que se mantiene el desequilibrio que se observaba en la zona de cabecera, aunque cerca de la desembocadura el cociente de actividades se sitúa en torno a 2 debido a que la mezcla con arroyos naturales no afectados por drenaje ácido de minas. La actividad del ^{210}Po es bastante inferior y se encuentra

habitualmente entre 1 y 6 mBq/L, aunque existen algunos valores notablemente más elevados. Destaca también que las concentraciones disueltas de ^{230}Th son superiores a las de ^{232}Th .

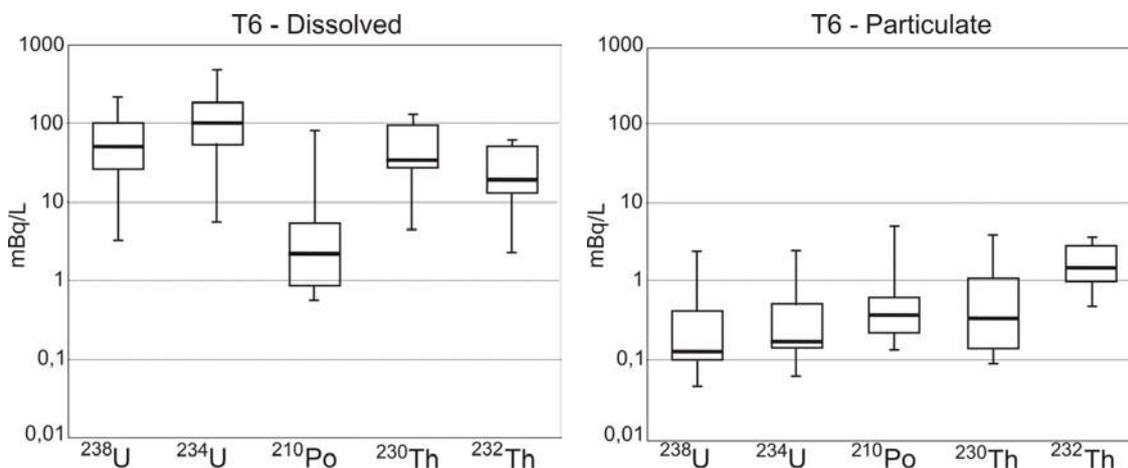


Figura 6. Actividades de las fases disueltas y particuladas de algunos radionucleidos en el río Tinto junto a Niebla (punto T6) en el año 2009/10. Los límites inferior y superior de la caja representan los percentiles 25 y 75, la línea horizontal en su interior la mediana y las líneas por debajo y por encima de la caja los valores mínimos y máximos.

En cuanto a los valores en la materia particulada, se comprueba que son muy bajos para el uranio, tanto ^{238}U como ^{234}U , debido a que en condiciones ácidas el uranio se transporta casi exclusivamente en disolución. Las actividades de ^{210}Po , ^{230}Th y ^{232}Th en la materia particulada son más elevadas, sobre todo para este último. Si comparamos los valores disueltos y particulados de ^{210}Po se deduce que la fracción particulada supone un porcentaje importante del total en este elemento, es decir en el transporte del polonio es muy importante la materia en suspensión.

A continuación se expone el comportamiento del uranio transportado por estos ríos cuando llegan a la Ría de Huelva y se mezclan con el agua de mar. La interpretación de los resultados en cuanto a Po y Th plantea más incógnitas y aún están siendo investigados. En la figura 7 se presentan la variación de la conductividad eléctrica y pH durante un muestreo realizado a lo largo de un ciclo de mareas en un punto situado en la Ría del Tinto, en la zona de mezcla y neutralización de las aguas del río con aguas marinas [21]. El muestreo se realizó en un marzo de 2009 en un periodo de mareas vivas, se tomó una muestra cada hora desde las 7 de la mañana hasta las 10 de la noche (15 en total). Las muestras 3 y 15 coinciden con la bajamar, mientras que las muestras 8 a 10 corresponden a la pleamar. Los valores de pH varían entre 4.5 en la bajamar, cuando la influencia del río es mayor, a próximos a 7 durante la pleamar (Fig. 7). Los valores de conductividad eléctrica son también mayores durante la pleamar debido a la mayor salinidad del agua de mar.

En las muestras tomadas durante la pleamar (8 a 10) se tienen actividades de ^{238}U próximas a 41 mBq/L, típicas del agua de mar (Fig. 8). El cociente $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ también es el habitual del agua de mar (1,1). En la bajamar se tienen actividades de ^{238}U de unos 25 mBq/L, bastantes menores de las que existían en el río antes de su desembocadura en la Ría de Huelva, próximas a 70 mBq/L (Fig. 8). No obstante se observa la influencia fluvial en el cociente $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (1,3). Es

decir, tenemos dos miembros extremos uno con menor pH y mayor influencia fluvial y otro con mayor influencia marina. Si el uranio se comportara conservativamente la mezcla de ambos tipos de aguas debería dar concentraciones intermedias entre ambos miembros extremos, es decir los puntos deberían alinearse a lo largo de la línea verde de trazos (Fig. 8). Sin embargo, se observa que esto no ocurre, existen algunos puntos, sobre todo a valores de pH de 5.5 donde las concentraciones de uranio son mucho más bajas que las teóricas de mezcla, mientras que otras muestras, la 6 y sobre todo la 7, tienen mayores concentraciones.

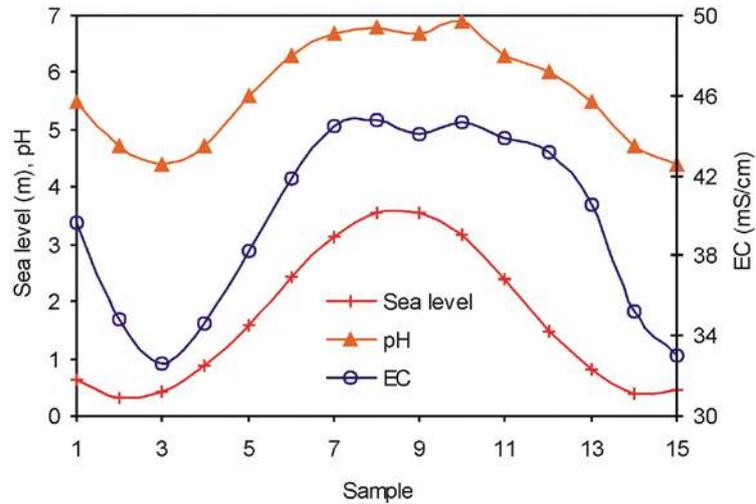


Figura 7. Variación de pH, conductividad eléctrica y nivel del mar en la Ría del Tinto a lo largo de un ciclo de mareas [21].

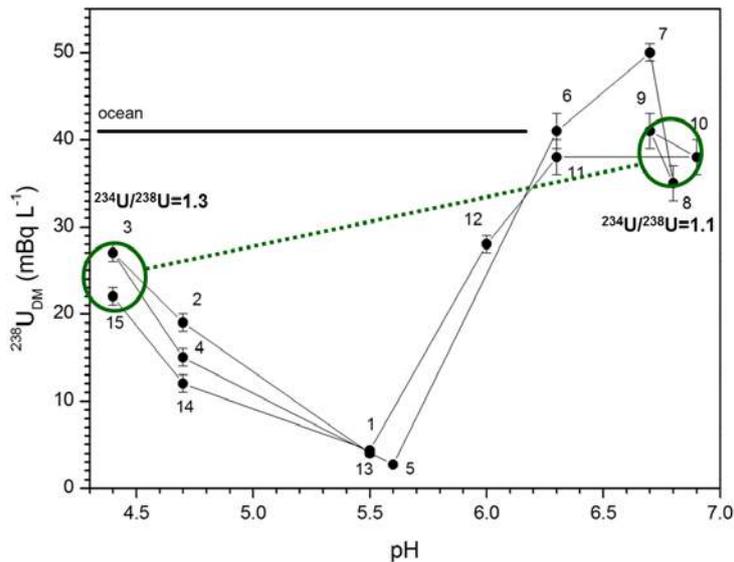


Figura 8. Comportamiento del uranio frente al pH en la Ría del Tinto a lo largo de un ciclo de mareas [22].

En la Fig. 9 se muestra el coeficiente de distribución (K_d) entre la fase disuelta y la fase particulada en este mismo muestreo. Partiendo de los valores más ácidos, se comprueba como

el coeficiente de distribución aumenta con el pH hasta 5.5, este aumento es normal pues refleja la menor movilidad del uranio con el aumento de pH, ocurre lo mismo con el hierro que precipita cuando aumenta el pH y muchos otros elementos metálicos. Lo más llamativo es el descenso de K_d cuando el pH sobrepasa el valor de pH 5.5. Este incremento de solubilidad se debe a la formación de complejos inorgánicos del uranio con carbonatos. En las aguas ácidas no existen carbonatos, pero a medida que las aguas son más alcalinas se incrementa la concentración de carbonatos disueltos. A partir de pH 5.5 se comienzan a formar complejos carbonatados (UO_2CO_3 , $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, etc.) que producen que el uranio adsorbido sobre las partículas se desorba, es decir pase al agua en forma disuelta, disminuyendo el K_d .

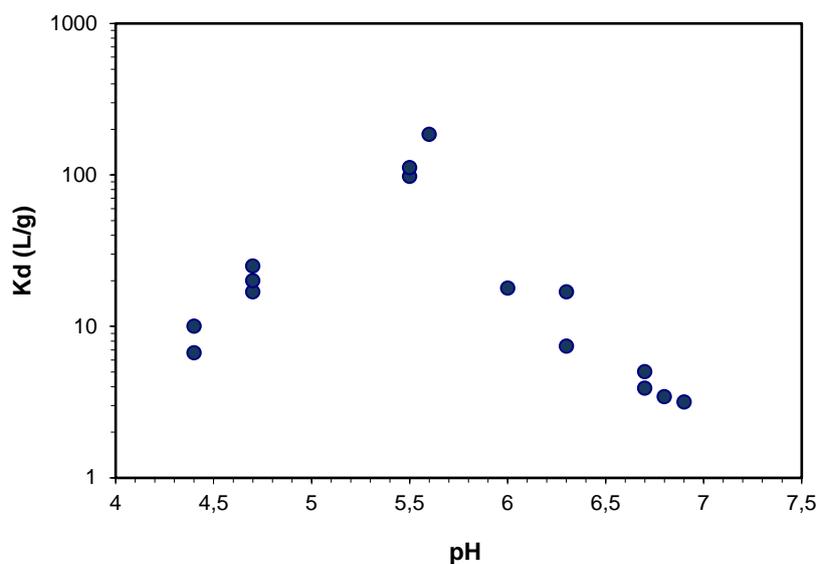


Figura 9. Variación del coeficiente de distribución (K_d) del uranio frente al pH en la Ría del Tinto a lo largo de un ciclo de mareas [21].

Estos resultados también se han comprobado en varios muestreos que se han realizado en distintas estaciones del año a lo largo de toda la ría de Huelva y que por tanto comprenden un rango de condiciones mucho mayor que en el muestreo anterior, desde valores de pH próximos a 2 a condiciones típicamente marinas [22]. Debido a estas especiales condiciones los sedimentos de la Ría de Huelva suponen un importante sumidero de uranio transportado por los ríos Tinto y Odiel y también de origen marino, pues al descender el pH a valores próximos a 5.5 se adsorbe sobre las partículas, que posteriormente pueden depositarse.

Agradecimientos

Esta aportación es un resumen de los resultados de varios trabajos previos realizados en colaboración con investigadores de los Grupos de Investigación de la Universidad de Huelva Tharsis (RNM-198) y Física de Radiaciones y Medio Ambiente (RNM-348).

Referencias

- [1] L.A. Amaral Zettler, F. Gomez, E. Zettler, G. Keenan R. Amils, M.L. Sogin. Eukaryotic diversity in Spain's River of Fire. *Nature* 2002; 417: 137.
- [2] R. Amils, E.González-Toril, D. Fernández-Remolar, F. Gómez, A. Aguilera, N. Rodríguez, M. Malki, A. García-Moyano, A.G. Fairen, V. de la Fuente, J.L. Sanz. Extreme environments as Mars terrestrial analogs: The Río Tinto case. *Planetary and Space Science* 2007; 55: 370-381.
- [3] P. Younger. The longevity of minewater pollution: a basis for decision making. *Science of the Total Environment* 1997; 194/195: 457-466.
- [4] M.A. Caraballo, F. Macías, T.S. Rötting, J.M. Nieto, C. Ayora. Long term remediation of highly polluted acid mine drainage: A sustainable approach to restore the environmental quality of the Odiel river basin. *Environmental Pollution* 2011; 159: 3613-3619.
- [5] C.R. Cánovas, M. Olías, J.M. Nieto, A.M. Sarmiento, J.C. Cerón. Hydrogeochemical characteristics of the Odiel and Tinto Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Science of the Total Environment* 2007; 373: 363-382.
- [6] A.M. Sarmiento, J.M. Nieto, M. Olías, C.R. Cánovas. Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain). *Applied Geochemistry* 2009; 24: 697-714.
- [7] C.R. Cánovas, C.G. Hubbard, M. Olías J.M. Nieto, S. Black, M.L. Coleman. Hydrochemical variations and contaminant load in the Río Tinto (Spain) during flood events. *Journal of Hydrology* 2008; 350: 25-40.
- [8] M. Olías C.R. Cánovas, J.M. Nieto, A.M. Sarmiento. Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Applied Geochemistry* 2006; 21: 1733-1749.
- [9] F. Elbaz-Poulichet, C. Braungardt, E. Achterberg, N. Morley, D. Cossa, J.M. Beckers, P. Nomérange, A. Cruzado, M. Leblanc. Metal biogeochemistry in the Tinto-Odiel rivers (Southern Spain) and in the Gulf of Cadiz: a synthesis of the results of TOROS project. *Continental Shelf Research* 2001; 21: 1961-1973.
- [10] M. Essalhi, S. Sizaret, L. Barbanson, Y. Chen, F. Lagroix, F. Demory, J.M. Nieto, R. Sáez, M.A. Capitán. A case study of the internal structures of gossans and weathering processes in the Iberian Pyrite Belt using magnetic fabrics and paleomagnetic dating. *Mineralium Deposita* 2011; 46: 981-999.
- [11] F. Nocete, E. Alex, J.M. Nieto, R. Sáez, M.R. Bayona. An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third Millennium B.C mining and metallurgy. *Journal of Archaeological Science* 2005; 32: 1566-1576.
- [12] I. Pinedo Vara. Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento. Summa. Madrid. 1963.
- [13] R.A. Davis, A.T. Welty, J. Borrego, J.A. Morales, J.G. Pendon, J.G. Ryan. Río Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environmental Geology* 2000; 39: 1107-1116.

- [14] M. Leblanc, J.A. Morales, J. Borrego, F. Elbaz-Poulichet. 4,500 year old mining pollution in southwestern Spain: Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 2000; 95: 655-661.
- [15] K. Rosman, W. Chisholm, S. Hong, J.P. Candelone, C.F. Boutron. Lead from Carthaginian and Roman Spanish mines isotopically identified in Greenland ice dated from 600 B.C. to 300 A.D. *Environment Science Technology* 1997; 31: 3413-3421.
- [16] F. Ruiz , J. Borrego, M.L. Gonzalez-Regalado, N. López-González, B. Carro, M. Abad. Interaction between sedimentary processes, historical pollution and microfauna in the Tinto Estuary (SW Spain). *Environmental Geology* 2009; 58: 779-783.
- [17] M. Olías, J.M. Nieto. El impacto de la minería en los ríos Tinto y Odiel a lo largo de la Historia. *Revista Sociedad Geológica de España* 2012; 25: 177-192.
- [18] A. van Geen, J.F. Adkins, E.A. Boyle, C.H. Nelson, A. Palanques. A 120-year record of widespread contamination from mining of the Iberian Pyrite Belt. *Geology* 1997; 25: 291-294.
- [19] M. Ketterer, A. Hierro, L. Barbero, M. Olías, J.P. Bolívar, M. Casas-Ruiz, M. Baskaran. ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U disequilibria along the river catchments from the Iberian Pyrite Belt (Spain) affected by acid mine drainage. Abstracts of the 21th Goldschmidt Conference, Praga, 2011, *Mineralogical Magazine* 75: 1176.
- [20] L. Barbero, M.J. Gázquez, J.P. Bolívar, M. Casas-Ruiz, A. Hierro, M. Baskaran, M.E. Ketterer. Mobility of Po and U-isotopes under acid mine drainage conditions: an experimental approach with samples from Río Tinto area (SW Spain). *Journal of Environmental Radioactivity* 2014; 138: 384-389.
- [21] A. Hierro, J.E. Martín, M. Olías, C. García, J.P. Bolivar. Uranium behavior during a tidal cycle in an estuarine system affected by acid mine drainage (AMD). *Chemical Geology* 2013; 342: 110–118.
- [22] A. Hierro, J.E. Martín, M. Olías, F. Vaca, J.P. Uranium behaviour in a estuary polluted by mining and industrial effluents: The Ría of Huelva (SW Spain). *Water Research* 2013; 47: 6269-6279.

Sesión 1

Medida de radionucleidos en el medio ambiente.

Moderador: D. Rafael Núñez-Lagos.

P1 Determinación de Isótopos de Torio por Espectrometría Alfa.

Rafael García-Tenorio.

P2 Determinación de radón en agua. D. Alejandro Martín.

P3 Determinación de isótopos de radio en aguas. Dña. Isabel Serrano.

P4 Determinación de tritio libre y orgánico. D. Antonio Baeza.

Determinación de Isótopos de Torio por Espectrometría Alfa

Rafael García-Tenorio

Grupo Física Nuclear Aplicada, Universidad de Sevilla

Introducción

Un análisis de los informes correspondientes a los ejercicios de intercomparación nacionales [CSN-CIEMAT] e internacionales [IAEA, WHO, USGS, entre otros] realizados durante los últimos años, conduce fácilmente a llegar a la conclusión general de que la determinación de los isótopos de torio en muestras naturales presenta ciertas dificultades, lo que se manifiesta en resultados poco satisfactorios, especialmente con muestras sólidas. En particular, esta dificultad se puso de manifiesto en la jornada en la que se procedió el análisis de los resultados de la intercomparación CSN 2010 sobre suelos, y la posterior discusión de los resultados.

Tratando de resolver esta problemática, dentro del programa de subvenciones de proyectos de I+D del Consejo de Seguridad Nuclear correspondiente al año 2012 se presentó un proyecto coordinado titulado “OPTIMIZACIÓN DE UN PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA DETERMINACIÓN DE ISÓTOPOS DE TORIO EN MUESTRAS AMBIENTALES E INDUSTRIALES”, el cual fue seleccionado y se encuentra actualmente en desarrollo. Participan en él las Universidades del País Vasco (investigadora responsable, Dra Margarita Herranz), la Universidad de Huelva (investigador responsable, Dr. Juan Pedro Bolivar) y la Universidad de Sevilla (investigador responsable, Dr. Rafael García-Tenorio), bajo la coordinación de la Universidad de Salamanca (coordinador:Dr. Juan Carlos Lozano).

En esta ponencia, se indican los principales objetivos de dicho proyecto, así como las primeras conclusiones obtenidas en su implementación. Así, podemos comenzar indicando de forma resumida que en el proyecto se propone llevar a cabo un estudio exhaustivo de las razones que motivan los resultados discrepantes en la medida de la concentración de torio y sus relaciones isotópicas en muestras ambientales e industriales, con objeto de obtener un procedimiento general de medida de isótopos de torio válido para cualquier matriz. Se busca resolver estas situaciones mediante la aplicación de procedimientos radioquímicos simples y, a la vez, lo más generales posible, adaptados a los diferentes tipos de muestra y adecuados fundamentalmente a la aplicación de la técnica de espectrometría alfa, aunque se tratará de también de que sean adaptables a otras técnicas de medida disponibles como ICP-MS.

PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO

En la química del torio se ponen en juego electrones de niveles 5f, 6d y 7s, muy próximos en energía, que le permiten ligarse mediante enlaces iónicos y covalentes. Además, este elemento prácticamente solo se presenta en estado de oxidación IV, con una elevada carga iónica y por ello posee una elevada tendencia a formar complejos muy estables. Por otra parte, muchos de los compuestos de torio poseen bajísimos productos de solubilidad y, por consiguiente, presentan una gran facilidad para formar precipitados, pero también para ser adsorbido eficazmente sobre superficies.

En solución acuosa se le encuentra como ión Th^{4+} , pero a pH superiores a 1-2 forma por hidrólisis numerosos complejos de distinto grado de coordinación, llegando a formar coloides muy estables. Los coloides de pequeño tamaño pueden atravesar barreras de filtración exigentes, pero al crecer pueden quedar retenidos en otras etapas físicas. El torio también puede unirse a otros coloides existentes en el medio, reduciéndose la eficacia de una etapa química posterior del procedimiento: en las columnas de intercambio o de extracción, en la interfase líquido-líquido, o mezclado con otros precipitados.

Con estas propiedades, el torio es un elemento que se manifiesta especialmente sensible a los efectos de matriz derivados de la gran cantidad de compuestos que se producen y liberan en el ataque químico de una muestra. Por tanto, son de esperar un mayor número de interacciones y de mayor intensidad en la medida en que la matriz de la muestra sea más compleja. Estas circunstancias se dan con mayor frecuencia en las muestras sólidas inorgánicas (suelos, sedimentos, rocas), aunque también aparecen en el caso de muestras biológicas e incluso en aguas, sobre todo cuando éstas presentan altos contenidos minerales y materia suspendida.

En primera instancia, las muestras sólidas inorgánicas son las que resultan más recalcitrantes para liberar los elementos que contienen, porque los enlaces responsables de su estructura son muy fuertes y están bien consolidados. Igual que otros radionucleidos naturales, los isótopos de torio suelen aparecer totalmente distribuidos en la muestra, pero no lo están homogéneamente debido a que, por lo general, la propia muestra está estratificada. Además, la distribución de los diferentes isótopos también es desigual entre sí debido a su pertenencia a distintas familias radiactivas naturales.

Normalmente, las muestras con elevada carga orgánica suelen tener muy bajas concentraciones de actividad en la mayoría de los radionucleidos naturales. Para poder determinar estos niveles se requieren etapas de preconcentración con objeto de eliminar la mayor parte de la materia orgánica. Por habitual, destaca la calcinación seca, sencilla

de realizar sobre una gran cantidad de muestra y con elevada eficacia (100→1). Como el torio no presenta una marcada volatilidad, este tratamiento se aplica frecuentemente en su determinación; sin embargo, las altas temperaturas del proceso pueden provocar que algunos de sus compuestos evolucionen a formas refractarias muy difíciles de disolver.

Finalmente, en muestras de carácter acuoso debemos tener presente que no son realmente disoluciones perfectas, sino que además de la fase líquida siempre existe una cierta cantidad de materia suspendida de características químicas también variadas. La materia suspendida puede contener parte del torio de la muestra, y quedarse retenida físicamente en distintos pasos de un procedimiento radioanalítico. A ello hay que unir la tendencia del Torio a formar coloides y la posibilidad de pérdidas de estos en sus procesos de extracción y aislamiento.

Todo lo indicado en los párrafos previos de esta sección permite visualizar la complejidad de la determinación de los isótopos de Torio presentes en muestras naturales con precisión y reproducibilidad. Atendiendo, a todo lo indicado, y sabiendo que el objetivo central del proyecto es solventar las dificultades encontradas en las determinaciones de isótopos de torio en no sólo prácticamente todos los tipos de muestra de origen ambiental sino también en muestras interesantes en el marco de las industrias NORM, el objetivo es construir un método radioquímico lo más general posible que cumpla los siguientes requisitos:

- a) Debe lograr la disolución representativa del torio presente en la muestra, para todas las matrices a considerar, siendo el resultado final una solución equilibrada isotópicamente.
- b) Debe incorporar un procedimiento único para la separación y aislamiento químico del torio, válido independientemente del tipo de muestra de origen. Esto requiere un procedimiento con elevado rango de aplicación, pero se busca que sea sencillo, fácil de implementar, y que enlace eficazmente con la etapa previa de disolución.
- c) Debe plantear una etapa de adaptación adecuada de la solución resultante de las etapas de aislamiento a los requerimientos de las técnicas de medida. En nuestro caso, ello implica optimizar la etapa de preparación de fuentes para espectrometría alfa, y adicionalmente la posible adecuación de la solución para inyección en ICP-MS.

Los requisitos exigidos al procedimiento radioquímico buscado, serán alcanzados mediante el cumplimiento de una serie de hitos, los cuales serán detallados en el siguiente apartado.

HITOS DEL PROYECTO

El proyecto de investigación consta fundamentalmente de cuatro hitos, los cuales se detallan a continuación:

HITO 1. Propuesta del método de aislamiento de torio más apropiado a partir de matrices ya disueltas

Se analizarán métodos de aislamiento que estén basados en los procesos clásicos de cromatografía de intercambio iónico, cromatografía de extracción, extracción líquido-líquido, o precipitación-coprecipitación (al alcance de cualquier laboratorio “normal”) que le doten de un amplio rango de aplicabilidad (soluciones obtenidas desde cualquier tipo de muestra), y que sea lo más sencillo, y reproducible, rápido y económico posible.



Figura 1.- Aplicación del proceso de aislamiento por cromatografía de intercambio iónico

Para cubrir este objetivo, los ensayos se harán con muestras ya disueltas y seleccionadas atendiendo a criterios de variabilidad de matrices e interferentes, siendo por otra parte éstas las mismas para todos los grupos. La medida será mediante espectrometría alfa, utilizando el mismo método para preparar las fuentes por electrodeposición, todo con el fin de poder contrastar los resultados y valorar las opciones óptimas.

Las muestras de ensayo en su variedad deben representar la variedad de muestras que pueden ser analizadas en un laboratorio dedicado a medidas de radiactividad ambiental y ser al mismo tiempo muy exigentes para el procedimiento a ensayar

HITO 2. Propuesta del método para la obtención de una disolución equilibrada isotópicamente representativa del torio de la muestra.

Se determinará el potencial de cada una de las técnicas de ataque propuestas con relación a las muestras a tratar con el fin de lograr una disolución total de la muestra conteniendo todo el torio presente originalmente en ella equilibrado isotópicamente. En particular se ensayarán los siguientes métodos de ataque: fusión alcalina, ataque ácido en vaso cerrado con horno mictondas, ataque ácido en vaso cerrado con horno convencional y ataque ácido en vaso abierto con horno convencional.



Figura 2.- Resultado obtenido tras la fusión alcalina de 0.3 g de una muestra sedimentaria

Para estas pruebas se recurrirán a muestras con contenidos conocidos de los isótopos de torio, siendo necesario además adecuar el resultado de los ataques de la muestra al procedimiento de aislamiento de torio a aplicar. El método de separación de torio que se aplicará en todos los casos tras el ataque de la muestra será el considerado como más óptimo tras cubrirse el HITO 1 del proyecto.

Las medidas se realizarán mediante espectrometría alfa, aplicando para la preparación de las fuentes de medida, el mismo método de electrodeposición en todos los casos y por todos los grupos

HITO 3. Propuesta de adaptación a las técnicas de medida: Espectrometría Alfa e ICP-MS.

La disolución resultante del procedimiento de aislamiento de torio debe presentar la particularidad de poder ser fácilmente adaptable para la medida de los isótopos de torio bien por espectrometría alfa de alta resolución utilizando detectores PIPS, o bien mediante la aplicación de la técnica ICP-MS. Para ello habrá que analizar a fondo las

características de las disoluciones resultantes del procedimiento de separación de torio centrandonos en identificar que elementos presentes en las soluciones resultantes del proceso previo de aislamiento pueden interferir en la obtención bien de una fuente de medida con calidad espectrométrica para su medida por espectrometría alfa, o bien en su medida correcta mediante la aplicación de la técnica de ICP-MS.

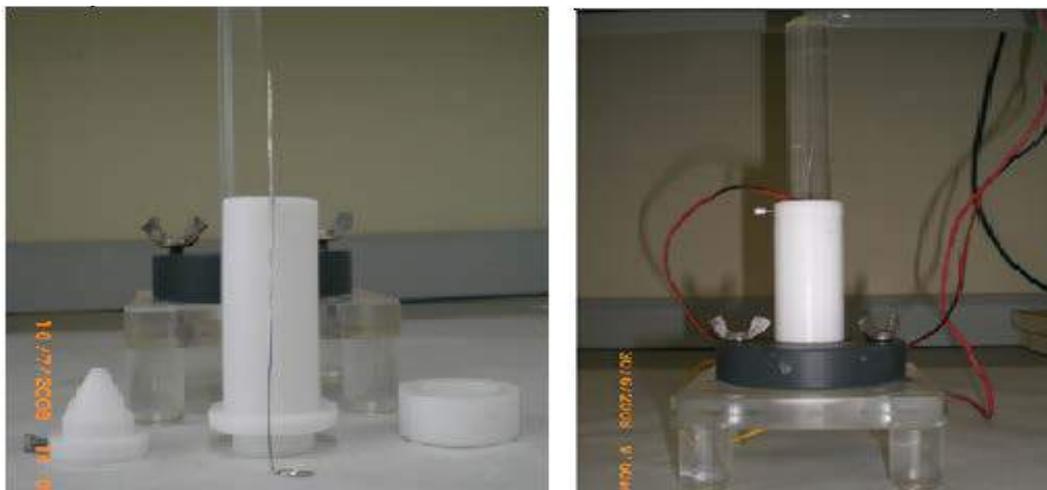


Figura 3.- Procedimiento de preparación de fuentes de medida por electrodeposición

En particular, y dentro de los métodos que encuentran frecuentemente en la literatura científica para la preparación de las fuentes de medida para espectrometría alfa, procederemos a estudiar y analizar el método de electrodeposición sobre planchetas de acero inoxidable y el método de microprecipitación sobre filtros de tamaño de poro muy pequeño.

HITO 4. Propuesta de procedimiento/s de determinación de torio y su validación

Una vez finalizados los tres primeros hitos, se procederá a ensamblar en un procedimiento completo los métodos de ataque de la muestra, de aislamiento de torio y de preparación de fuentes de medida que se hayan considerado como más apropiados tras la ejecución de los hitos previos. El resultado no tiene que ser un procedimiento único, aunque se tratará de que sus posibles variantes se centren fundamentalmente en la etapa final de adaptación de la solución procedente de la etapa de aislamiento a la técnica de medida a utilizar.

El proceso radioquímico ya ensamblado en su conjunto será sometido a diversos controles de calidad, y validado mediante la medida de muestras de referencia o con actividad de torio conocida. Este proceso de validación se tratará de que sea lo más exhaustivo posible de tal forma que se puedan cubrir la mayoría de variantes en

matrices ambientales que pueden ser susceptibles de ser analizadas en cualquier laboratorio dedicado a las medidas de radiactividad ambiental.

El protocolo del procedimiento o procedimientos escogidos una vez superados los procesos de validación, será acompañado de un estudio detallado que permita asegurar la bondad en la determinación de las incertidumbres en los cálculos de actividad y la correcta determinación de los límites de detección de la técnica de medida aplicada.

ESTADO ACTUAL DE IMPLEMENTACIÓN DEL PROYECTO

En la fecha de presentación de esta ponencia en las VIII Jornadas celebradas en Huelva, el hito 1 del proyecto había sido finalizado con éxito, mientras que del hito 2 se habían realizado ya todas las determinaciones experimentales y el consorcio ejecutor del proyecto se encontraba en la fase de estudio y análisis de los resultados obtenidos.

En aras de la brevedad, pues creo más apropiado exponer las conclusiones de todo el proyecto en su conjunto, ya finalizado, bien en las próximas Jornadas de Calidad o bien en otras jornadas que se celebren en un futuro próximo bajo el paraguas del Consejo de Seguridad Nuclear, simplemente adelantaremos aquí como conclusiones las siguientes:

Hito 1: Salvo para muestras con particularidades muy específicas los procedimientos de aislamiento que han sido probados (extracción líquido-líquido, extracción cromatográfica, uso de resinas de intercambio iónico) han mostrado ser eficaces. No obstante, por su mayor robustez y por su mayor reproducibilidad en la obtención de rendimientos químicos de extracción elevados el método inicialmente elegido para el aislamiento de los isótopos de torio será el basado en la utilización de resinas de intercambio iónico.

Hito 2: Un estudio preliminar de los resultados obtenidos tras el desarrollo de este hito, nos permite en un principio afirmar que cualquier método de digestión de muestra sólida basado en el uso de HF (con o sin microwaves) o la aplicación alternativa de un método basado en la fusión alcalina de la muestra, permite la obtención de una solución equilibrada conteniendo todos los isótopos de torio presentes en la matriz original, siendo por otra parte las soluciones obtenidas muy fácilmente adaptables para la aplicación posterior del método de aislamiento de Torio ya elegido.

NOTAS FINALES

Aunque actualmente estamos totalmente inmersos en la ejecución del proyecto que presentamos en esta ponencia, podemos ya indicar que como principal resultado

podremos proponer un procedimiento que garantice la consecución de un resultado fiable en la determinación de la concentración de isótopos de torio presente en cualquier tipo de muestra de origen ambiental e industrial.

El procedimiento que se propondrá será asequible y fácil de implementar en lo que respecta a la operatividad y a su incorporación en el protocolo para asegurar la calidad. Esto tendrá especial utilidad para los laboratorios que desarrollan su actividad en un contexto de servicios a la comunidad, y por tanto a los laboratorios pertenecientes a las redes coordinadas por el Consejo de Seguridad Nuclear.

Pero este proyecto, además de cubrir el objetivo central enunciado en el párrafo previo, ofrecerá una gran cantidad de “valores añadidos”. Así, por ejemplo, muchos de los conocimientos obtenidos en el proyecto serán de aplicación directa a la determinación de otros elementos (y sus isótopos), especialmente en lo que corresponde al tratamiento químico de las muestras y a la medida. Adicionalmente, el empleo de técnicas alternativas en algunas fases del procedimiento, manteniéndose las más clásicas pero introduciendo también técnicas más novedosas y emergentes en el campo de la radioquímica y la detección de las radiaciones ionizantes, además de hacer más versátil el procedimiento, abrirá nuevas líneas de investigación en el contexto de los procedimientos radioanalíticos en general, y mejorará la operatividad de cualquier laboratorio interesado en la determinación rutinaria de isótopos de torio.

Finalizaremos indicando que está previsto la realización de unas Jornadas de actualización y formación al final del proyecto, destinado a laboratorios nacionales que forman parte de las redes del CSN, para que puedan actualizar sus procedimientos para la determinación de isótopos de torio en muestras naturales o industriales, o adecuarlos según los conocimientos alcanzados desde el proyecto.. La comprobación, por otra parte, de las mejoras que supondrá el procedimiento propuesto se materializará de forma independiente con un ejercicio de intercompañía específico para Th entre los laboratorios de las redes del CSN interesados en participar. Se podrá así comparar la capacidad genérica actual para la determinación de isótopos de torio y el avance aportado por este proyecto.

Medida de radón en agua

Alejandro Martín Sánchez

Departamento de Física. Universidad de Extremadura. 06006 Badajoz

Resumen

Por ser un gas noble, el radón no forma compuestos estables, manteniéndose en forma de gas en condiciones ambientales. Pero como tal, se mezcla bien con los otros componentes del aire, resultando también ser muy soluble en líquidos. Es sobradamente conocida toda la problemática del radón en aire. Sin embargo, las cuestiones referentes al contenido de radón disuelto en agua resultan menos familiares. De los tres isótopos naturales de radón existentes en la naturaleza, el ^{222}Rn es el más abundante. La medida de la concentración de ^{222}Rn en agua debe realizarse con exquisito cuidado, debido a su corto período de semidesintegración (3,8 días), y a que cualquier movimiento del líquido puede propiciar un escape. Pero este mismo efecto es también muy importante en aquellos lugares cerrados donde exista agua con alto contenido en ^{222}Rn , ya que el escape representará la mayor fuente de contaminación en el espacio circundante. Existe una normativa europea sobre la máxima concentración de ^{222}Rn en aguas potables. Por otro lado, la presencia de ^{222}Rn en solución en aguas subterráneas puede tener aplicaciones en estudios geológicos, médicos, terapéuticos, medioambientales, etc.

Problemática y presentación

Como elemento químico, el radón es un gas noble que no forma compuestos con otros elementos pero, precisamente por ser un gas, se comporta como tal, destacándose algunas características de este comportamiento: es muy soluble en agua, pero tiende a escaparse a la atmósfera, ocupando el máximo volumen, según las condiciones de presión y temperatura a las que se vea sometido. En la naturaleza existen los tres isótopos de radón (^{219}Rn , ^{220}Rn y ^{222}Rn) correspondientes a las tres familias radiactivas naturales. De ellos, el ^{222}Rn es el más abundante [1], y a menudo, cuando nos referimos a radón, realmente estaremos hablando del isótopo ^{222}Rn , unificando ambas acepciones, cuando no exista posibilidad de confusión.

Existen numerosos trabajos dedicados al estudio de las concentraciones de radón en aire, y a sus repercusiones, pero las implicaciones que pueda tener la existencia de radón disuelto en aguas son menos conocidas. Es precisamente este aspecto el que vamos a tratar de describir en este trabajo.

Algunos de los principales lugares donde esta problemática puede ser más acuciante son los balnearios, ya que, a menudo, la existencia de radón disuelto en aguas minero-medicinales es una característica bastante común en este tipo de instituciones. En las aguas de los lagos o ríos subterráneos existentes en el interior de cuevas, la presencia de radón disuelto tiene como consecuencia el aumento de la concentración de radón en el aire interior. Por todo ello, es importante medir la concentración de radón disuelto en agua en los lugares cerrados. También es importante el estudio del radón en los manantiales, fuentes y afloramientos de aguas subterráneas. En aguas superficiales, sin embargo, el radón que pudiera existir en disolución, en condiciones normales, escapará a la atmósfera circundante y, por tanto, la medida de la concentración de este gas en este tipo de aguas será infructuosa.

Debido a las características que estamos apuntando, hay que tener cuidado a la hora de tomar la medida de la concentración de radón disuelto en el agua, tanto desde el punto de vista de protección radiológica, como desde el de investigación, ya que la toma de muestra se ha de realizar en el punto más cercano posible a su aparición en superficie: el movimiento y transporte posterior producirán escapes de radón a la atmósfera. Por otro lado, hay que tener en cuenta que el período de semidesintegración del ^{222}Rn es de 3,8 días, por lo que también hay que considerar en las determinaciones el tiempo transcurrido entre el muestreo y la medida. Por todo ello es conveniente determinar la concentración con las máximas precauciones. Si se trata de agua destinada a consumo humano, es aconsejable, por tanto, que ésta sea agitada, y que se espere un tiempo prudencial antes de ser ingerida. Éste es el caso de algunas aguas envasadas, cuya concentración de radón disuelto en el manantial es dos órdenes de magnitud, o superior, que el contenido medido en una botella de la misma marca adquirida en el autoservicio: la agitación en el envasado y el tiempo transcurrido entre captación y consumo producen un efecto de disminución particularmente acusado. Mucho cuidado, pues, con las que podríamos denominar “fuentes milagrosas”, es decir, aquéllas en las que los más viejos del lugar aseguran que tiene unas propiedades tales que quien las toma en la misma fuente, a buen seguro, sanará de sus posibles dolencias, tal y como ya lo hicieron sus padres, antecesores, conocidos, e incluso, en algunos casos, animales.

Normativa

Resulta curioso que la primera normativa [2] sobre agua potable que incluía valores de radiactividad en nuestro país, excluyera de modo explícito al radón y a todos sus descendientes. Así, la cantidad por encima de la cual se deberían tomar medidas de control incluía, siguiendo la directiva europea [3], como valor límite para actuaciones excepcionales, 0,1 mSv/año como la máxima dosis indicativa total debida al consumo de agua de un individuo tipo. Se estimó que, si el índice de actividad alfa total no era superior a 0,1 Bq/L, entre otras cantidades, se cumplirían los criterios exigidos en cuanto a dosis, y así se reflejó directamente en la normativa española, pero “excluidos el tritio, el ^{40}K , el radón y los productos de desintegración del radón” (téngase en cuenta que entre todos los nucleidos citados hay tanto emisores alfa como beta).

La ausencia de normativa al respecto ha venido a ser soslayada por la publicación de una nueva directiva europea [4], en la que se toma como “valor paramétrico” 100 Bq/L para la concentración de radón en aguas para consumo humano, si bien con una “Nota 1”, que se compone de dos apartados:

- a) “Los Estados miembros podrán establecer para el radón un nivel cuyo rebasamiento se juzgue inadecuado y por debajo del cual se ha de continuar la optimización de la protección, sin perjuicio del suministro de agua a escala nacional o regional. El nivel fijado por los Estados miembros podrá ser superior a 100 Bq/L pero inferior a 1000 Bq/L. A fin de simplificar la legislación nacional, los Estados miembros podrán optar por adaptar el valor paramétrico a este nivel.”
- b) “Se consideran justificadas las medidas de corrección por motivos de protección radiológica, sin otra consideración, cuando los niveles de radón superen los 1000 Bq/L.”

En el momento de escribir este trabajo, nos encontramos a la espera del desarrollo correspondiente para esta normativa en la legislación española. Cuando esto vea la luz, la norma deberá contener el valor (o los valores) máximo considerado como límite de actuación en las aguas de consumo humano, y que necesariamente habrá de estar incluido en la horquilla indicada por Europa. No conocemos el estado actual de este desarrollo, e incluso ignoramos si hay iniciativas tomadas al respecto por parte de los organismos competentes.

Métodos de medida

Los métodos de medida de la concentración de radón en agua pueden ser muchos y muy variados. Por ejemplo, se determinó esta concentración en aguas de balnearios mediante la medida por espectrometría gamma de la evolución de la actividad de los productos de desintegración del radón [5] y, aunque adecuado, no resulta aconsejable este método, por su necesidad de realizar múltiples medidas en los días subsiguientes a la toma de muestras.

Otros métodos pueden ser bastante más directos y adecuados. De todos ellos nos restringiremos a la descripción de dos, por su rapidez, eficacia y fiabilidad. El primero de los métodos aconsejados es la determinación de la concentración de radón por centelleo líquido [6]. Y, de todas las posibles variantes de este método, la que da muy buenos resultados es cuando se usa un líquido centelleador-extractor específico de radón. En este caso, se llena un vial de 20 mL de polietileno con el líquido centelleador-extractor (aconsejamos RADONEX [6]), y se lleva el vial así preparado al punto de muestreo. En este punto el agua es recogida con una pipeta de 10 mL, introduciendo la punta por debajo del nivel del líquido de centelleo, para evitar escapes de radón a la atmósfera. La pipeta utilizada ha de ser desechable, o de punta desechable, pues queda completamente contaminada con el líquido de centelleo, que es un aceite denso. El vial, con la muestra y el líquido de centelleo, se cierra y se agita vigorosamente durante algunos segundos, para facilitar la extracción del radón, y se traslada al laboratorio, para su medida en el aparato de centelleo líquido. Se aconseja una espera mínima de unas tres horas entre la toma de muestras y la medida. La concentración medida se ha de corregir por desintegración radiactiva, con objeto de facilitar el resultado obtenido referido al tiempo del muestreo.

El segundo método que citaremos como más habitual es la medida realizada con un equipo de monitorización en continuo. Realmente, el equipo es el que normalmente se usa en la medida de concentración de radón en aire, al que se le agrega un accesorio específico para la realización de las determinaciones de la concentración de radón en agua. Existen varios modelos en el mercado. El equipo empleado en nuestro laboratorio ha sido el Alphaguard PQ2000PRO, para el cual fue diseñado y fabricado por nuestro grupo un circuito cerrado similar al descrito por Schubert et al. [7]. La Figura 1 muestra un esquema y una foto del circuito empleado, donde la muestra se añade al vaso porta-muestra (1), y el aire se mueve por el circuito empleando una bomba (5). El recipiente (2) sirve de trampa para evitar que pueda llegar agua al resto del equipo. El aire del circuito se purifica entre cada medida

haciéndolo pasar por un filtro de carbón activo (3), mediante el uso de dos llaves (6). El equipo de medida (4) nos marca la concentración de radón en aire (Bq/m^3) de la cual, posteriormente, se determinará la concentración de radón en el agua de la muestra. El tiempo de medida es generalmente distinto para cada muestra, y puede variar entre 15 y 30 min, en condiciones normales (hasta alcanzar un valor constante en la concentración del aire circulando en el circuito cerrado). Más detalles y características, tanto del aparato, como de su funcionamiento y calibración pueden encontrarse en un trabajo anterior [8].

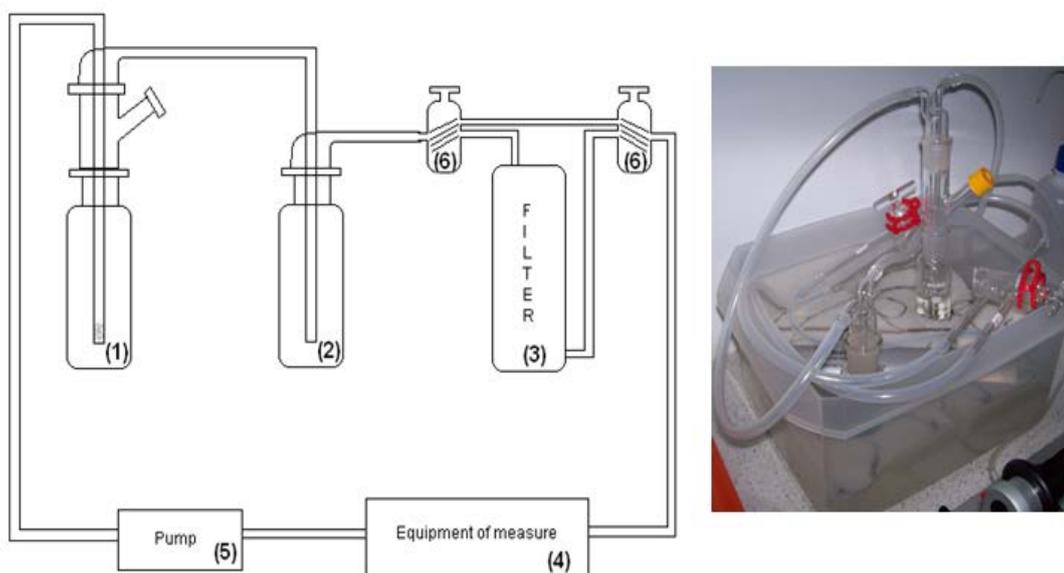


Figura 1. Esquema y fotografía del equipo diseñado para la medida de radón en agua con equipo de monitorización en continuo.

Proyectos de investigación

A continuación, enumeraremos los proyectos de investigación que en los pasados años hemos desarrollado en nuestro laboratorio, referentes en mayor o menor medida, al tema de la determinación de la concentración de radón en aguas. En ellos se citan las instituciones que ayudaron a sufragar los correspondientes gastos de investigación.

- “Estudio de la radiactividad de las aguas de los balnearios de Extremadura”. Central Nuclear de Almaraz. 1/7/1991 - 30/6/1992.

- “Estudio de la radiactividad de las aguas minerales envasadas para consumo público”. Central Nuclear de Almaraz. Año 1994.
- “Medidas de radón en aguas de manantiales”. Consejería de Educación, Ciencia y Tecnología. Junta de Extremadura. Ref: IPR00A023. 2000-2002
- “Estudio radiológico de los recursos termales (balnearios y estaciones termales) de la región de Extremadura”. Caja Extremadura. 2001-2002
- “Acuerdo específico entre la Universidad de Extremadura (Badajoz) y el Consejo de Seguridad Nuclear para participar en el Proyecto de Investigación y Desarrollo sobre ‘Medidas del radón disuelto en aguas de manantiales, pozos y fuentes en Extremadura’”. 26/11/2003-25/11/2004.
- “Análisis radiactivos en aguas de bebida”. Consejería de Economía, Comercio e Innovación. Junta de Extremadura. Proyecto de desarrollo tecnológico, innovación y transferencia de tecnologías en cooperación entre grupos investigadores regionales y empresas radicadas en Extremadura. PDT08A045. 24/7/2008-23/8/2010
- “Tecnologías avanzadas de generación, captura y almacenamiento de CO₂”. Secretaría de Estado de Investigación. Ministerio de Ciencia e Innovación. Subproyecto PSS-120000-2008-31 del Proyecto global PS-120000-2005-2, liderado por el CIEMAT. 24/10/2008-31/12/2009.

Resultados

Para dar una idea de los logros alcanzados en los trabajos llevados a cabo en nuestro laboratorio, nombraremos sucintamente y explicaremos brevemente las publicaciones respecto a la concentración de radón en agua que ha llevado a cabo nuestro equipo de investigación. En ellas pueden encontrarse más detalles sobre los procedimientos, cálculos, calibraciones, equipos, resultados, aplicaciones, etc.

Por orden cronológico, podemos citar que nuestro primer trabajo estuvo dedicado a la determinación de la concentración de actividad en los balnearios de la región extremeña [5]. Se midieron varios radionúclidos en aire y en agua. Ya se ha hecho notar anteriormente que la técnica de medida indirecta de los descendientes de radón por espectrometría gamma fue la que se usó en este trabajo. Como aspecto destacable, podemos decir que el hallazgo de concentraciones superiores a los 200 Bq/L en dos balnearios fue, en aquellos momentos algo

sorprendente e inesperado. Estudios posteriores corroborarían nuestros primeros resultados, usando para ello técnicas diferentes: ya se empezó a emplear el centelleo líquido en las determinaciones [9]. Los resultados fueron totalmente compatibles con los de las primeras determinaciones, teniendo en cuenta la variación estacional de diversos valores. En este trabajo también se midió la concentración de radón en agua en una importante fábrica embotelladora de la región.

Otro estudio interesante realizado con la financiación del Consejo de Seguridad Nuclear fue el ya mencionado Acuerdo para las medidas de radón disuelto en aguas de manantiales, pozos y fuentes de Extremadura. En este trabajo se realizó un muestreo sistemático de toda la región extremeña, dando como resultado un catálogo con los valores de casi trescientos puntos medidos. Pero los resultados más sorprendentes se presentaron con la clasificación de los resultados obtenidos: más del 30 % de los resultados arrojaron valores superiores a los 100 Bq/L [6], cantidad considerada como límite en las recomendaciones del EURATOM [4]. Por otro lado, un resultado fascinante fue también la correlación directa encontrada entre los lugares con mayor concentración de radón en agua, los lugares con mayor concentración radiactiva de origen natural según el Proyecto MARNA [10], y las regiones graníticas definidas en el Mapa Hidrogeológico de Extremadura [11] (Figura 2).

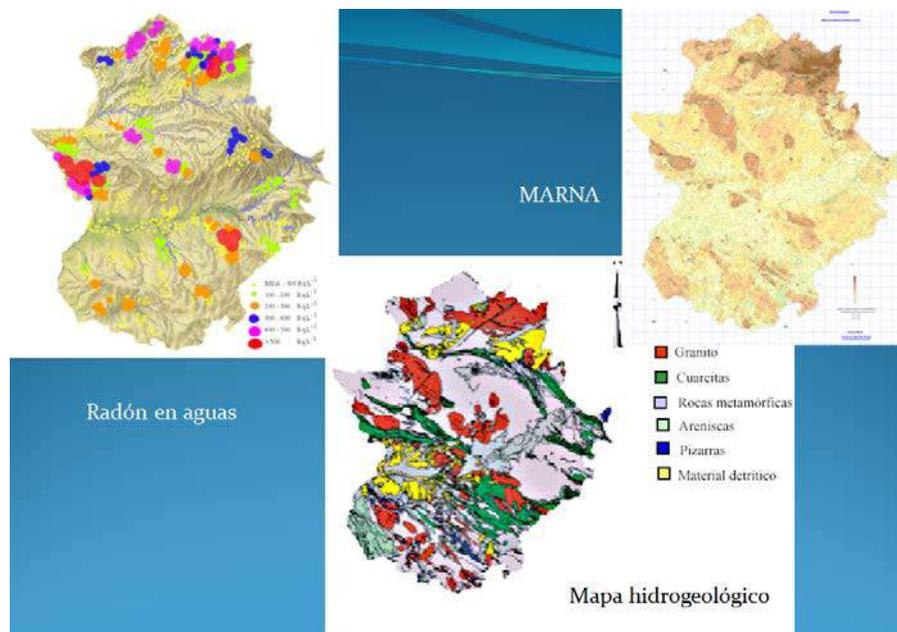


Figura 2. Comparación cualitativa gráfica de que los puntos con mayor concentración de radón en aguas coinciden con los que presentan mayor radiactividad de origen natural (MARNA), y con las zonas graníticas en Extremadura.

Como una más de las diversas aplicaciones [12] que puede tener la medida de radón en agua, se obtuvieron resultados muy interesantes en aguas subterráneas para el estudio de análogos naturales en el almacenamiento geológico profundo de CO₂. Este proyecto de investigación singular y estratégico se realizó durante 2008 y 2009, estuvo liderado por el CIEMAT y en él participamos nueve instituciones españolas y una italiana. Merced a estudios realizados con anterioridad se conocía que había diversas zonas en España en las que existían manantiales naturales de agua con gas (aprovechados muchos de ellos actualmente como balnearios), merced a la existencia de fallas geológicas o a prospecciones profundas llevadas a cabo para propósitos de sondeo, petrolíferos, mineros, de riegos, etc. Se analizaron aguas de diversos puntos en varias regiones de la geografía española: La Selva (Gerona), Jaraba y Alhama de Aragón (Zaragoza), Castilla León y Valle del Alto Guadalentín (Murcia y Almería). En la zona sur, un estudio importante se llevó a cabo en el baleario de Alicún de las Torres (Granada), pues la existencia de travertinos (depósitos de aguas carbonatadas que precipitan con el cambio de acidez de las aguas en su contacto con la atmósfera) permitía realizar dataciones de las formaciones geológicas [13, 14].

Finalizaremos este apartado reseñando que en otro estudio realizado en cuevas turísticas de la comunidad extremeña se midieron las concentraciones de radón en el aire del interior de estos lugares, encontrando, en algunos casos, valores muy elevados [15]. Con idea de caracterizar mejor las cuevas desde un punto de vista radiológico, en los casos de existencia de agua en el interior de las mismas, se midió también la concentración de radón en el agua, encontrando que los intercambios aire-agua deben tender hacia situaciones de equilibrio, si no hay causas externas que puedan modificar sus concentraciones, todo ello contribuyendo a un aumento de la dosis del personal que trabaja en las cuevas, o a los visitantes que a ellas acuden [16].

Intercomparaciones

A pesar de la importancia que la determinación de la concentración de radón disuelto en agua tiene para muestras medioambientales, no ha sido mucha la proliferación de las mismas entre los diversos grupos que se dedican a la medida de la radiactividad en muestras naturales. A consecuencia de ello, tampoco son demasiadas las intercomparaciones que se han organizado en este sentido, comparadas con las que se han llevado a cabo con otras variables y otros tipos de muestra.

A decir verdad, sólo tenemos referencia de una intercomparación llevada a cabo sobre medidas de la concentración de radón en aguas en los últimos tiempos en nuestro país [17]. En esta intercomparación se determinaron valores no sólo de radón en agua, sino también en aire de exteriores, dosis, exhalación de suelos, medidores activos y pasivos de dosis en interiores, etc. Una treintena de laboratorios europeos enviaron representantes, que se desplazaron para la toma de muestras *in situ*. En el caso del agua, participamos 13 laboratorios, algunos de ellos, empleando más de un método de medida. En el caso de nuestro grupo de la Universidad de Extremadura, se midió la concentración mediante centelleo líquido y con monitorización en continuo, obteniendo excelentes resultados (Figura 3).

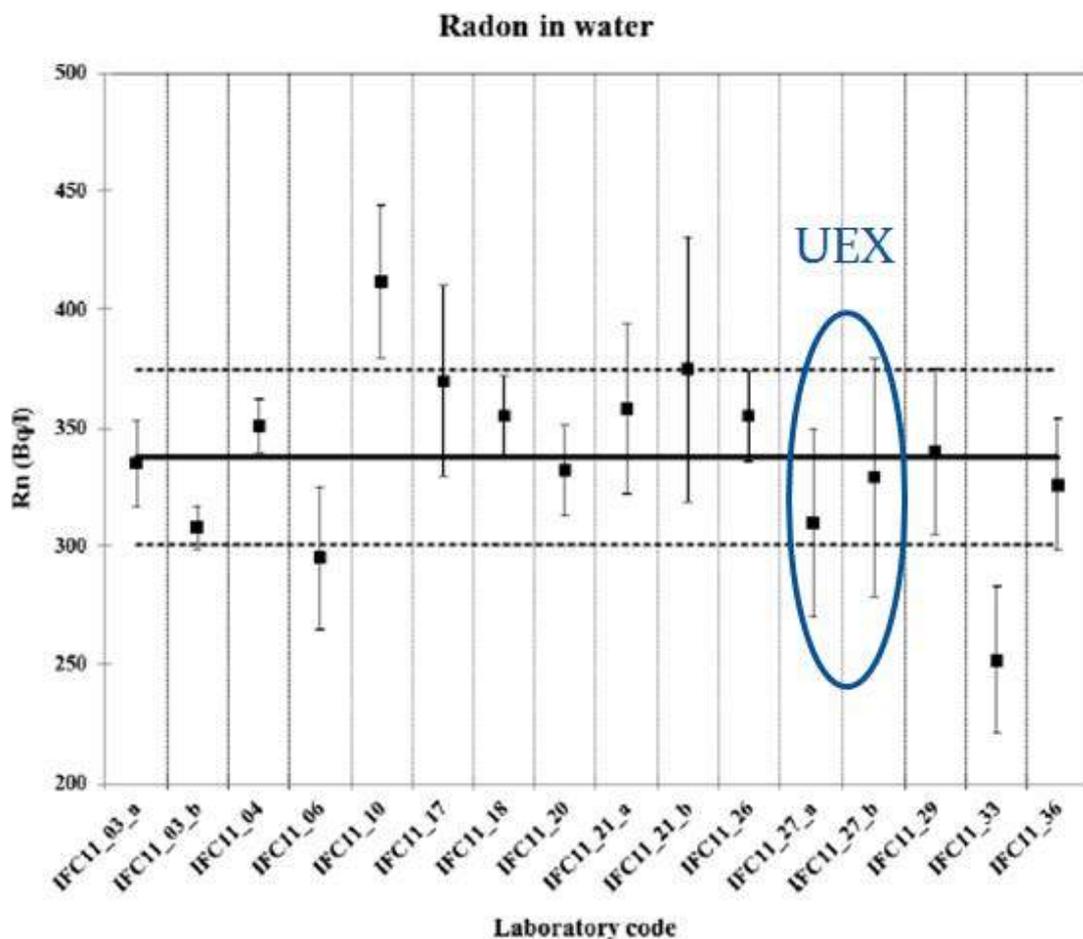


Figura 3. Resultados de radón en agua en la intercomparación [17]. La línea continua representa el valor medio. Las líneas de puntos se corresponden con una desviación estándar. Los resultados de la Universidad de Extremadura están resaltados en azul.

Conclusiones

Las conclusiones más interesantes de esta presentación pueden ser resumidas en cada uno de los puntos que reseñamos a continuación:

- El radón es un gas muy soluble
- La emanación al aire en ambientes cerrados puede ser importante
- El movimiento y el paso del tiempo contribuyen a disminuir la concentración
- Esta disminución es importante desde el punto de vista de protección radiológica
- Pero también es importante de cara a la realización de determinaciones correctas
- Existe una normativa europea que limita las concentraciones de radón en aguas potables de consumo humano
- El radón disuelto en aguas subterráneas puede usarse como trazador en aplicaciones geológicas.

... a modo de epífrasis ...

Sin embargo, no queremos concluir este escrito sin añadir unas frases extraídas de un tratado sobre un famoso balneario, aunque preferimos mantener su nombre en el anonimato y lo llamaremos XXX, y cuyo contenido completo puede consultarse en la página web de presentación de ese balneario:

... “Los elementos del equilibrio químico y la energía radiactiva presentes en el agua manantial del Balneario se deben a que es un agua magmática o virgen, y este tipo de agua no depende de la lluvia sino que procede de la condensación del vapor que se desprende de rocas aún fundidas que hay en la profundidad por los fenómenos geológicos. Dicho vapor se abre paso por las grietas del techo de esas cavernas subterráneas y al alejarse por gargantas de los repliegues se enfría y gotea formando lagos y éstos por rebosamiento manantiales que brotan en las cortadas y fallas como la que tenemos en XXX. Durante su recorrido en la profundidad el agua disuelve los terrenos y logra el equilibrio mineral manteniendo el radón que tuviera la roca fundida de la que procede o cargándose de él cuando en su trayecto encuentra minerales radiactivos.

Muchas rocas eruptivas incluyen o están próximas a estos minerales radiactivos; el radón procede de la desintegración del Radio y pasa a formar parte de la radiactividad terrestre de

fondo, los animales se acercan instintivamente a puntos donde hay focos de energía radiactiva en niveles vitales y las plantas crecen en ellos con exhuberancia tal y como puede apreciarse en el Balneario XXX.

Las radiaciones “beta y gamma” que emiten los minerales radiactivos y de las que hay que protegerse a nivel ambiental aunque de forma controlada se aplican en medicina nuclear, tienen una gran diferencia con el radón, gas que abunda en dosis saludables en el agua de este Balneario, ya que es “radiactividad alfa” y una hoja de papel es capaz de frenarlo pero tiene la cualidad de disolverse en la grasa y esa es la razón por la que puede atravesar la piel cuando nos bañamos y, también, a través de la respiración y, con las inhalaciones, penetrar la mucosa y difundir a los distintos tejidos orgánicos para desde la sangre alcanzar ya el sistema nervioso donde queda fijado en los gangliósidos y cerebrósidos que son compuestos grasos de la membrana de las neuronas. Está demostrado que esta carga de energía, además de mejorar la piel y sus alteraciones y, asimismo, contribuir a la regulación ginecológica, llega a equilibrar, sobre todo y de forma singular en este balneario, la sensibilidad y funciones tanto del sistema nervioso vegetativo como del central y de los nervios periféricos hasta que, por término medio, al cabo de unos meses el radón se consume consiguiéndose, entre tanto, combatir las manifestaciones nerviosas del estrés, cefaleas, neuralgias, insomnio, discinesias del Parkinson y otras alteraciones neuromotoras, epilepsia, estados depresivos, ansiedad, distonía neurovegetativa, y muchos otros trastornos del sistema nervioso.

El baño de radioemanación es posible en el Balneario XXX, para aquellas personas que no pueden bañarse en el agua por sufrir patologías que lo desaconsejen, pudiéndoseles proporcionar así efectos positivos para la salud gracias a una dosificada exposición al radón en el recinto termal.”

Agradecimientos

Quisiera agradecer la ayuda aportada por D. Julián de la Torre y por D^a Ana Belén Ruano en la confección de algunos de los apartados de este trabajo. También mi agradecimiento a las instituciones que financiaron en su momento los diversos proyectos de investigación.

Referencias

- [1] M. Wilkening. Radon in the environment. Elsevier. Amsterdam. 1990.
- [2] Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios para la calidad del agua de consumo humano (BOE nº 45, 21/2/2003).
- [3] Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (DOCE 5/12/1998).
- [4] Directiva 2013/51/EURATOM del Consejo de 22 de octubre de 2013 por la que se establecen requisitos para la protección sanitaria de la población con respecto a las sustancias radiactivas en las aguas destinadas a consumo humano (DOUE 7/11/2013).
- [5] A. Martín Sánchez, F. Vera Tomé, R. M. Orantos Quintana, V. Gómez Escobar, M. Jurado Vargas. Gamma and alpha spectrometry for natural radioactive nuclides in the spa waters of Extremadura. *J. Environ. Radioact.* 1995; 28(2): 209-220.
- [6] M. Galán López, A. Martín Sánchez. Present status of ^{222}Rn in groundwater in Extremadura. *J. Environ. Radioact.* 2008; 99(10), 1539-1543.
- [7] M. Schubert, W. Buerkin, P. Peña, A. E. López, M. Balcázar. On-site determination of the radon concentration in water samples: methodical background and results from laboratory studies and a field-scale test. *Radiat. Meas.* 2006; 41(4), 492-497.
- [8] A. B. Ruano Sánchez, J. de la Torre Pérez, A. Martín Sánchez. Comparación de diferentes técnicas de medida de la concentración de radón en agua. VII Jornadas sobre calidad en el control de la radiactividad ambiental; mayo-junio 2012; Tarragona. Madrid: Consejo de Seguridad Nuclear, 2013 (págs. 302-311).
- [9] M. Galán López, M. Jurado Vargas, D. Pérez Sánchez, M. P. Rubio Montero, A. Martín Sánchez, V. Gómez Escobar. Radiological characterization of spa waters from the Extremadura region in Spain. *Cahiers de Physique* 2003; 1: 71-77.
- [10] E. Suárez Mahou, J. A. Fernández Amigot, A. S. Baeza Espasa. M. C. Moro Benito, D. García Pomar, J. Moreno del Pozo, J. M. Lanja del Busto. Proyecto MARNA. Mapa de radiación gamma natural. Colección Informes Técnicos 5. Madrid: Consejo de Seguridad Nuclear, 2000.
- [11] J. Rosino, M. Martín-Loeches, I. Álvarez, J. I. Galán. Recursos mineros de Extremadura. Las aguas minerales (1ª ed). Mérida: Consejería de Economía, Industria y Comercio de la Junta de Extremadura, 2003.

- [12] A. Martín Sánchez, L. S. Quindós Poncela. Radon: risks and applications. *Nuclear Physics News* 2011; 21(3): 17-22.
- [13] A. J. Prado-Pérez, M. T. Crespo Vázquez, M. Jurado Vargas, A. Martín Sánchez, L. Pérez del Villar. Sample quality index to preselect suitable carbonate samples for alpha spectrometry U/Th dating. *Appl. Radiat. Isot.* 2013; 73: 32-43.
- [14] A. J. Prado-Pérez, A. Delgado Huertas, M. T. Crespo, A. Martín Sánchez, L. Pérez del Villar. Late Pleistocene and Holocene mid-latitude paleoclimatic and paleoenvironmental reconstruction: an approach based on the isotopic record from a travertine formation in the Guadix-Baza basin, Spain. *Geol. Mag.* 2013; 150(4): 602-625.
- [15] A. Martín Sánchez, J. de la Torre Pérez, A. B. Ruano Sánchez, F. L. Naranjo Correa. Radon in workplaces in Extremadura (Spain). *J. Environ. Radioact.* 2012; 107: 86-91.
- [16] A. Martín Sánchez, J. de la Torre Pérez, A. B. Ruano Sánchez, F. L. Naranjo Correa. Additional contamination when radon is in excess. *Appl. Radiat. Isot.* 2013; 81, 212-215.
- [17] J. L. Gutiérrez-Villanueva, C. Sainz Fernández, I. Fuente Merino, L. Quindós López, J. Quindós López, A. Fernández Villar, S. E. Casal Ordas, D. López Abascal, D. Arteché Laso, E. Fernández López, L. S. Quindós Poncela. International intercomparison exercise on natural radiation measurements under field conditions. *Saelices el chico* (Spain, 2011). Santander: Universidad de Cantabria, 2012.

RESUMEN DE LA PARTICIPACIÓN EN MESA REDONDA

Título	Determinación de isótopos de radio en aguas		
Autor (joven investigador)	Isabel Serrano Carreño		
Laboratorio/ Centro	Laboratorio de Análisis de Radioactividad. Instituto de Técnicas Energéticas (UPC)		
Dirección			
Teléfono		E-mail	isabel.serrano@upc.edu

Resumen (máximo 200 palabras)

La determinación de isótopos de radio en agua es de gran importancia por ser isótopos incluidos en la legislación nacional e internacional asociada a la calidad del agua.

Los isótopos de radio más importantes desde el punto de vista de la protección radiológica son el ^{226}Ra , ^{224}Ra y el ^{228}Ra , debido a su presencia en el medio y a sus límites de concentración de actividad en agua.

La medida de estos isótopos se puede realizar por diferentes técnicas de análisis, como la espectrometría alfa, espectrometría gamma, centelleo líquido o espectrometría de masas. Los criterios de selección del método más adecuado dependerán del objetivo del análisis, del tipo de muestra, isótopos que se quieran determinar y nivel de actividad de los mismos.

En esta ponencia se realiza una revisión de las diferentes técnicas existentes así como las ventajas e inconvenientes de cada una de ellas.

Palabras clave (maximo 5) : Isótopos de radio. agua.

Salvar este fichero como:

PrimerApellido_SegundoApellido_Nombre_Resumen_MR.doc

y enviar antes del 15 de Abril de 2014 al Comité Organizador:

calidadhuelva2013@dfa.uhu.es

Determinación de tritio libre y orgánico

Antonio Baeza Espasa⁽¹⁾

(1) LARUEX, Departamento de Física Aplicada, Facultad de Veterinaria, Universidad de Extremadura, Avda. de la Universidad s/n, 10003 Cáceres, España

Resumen:

El tritio es el isótopo radiactivo más ligero de los existentes, el cual debido por un lado a su doble origen (cosmogénico y antropogénico) y a ser un isótopo del elemento químico hidrógeno, está prácticamente omnipresente en la naturaleza, encontrándose tanto en forma gaseosa, como líquida e incluso sólida. Su radiotoxicidad, aun cuando depende de su forma química, es relativamente baja en comparación con la de los otros radionucleidos existentes, no obstante, hay situaciones no necesariamente accidentales, en las que su concentración en el ambiente puede ser relativamente importante.

Una consecuencia de la debilidad energética de la radiación beta que emite y de la amplitud de moléculas en las que puede encontrarse, es que existe una relativa amplia variedad de técnicas para su recolección, así como de metodologías para su preparación radioquímica, como paso previo imprescindible en muchos casos, antes de llevar a cabo su medida por centelleo líquido.

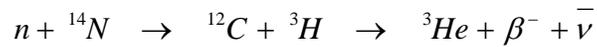
En la presente ponencia se va a efectuar una revisión de dichas metodologías, indicando sus campos de aplicación, sus ventajas, dificultades e inconvenientes.

Palabras clave: Tritio, Libre, Ligado, Recolección, Métodos de Preparación

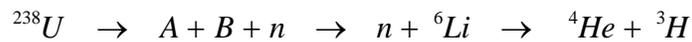
Introducción:

a) Origen del Tritio:

El tritio tiene un origen dual, en parte cosmogénico y en parte antropogénico [3]. La primera componente se origina por dos vías. La mayoritaria es debida a la interacción en la atmósfera de neutrones cósmicos, produciendo reacciones nucleares con los gases de la misma, como la que se indica a continuación:



y generando tritio. Del orden del 99% así formado se oxida rápidamente, formando vapor de agua, HTO, y en mucho menor porcentaje, permanece como gas HT, o aún menor formando parte de otros compuestos, como TH₃C. Subsiguientemente a su formación, comienza su desintegración con un periodo de 12.3 a, emitiendo radiación beta muy débilmente energética ($E_{\text{max}} = 18,6 \text{ keV}$), cuya detección sirve para cuantificar su presencia. Otra vía mucho menos importante de producción natural del tritio se origina por la fisión espontánea del ²³⁸U:



Por otra parte, al menos cuatro son las principales componentes artificiales de producción de tritio. La más importante se debió a las explosiones nucleares atmosféricas realizadas fundamentalmente entre 1945 y 1963, evacuándose consecuentemente a la misma unos 650 kg de ³H, de los cuales, 520 kg o equivalentemente $1,84 \cdot 10^{20} \text{ Bq}$ se evacuaron en el hemisferio Norte [1]. Dada la magnitud de la evacuación producida y el periodo de semidesintegración del ³H, puede fácilmente estimarse que en el 2014 quedan en la atmósfera del hemisferio Norte del orden de $9 \cdot 10^{18} \text{ Bq}$. La segunda componente en orden decreciente de importancia global lo constituye la evacuación asociada a la producción de energía eléctrica originada por la fisión nuclear. Si bien en condiciones normales de funcionamiento la actividad evacuada por cada central nuclear puede considerarse despreciable frente a la habida en las explosiones nucleares atmosféricas, los 435 reactores nucleares existentes en funcionamiento en el mundo (2) hace que no pueda ser considerada como globalmente despreciable esta componente, a la cual hay que añadir la evacuación producida durante los escasos accidentes habidos en este tipo de centrales y la futura evacuación que previsiblemente realizarán los nuevos reactores nucleares de fusión, cuando su funcionamiento sea una realidad. La tercera componente por el reducido número de instalaciones que existen al compararlas con las anteriores, lo constituyen las plantas de reprocesado de combustible nuclear. No obstante lo anterior, las cantidades de ³H evacuadas por cada una de ellas son significativas. A modo de ejemplo, las plantas de Le Hague y de Sellafield emiten al ambiente del orden de 30 g y 8 g, respectivamente, siendo mayoritaria la fracción gaseosa del tritio evacuado. Por último, no debe olvidarse el abandono en el Océano Atlántico de residuos radiactivos producido entre 1949 y 1982, que se estiman contenían unos $4 \cdot 10^{16} \text{ Bq}$ de tritio.

b) Dinámica del Tritio en el ambiente:

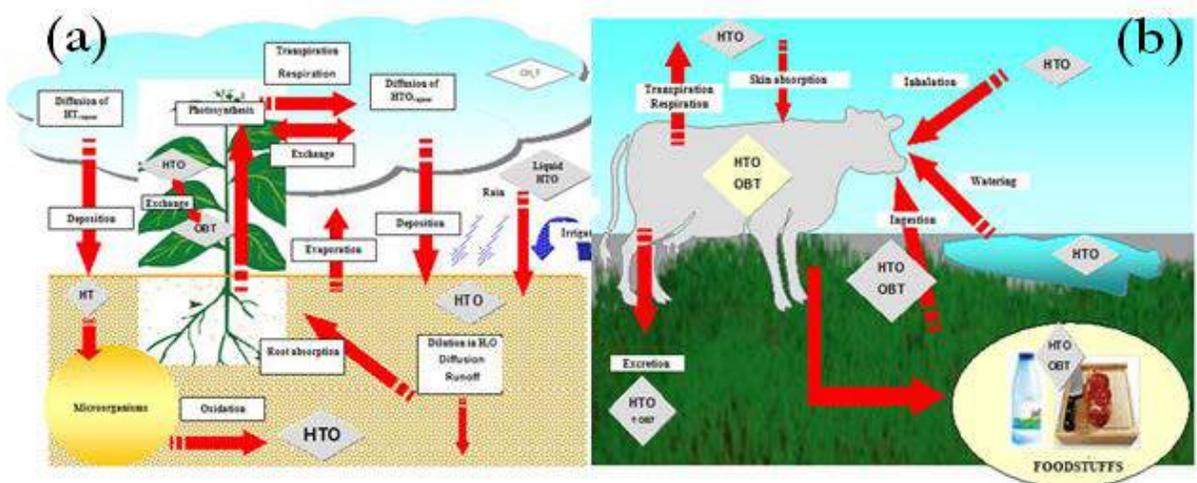


Figura 1.- Dinámica del tritio en los subsistemas medioambientales (a) aire-agua-suelo-vegetación y (b) aire-agua-vegetación-carne/leche [1].

Dado que un porcentaje elevadísimo del tritio se incorpora al ciclo hidrológico y a la práctica omnipresencia del hidrógeno en las estructuras moleculares, la dinámica del tritio en el ambiente es tal, que rápidamente se encuentra en todos los elementos estructurales que pueden considerarse en el mismo. Así, en la figura (1a) se muestra cómo tras su formación en el aire y/o en el suelo, se oxida, adquiriendo un gran dinamismo en el suelo y en las plantas, a través de su incorporación por raíces y/o hojas. El ciclo se cierra, al volverse a evaporar en parte a la atmósfera. En la figura (1b) se pone de manifiesto la eficiente incorporación del tritio a los animales, bien al beber agua o al comer vegetales que lo contenga o simplemente mediante la respiración o la adsorción a través de la piel. Prueba de dicho dinamismo, es que se estima que en pocos minutos la concentración de tritio en la sangre y/o en fluidos de animales alcanza el equilibrio con su presencia en el resto de los elementos del ecosistema.

La complejidad de las reacciones en las que participa el tritio es muy grande, de forma que si bien puede en parte permanecer en forma de agua tritiada, HTO, otra parte, mediante un amplísimo número de procesos naturales (fotosíntesis en las plantas o acción de microorganismos en los suelos,...), puede incorporarse a moléculas claves de los sistemas biológicos (azúcares, proteínas, lípidos, almidones, aminoácidos,...), identificándose a esta fracción del tritio como OBT o Tritio Orgánicamente Ligado. Una primera caracterización de ambas fracciones asigna a la HTO una gran

movilidad y por tanto, una rápida y eficiente transferencia entre compartimentos, mientras que al OBT se considera que se encuentra mas retenido a las estructuras celulares de la materia viva. Cuando se profundiza en el estudio de la fracción OBT [2], se observa que no todo el tritio asignado a la misma posee el mismo comportamiento. Así, a nivel macroscópico se habla de Tritio ligado orgánicamente pero intercambiable o E-OBT y no intercambiable o NE-OBT. La razón microscópica de esa diferenciación hay que buscarla en la posición del tritio dentro de las moléculas orgánicas que forman la estructura de la materia viva. Si éste se localiza asociado a los átomos de carbono, se identifica como CBT y normalmente es difícil su extracción de la citada molécula, correspondiéndose con el antes identificado como NE-OBT. Por su parte, si se encuentra asociado a átomos mas periféricos en la estructura molecular, como pueden ser los de S, N, O,..., en las moléculas orgánicas, su facilidad de extracción de la misma aumenta, identificándose a tal subfracción como XBT, que se corresponde con la antes mencionada E-OBT.

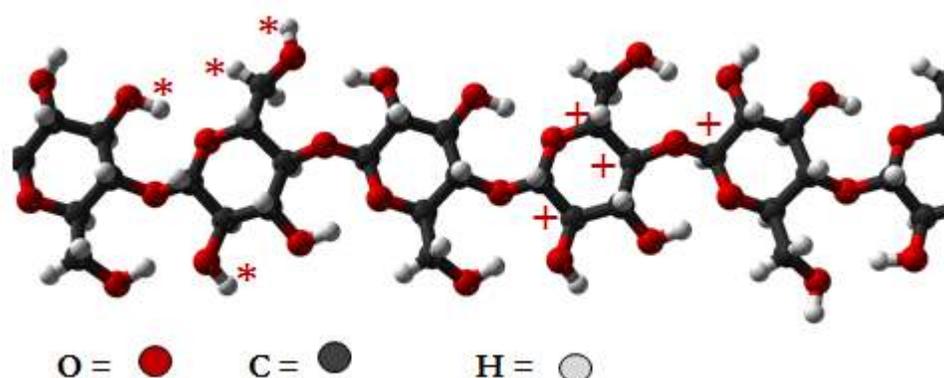


Figura 2.- Representación esquemática de la molécula de celulosa tritiada con fracciones E-OBT o XBT (*) y NE-OBT o CBT (+).

Con el fin de visualizar estas diferencias, en la figura (2) se muestran esquematizadamente la estructura de la molécula de la celulosa, en la que parte de los átomos del isótopo protio del hidrógeno han sido reemplazados por tritio. En ellos se han identificado mediante (+) aquellos que al asociarse a átomos de carbono se catalogarían como tritio NE-OBT o CBT. Por su parte, los identificados mediante (*), que en este caso reemplazan a protios asociados a átomos de oxígeno, son los que se catalogarían como E-OBT o XBT.

La medida del tritio en el Medio Ambiente:

La relativamente gran casuística existente en la medida de los niveles de tritio en el ambiente es debida a la amplísima variabilidad de las matrices ambientales en donde se puede ubicar el tritio, cuya presencia se desea cuantificar. Esta casuística se complica con frecuencia debido a los frecuentemente bajos niveles a detectar.

Como ya se indicó sobre el origen del tritio, la presencia de éste en la atmósfera se incrementó notablemente a raíz de las explosiones nucleares atmosféricas y mediante fundamentalmente el agua de lluvia, ver a modo de ejemplo la figura 3, se transfirió eficientemente desde ésta a los restantes medios receptores.

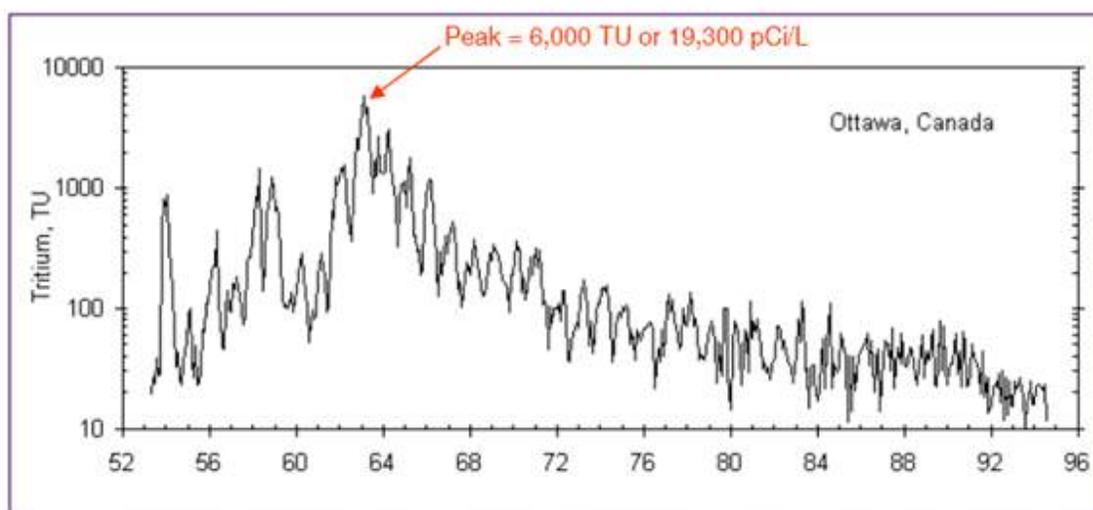


Figura 3.- Niveles de tritio en la precipitación habida en Ottawa, Canada (1953-1995)

Concretamente, en la actualidad los niveles de tritio a detectar en ausencia de un término fuente pueden calificarse de muy bajos, frecuentemente similares o por debajo de los límites de detección alcanzables en la medida directa de dicha muestra. Así, puede indicarse que las actividades de tritio en aguas pueden encontrarse en los rangos de 0,1-0,2 Bq/L para las aguas marinas, en el intervalo de las 1,0-4,0 Bq/L en las continentales, estando presente en valores mucho más bajos en aguas subterráneas, dependiendo de sus características (profundidad del acuífero, tasa de recarga, ...).

Sin embargo, la presencia de un término fuente activo, como pueden ser las centrales nucleares, provocan que los niveles de tritio en las aguas fácilmente se incrementen en varios órdenes de

magnitud frente a los valores antes citados. Este hecho se visualiza fácilmente en la figura 4. En ella puede verse cómo en aguas localizadas por debajo de las centrales nucleares de Trillo y de Almaraz (embalse de Torrejón en la figura) se detecta un significativo incremento de niveles debido al uso de dichas aguas para la refrigeración de las citadas centrales nucleares.

Figura 3.40. Río Tajo

Evolución temporal de la concentración de actividad de H-3

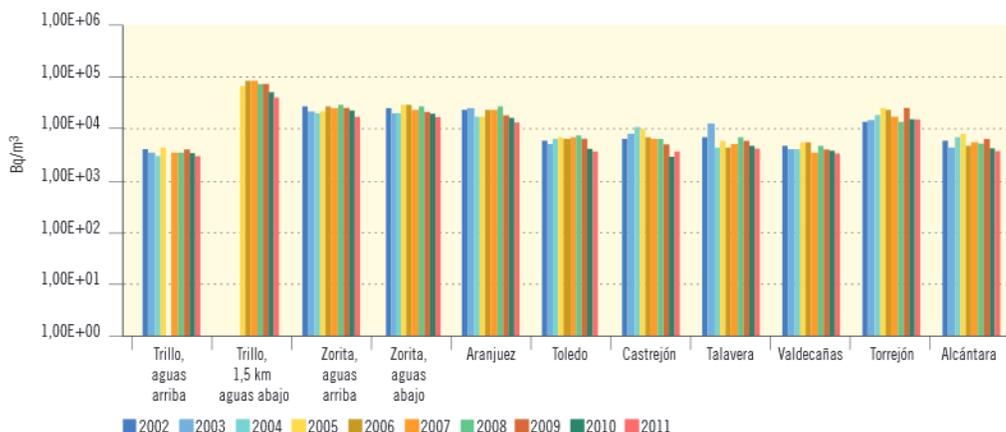


Figura 4.- Evolución espacio temporal de los niveles de tritio en las aguas del río Tajo [3]

Por lo que a los niveles de tritio esperables en otras matrices ambientales no afectadas por términos fuente, puede señalarse que éstos se encuentran entre los $(1-2) \cdot 10^{-5}$ Bq/L en aire, a los 1-3 Bq/kg-f en la fracción libre de las matrices biológicas.

Métodos a emplear en función del tipo de matriz y de la fracción del tritio a analizar:

a) Tritio en aire:

Como se indicó en la introducción, la fracción mayoritaria del tritio en el aire se encuentra en forma de vapor de agua, HTO, pero con frecuencia no puede considerarse despreciable la fracción gaseosa del mismo. Así pues, el equipo que se utilice para recolectar el tritio atmosférico dependerá de la o las fracciones de interés. En cualquier caso, independientemente de la anterior

disyuntiva, para todos los muestreadores se pueden identificar una serie de características mínimas necesarias comunes. Una de ellas es que debe poseer una bomba de aspiración que permita hacer pasar el flujo de aire a muestrear por el correspondiente absorbente del tritio y que permita conocer con precisión el volumen finalmente muestreado. Otra es que el sistema debe garantizar la no contaminación de la muestra recolectada.

A partir de las citadas características generales, el tipo y número de etapas de absorbentes para colectar el tritio depende del propósito del muestreo. A modo de ejemplo, en la figura 5 se muestran dos colectores tipo para tal fin. El de la figura 5A utiliza como absorbente sílica gel y sirve exclusivamente para tomar muestras de la fracción del tritio atmosférico que se encuentra en forma de vapor de agua. Una descripción detallada de este tipo de muestreadores se puede consultar en el Procedimiento nº 1.14 del CSN [4]. Por su parte, el dispositivo mostrado en la figura 2 consta de dos etapas absorbentes, en donde la fracción acuosa del tritio es retenido en los dos primeros borboteadores y tras pasar la corriente de aire por un horno que lo oxida, la fracción del tritio, en estado inicialmente gaseoso puede ser retenido en los borboteadores números 3 y 4. Nótese el uso en ambos equipos colectores de tritio atmosférico de dos colectores en serie para cada fracción, con el fin de poder garantizar que a efectos prácticos el 100% del tritio presente en el flujo de aire aspirado es retenido por el correspondiente material absorbente.

a1) Muestreo de la fracción HTO



a2) Muestreo de las fracciones HTO y HT

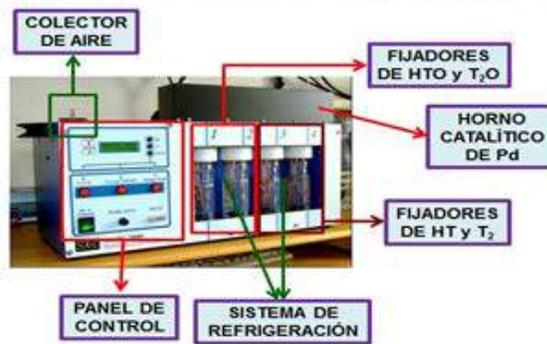


Figura 5.- Equipos para la toma de muestras de las fracciones HTO y/o HT en aire

El siguiente paso, antes de su medida, con frecuencia es la desabsorción del tritio de la matriz absorbente utilizada, procurando que en tales casos ésta sea completa y evitando la contaminación de la muestra. El procedimiento de desabsorción depende íntimamente del

material utilizado como absorbente, pero puede éste desde no ser necesario, a tan relativamente simple como llevar a cabo la evaporación y posterior condensación del vapor de agua colectado. En alguno de estos procedimientos es preciso usar seguidamente procesos de destilación, para eliminar interferentes de emisores beta o para garantizar su miscibilidad con el líquido de centelleo. Así mismo, con frecuencia se desea bajar aún mas los límites de detección, no realizando la medida sobre la muestra acuosa obtenida, destilada o no, sino sobre una de mayor tamaño en que se concentre previamente su contenido en tritio. Este último supuesto se comentará en el apartado destinado al tratamiento de muestras de agua antes de su medida.

b) Tritio en aguas:

La toma de muestras de agua para la determinación del contenido que éstas poseen de tritio, no requiere por lo general ninguna precaución adicional a cuando este tipo de muestras se recolecta para la medida de cualquier otro radionucleido. Un aspecto a tener en cuenta, especialmente cuando se desean determinar extremadamente bajos niveles de tritio en agua, es que a ésta no debe adicionársele ningún conservante ácido, tipo HNO_3 , por la alteración que puede producirse en la concentración inicial del tritio en la muestra.

Suele ser mucho más que recomendable, que la preparación de la muestra en el laboratorio se inicie con una etapa de destilación de la misma, a fin de rebajar significativamente su contenido en sales, de forma que se garantice la miscibilidad de la misma en el líquido de centelleo y que su extinción se encuentre en el rango de valores para el que ha sido previamente calibrado el equipo de medida por centelleo.

La principal dificultad en la preparación de este tipo de muestras, surge cuando se pretende detectar concentraciones de tritio en agua inferiores a la capacidad de detección del procedimiento para la medida directa de la muestra de agua. En tales casos debe procederse a la concentración electrolítica de la misma antes de su medida, proceso en el que al menos pueden identificarse las siguientes etapas que se describen a continuación:

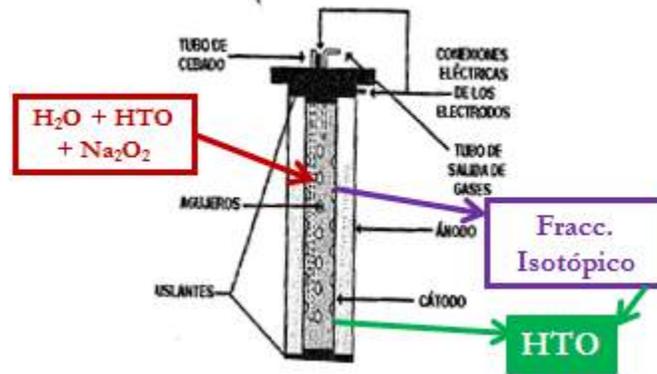


Figura 6.- Esquema de una celda electrolítica tipo con indicación de sus partes y procesos

- Una primera destilación de la muestra, para homogeneizar en valores muy bajos la conductividad de las que se van a concentrar.
- La concentración electrolítica propiamente dicha, en la que de manera previa se incorpora a toda la tanda de muestras, patrones y fondos a concentrar simultáneamente una concentración dada de electrolito, para garantizar que la intensidad de la corriente eléctrica va a ser idéntica en el interior de todas las celdas electrolíticas, ver figura 6, que contienen las muestras, patrones y fondos de la tanda a concentrar. A partir de dicho momento, se inicia la concentración electrolítica, para una temperatura próxima a 0°C y homogénea en todas las celdas que contienen las muestras, patrones y fondos, para favorecer que por el fraccionamiento isotópico que se produce en la solución acuosa, el concentrado obtenido contenga toda la fracción de agua tritiada de la muestra, patrón o fondo introducido en cada celda.
- El concentrado resultante posee una elevadísima conductividad, por lo que tras su neutralización debe procederse de nuevo a su destilación, antes de llevar a cabo la medida de su actividad.

c) Tritio en suelos:

La toma de muestras de suelo para la determinación en los mismos de su contenido en tritio, cuyo tamaño depende extraordinariamente del contenido previsible de tritio en la muestra y del propósito del análisis, puede ser de manera estándar de unos 150 g., debe realizarse bajo los mismos criterios que se emplean en la toma de este tipo de muestras para la medida de otros

radionucleidos. Además de ello, debe extremarse el cuidado en el caso que nos ocupa dado el normalmente pequeño contenido en agua de los suelos, y la posibilidad de que el contenido en tritio de dicha agua se pueda contaminar por una recogida incorrecta de la matriz de suelo que la contiene. La siguiente dificultad que surge durante el proceso de toma de la muestra de suelo y de su traslado al laboratorio, es la de garantizar que dicha muestra no pierda humedad, lo cual cuando menos falsearía el expresar el contenido de tritio del suelo por unidad de masa o de superficie del mismo.

a) Tritio en suelos:

La toma de muestras de suelo para la determinación en los mismos de su contenido en tritio, cuyo tamaño depende extraordinariamente del contenido previsible de tritio en la muestra y del propósito del análisis, puede ser de manera estándar de unos 150 g., debe realizarse bajo los mismos criterios que se emplean en la toma de este tipo de muestras para la medida de otros radionucleidos. Además de ello, debe extremarse el cuidado en el caso que nos ocupa dado el normalmente pequeño contenido en agua de los suelos, y la posibilidad de que el contenido en tritio de dicha agua se pueda contaminar por una recogida incorrecta de la matriz de suelo que la contiene. La siguiente dificultad que surge durante el proceso de toma de la muestra de suelo y de su traslado al laboratorio, es la de garantizar que dicha muestra no pierda humedad, lo cual cuando menos falsearía el expresar el contenido de tritio del suelo por unidad de masa o de superficie del mismo.

Una vez la muestra en el laboratorio, su preparación se orienta en extraer el agua de en este caso, la matriz mineral. En el supuesto de que se esté interesado de determinar el contenido en tritio exclusivamente en la fracción libre, o HTO, es decir, la presente como humedad en la muestra, debe extraerse la misma de la citada matriz. Para ello, existe una gran variedad de métodos, desde la evaporación del contenido acuoso de la muestra y posterior recuperación por condensación del $H_2O + HTO$ extraído, hasta la liofilización de la muestra mineral. Para ello, a grandes rasgos, la muestra debe ultracongelarse e introducirse en un liofilizador como el de la Figura 7, en el que por sublimación en vacío se extrae la totalidad del agua libre $H_2O + HTO$ que posee la matriz mineral. Con la muestra así obtenida debe ésta someterse a los correspondientes procesos, tipo destilación, que eviten la presencia excesiva de sales en la misma, que dificulten su miscibilidad con el líquido de centelleo o den una coloración excesiva. Así mismo, si se desea rebajar los límites

de detección y se posee muestra suficiente, deberá aplicarse a ésta el método de concentración electrolítica antes comentado en muestras de agua.



Figura 7.- Liofilizador típico para extraer el agua libre contenida en la muestra como paso previo a la medida de tritio en la misma

Una vez la muestra en el laboratorio, su preparación se orienta en extraer el agua de en este caso, la matriz mineral. En el supuesto de que se esté interesado en determinar el contenido en tritio exclusivamente en la fracción libre, o HTO, es decir, la presente como humedad en la muestra, debe extraerse la misma de la citada matriz. Para ello, existe una gran variedad de métodos, desde la evaporación del contenido acuoso de la muestra y posterior recuperación por condensación del $H_2O + HTO$ extraído, hasta la liofilización de la muestra mineral. Para ello, a grandes rasgos, la muestra debe ultracongelarse e introducirse en un liofilizador como el de la Figura 7, en el que por sublimación en vacío se extrae la totalidad del agua libre $H_2O + HTO$ que posee la matriz mineral. Con la muestra así obtenida debe ésta someterse a los correspondientes procesos, tipo destilación, que eviten la presencia excesiva de sales en la misma, que dificulten su miscibilidad con el líquido de centelleo o den una coloración excesiva. Así mismo, si se desea rebajar los límites de detección y se posee muestra suficiente, deberá aplicarse a ésta el método de concentración electrolítica antes comentado en muestras de agua.

En el supuesto de que se esté interesado por determinar el contenido en tritio ligado a la matriz mineral, es decir la fracción OBT, una vez extraído la fracción no ligada, debe someterse a dicha matriz a un nuevo tratamiento que se comentará de forma conjunta con las matrices orgánicas.

b) Tritio en materia orgánica:

Para la toma de este tipo de muestras, cuyo tamaño estándar puede encontrarse en torno a los 100 g., siguen siendo válidos los criterios y precauciones antes citadas para las matrices minerales. Concretamente, en este tipo de matrices debe extremarse el cuidado de evitar la contaminación externa de la muestra por agua ajena a la misma, a la vez que garantizar que ésta durante su tránsito desde la recolección a su preparación en el laboratorio no pierde humedad. Por ello, debe mantenerse durante dicho tránsito congelada o al menos refrigerada, pero en condiciones tales, como puede ser dentro de bolsas plásticas con cierre hermético, que no esté en contacto con el agua que se condense del ambiente o del hielo usado en su conservación.



Figura 8.- Equipo de destilación para la extracción del contenido en agua libre presente en un producto de naturaleza orgánica.

Los tratamientos a aplicar a la muestra antes de su medida, dependen extraordinariamente de la o las fracciones de interés en el estudio: libre y/o ligada.

En el supuesto de que se desee conocer la actividad del tritio presente de forma exclusiva en la fracción libre del producto de naturaleza orgánica a analizar, debe lógicamente extraerse dicha fracción de agua de la citada matriz. Para ello, existen diversos procedimientos, entre otros el ya citado de liofilización. Otra posible técnica lo constituye la destilación azeotrópica de la muestra, con un equipo similar al de la figura 8.

En el LARUEX se ha utilizado sistemáticamente este procedimiento utilizando ciclohexano y un equipo de destilación tipo Dean-Stark [5]. De esta forma se extrae a efectos prácticos el 100% del contenido en agua libre de la muestra orgánica y posteriormente al enfriarse se separa el agua extraída del extractante, posibilitando su recolección. Por último, antes de proceder a la medida, se somete en su caso a dicha muestra a un proceso de concentración electrolítica.

Para la obtención de la fracción ligada u OBT en matrices complejas, tipo orgánica o minerales, debe producirse la combustión de la muestra, para extraer de la misma el agua estructural que contiene, en virtud de reacciones como la que se expone a modo de ejemplo:



Con tal fin, existe un gran número de dispositivos, de entre los cuales seguidamente se comentarán brevemente dos de ellos: a) la combustión en horno y b) la bomba calorimétrica de Parr.

El horno de la figura 9 posee dos etapas [6]. En la primera desde la izquierda es en donde se deposita la muestra a calcinar, elevando progresiva y de forma controlada su temperatura, hasta la precisa para su calcinación, valor que depende del tipo de matriz a calcinar. Con el fin de controlar dicha calcinación y para arrastrar los gases que se producen, se utilizan diferentes gases inertes como los que se muestran. Posteriormente, los gases de combustión se introducen en la segunda etapa en donde se mantienen éstos algunos minutos a la temperatura de calcinación de

la muestra con auxilio de corrientes de oxígeno y catalizadores tipo Pt, Al, Cu u otros, que debe ser periódicamente reemplazados. Los gases obtenidos atraviesan sistemas de filtrado, generalmente de cuarzo, que impiden la salida de partículas con dichos gases. Éstos son finalmente enfriados y se obtiene por condensación el vapor de agua que poseía la muestra calcinada con el tritio ligado que ésta pueda poseer.

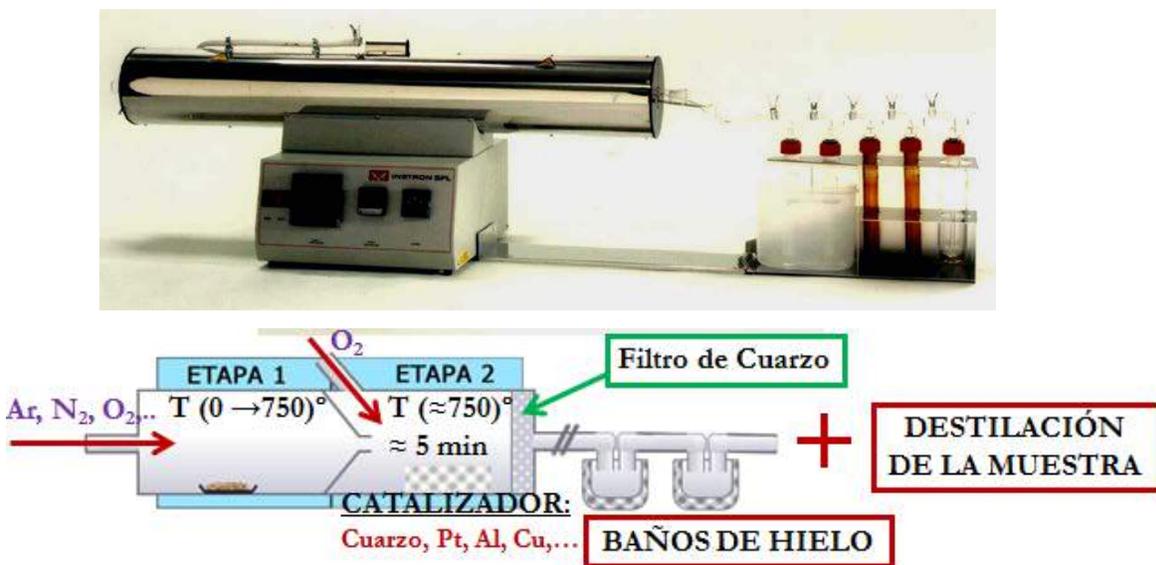


Figura 9.- Imagen y esquema de funcionamiento de un horno tipo para la combustión de muestras complejas y obtención de su agua estructural.

Un segundo sistema para la obtención en forma de vapor de agua, el contenido en tritio ligado a la matriz compleja, es la denominada bomba calorimétrica de Parr, de la que en la figura 10 se muestra un ejemplo.

Como puede apreciarse en la figura, este dispositivo es un recipiente metálico cilíndrico en cuyo interior se deposita la muestra a calcinar y posteriormente se cierra de forma hermética. La calcinación se produce de forma muy rápida por la combinación en el interior del recipiente de elevadas diferencias de potencial y así mismo, elevadas y controladas presiones de oxígeno, del orden de 40 atmósferas. De nuevo los vapores producidos, una vez filtrados contienen el vapor de agua estructural de la muestra, que convenientemente condensado proporciona la muestra en la que medir su contenido en tritio ligado a la misma.



Figura 10.- Bomba calorimétrica de Parr para la obtención de tritio ligado en matrices complejas, orgánicas y/o minerales.

La elección de uno u otro dispositivo depende de muchos factores, entre otros, del contenido en materia orgánica que posee la muestra a calcinar. Así, a modo de ejemplo, está más recomendado el uso del horno antes descrito, ver figura 9, que este último dispositivo para suelos con muy bajo contenido en materia orgánica.

De nuevo, con la muestra acuosa obtenida por cualquiera de los anteriores procedimientos, se le somete en su caso al proceso de purificación y al de concentración electrolítica ya descritos con anterioridad, antes de proceder a su medida.

Conclusiones:

La principal conclusión es que el tritio se encuentra en la totalidad de compartimentos que podamos considerar en el ambiente, que su estudio es sumamente interesante, no sólo desde la óptica de la protección radiológica ambiental, sino también de cualquier aspecto ligado a la radioecología, por la información que sobre la dinámica del ecosistema puede obtenerse.

En cuanto a su recolección y preparación, debe señalarse que existen un buen número de técnicas, relativamente accesibles, pero que debe extremarse el cuidado en la posible contaminación y/o pérdida de la muestra que puede falsear significativamente los resultados.

Bibliografía

- [1] Tritium in the environment. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire. 2012
- [2] S.B. Kim, N. Baglan, P.A. Davis. Current understanding of organically bound tritium (OBT) in the Environment. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2013; 126: 83-91
- [3] S. Luque, I. Marugán, C. Rey, R. Salas, A. Sterling, L. M^a Ramos. Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental. Resultados 2011. Colección Informes Técnicos 35.2012. Consejo de Seguridad Nuclear.
- [4] M. Herranz, J.P. Bolivar, E. Liger, J. Payeras, J.L. Pinilla. Procedimiento de toma de muestras de vapor de agua para la determinación de tritio. Colección Documentos Técnicos 11.2009, Serie Vigilancia Radiológica Ambiental. Consejo de Seguridad Nuclear.
- [5] A. Baeza, E. García, J.M. Paniagua, A. Rodríguez. Study of the comparative dynamics of the incorporation of tissue free-water tritium (TFWT) in bulrushes (*Typha latifolia*) and carp (*Cyprinus carpio*) in the Almaraz nuclear power plant cooling reservoir. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2009; 100:209-214
- [6] Guidance of the measurement of tritium in environmental samples, Methods for the examination of waters and associated materials. Environmental Agency, 2005.

Sesión 2

Novedades en la Normativa sobre radiación natural.

Moderadora: Dña. Lucila Ramos.

P1 Contaminación de suelos. Dña. M^ª Teresa Sanz.

P2 Protección frente a la radiación procedente de los materiales de construcción.
Dña. Marta García-Talavera.

P3 Situación actual de los laboratorios de radiactividad frente a la Directiva
2013/51/EURATOM de aguas. Dña. Montse Llauradó.

P4 Nuevos requisitos sobre radiación natural en la Directiva 2013/59/EURATOM.
D. José Luis Martín Matarranz.

**SUELOS CONTAMINADOS RADIOLÓGICAMENTE.
PROYECTO DE REGULACIÓN**

María Teresa Sanz Alduán

Consejo de Seguridad Nuclear

Regulación actual

El Reglamento de Instalaciones Nucleares y Radiactivas (RINR) [1] establece, en su artículo 81, requisitos relativos a la contaminación radiológica de terrenos y recursos hidrológicos.

Los requisitos del artículo 81 son los siguientes:

- 1. Las Administraciones públicas o los titulares de las instalaciones o actividades, estén o no sometidas al régimen de autorizaciones previstas en este Reglamento, deberán poner en conocimiento del Consejo de Seguridad Nuclear todo suceso del que potencialmente se derive la contaminación radiológica de terrenos o recursos hidrológicos.*
- 2. Los planes de mitigación de efectos o descontaminación de los terrenos o recursos hidrológicos afectados que pudieran plantearse, cuya elaboración corresponderá a los titulares de los mismos, deberán someterse al dictamen favorable del Consejo de Seguridad Nuclear. Tras las acciones correctoras, el Consejo de Seguridad Nuclear procederá a inspeccionar y reevaluar las condiciones radiológicas del área, pudiendo emitir un dictamen a los efectos oportunos, en el que se determinará si proceden las limitaciones de uso correspondientes de aquellos terrenos o recursos afectados, dando traslado del mismo a la Comunidad Autónoma correspondiente.*
- 3. El Consejo de Seguridad Nuclear elaborará un inventario de los terrenos o recursos hidrológicos de los que tenga conocimiento que se hayan visto afectados por contaminación radiológica, informando de ello a las autoridades competentes a los efectos oportunos.*

Esta regulación deja aspectos sin definir como son: en relación con el artículo 81.1, el no indicar lo que tendría que hacer el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), en relación con el artículo 81.2, lo que tendrían que hacer las comunidades autónomas con la información aportada por el CSN, y, en relación con el artículo 81.3, quiénes son las autoridades competentes y cuáles los efectos oportunos.

Los dos primeros apartados establecen obligaciones que no son de ejecución inmediata, sino derivadas de solicitudes o información externa, pero el tercero exige directamente al CSN una actuación, que es la de elaborar un inventario de terrenos o recursos hidrológicos contaminados radiológicamente.

Cuando se inició en el CSN la elaboración del inventario se detectaron una serie de aspectos adicionales que era necesario resolver y que se exponen a continuación

Aspectos a resolver

La falta de criterios del RINR para la elaboración del inventario hacía necesario resolver previamente los siguientes aspectos:

1. Definición de lo que es un suelo contaminado, y establecimiento de niveles de referencia para determinar la situación de contaminación,
2. Indicación de cómo se declara un suelo como contaminado y definición de la autoridad responsable de esta declaración.
3. Establecimiento de requisitos de publicidad para la protección de terceros (publicidad registral).
4. Determinación del contenido que debería tener el inventario.
5. Establecimiento de responsabilidades en relación con los terrenos contaminados y su restauración.
6. Análisis de la necesidad de realizar una búsqueda de carácter histórico de terrenos sospechosos de estar contaminados radiológicamente.

Actuaciones

Para resolver los aspectos arriba citados se creó un grupo de trabajo con representantes del Ministerio de Industria, Energía y Turismo (MINETUR), de ENRESA y del CSN.

El grupo de trabajo ha elaborado un proyecto de real decreto que da respuesta a las carencias detectadas en el RINR y se ajusta a los requisitos establecidos legalmente para el caso de terrenos contaminados por causas no radiológicas, recogidos en el Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se aprueba la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.

El proyecto de real decreto propone la derogación del artículo 81 del RINR, ya que recoge todo lo establecido en él.

Adicionalmente, la introducción en el proyecto de algunas materias como la publicidad registral y el régimen sancionador, que necesitan un apoyo de rango legal, ha hecho necesario también elaborar una propuesta de modificación de la Ley 25/1964, de 29 de abril, sobre energía nuclear (LEN).

En paralelo con estas actividades se inició en el CSN la elaboración de una base de datos del inventario de suelos contaminados.

Propuesta de real decreto

El real decreto tiene su fundamento legal en la LEN y tiene como objetivo regular las actuaciones relativas a los terrenos en los que existan contaminantes radiactivos con el fin de que la exposición del público a las radiaciones ionizantes que tengan como origen estos terrenos, sea inferior a los niveles de referencia, mediante el establecimiento de restricciones

de uso, medidas de vigilancia o la realización de actuaciones de restauración en caso necesario.

El real decreto recoge lo siguiente:

- Relación de las actividades con radionucleidos potencialmente contaminantes del suelo.
- Solicitud de informes de situación sobre los suelos en los que se desarrollan estas actividades, distinguiendo las reguladas por el RINR de otras, y descripción del contenido que deben tener los informes.
- Requisitos para la declaración de un terreno como contaminado o como terreno con restricciones de uso indicando la autoridad competente para esta declaración.
- Niveles de referencia en términos de dosis para considerar un terreno como contaminado.
- Requisitos para la descontaminación y restauración de suelos, incluyendo los sujetos responsables de esta descontaminación y restauración. Declaración de que el suelo se ha descontaminado.
- Requisitos sobre la publicidad registral en relación con los terrenos contaminados o con restricciones de uso.
- Régimen sancionador de la LEN.

Como se ha indicado arriba, también deroga el artículo 81 del RINR y, adicionalmente, asigna el inventario al MINETUR.

Los niveles de referencia que establece el real decreto (en términos de dosis efectiva) son el objetivo final en caso de restauración del terreno y su superación obliga a declarar el terreno afectado como contaminado radiológicamente o con restricciones.

Para la selección de estos valores se ha tenido en cuenta la protección de la población frente a la exposición a la radiación, la necesidad de establecer límites razonables a los costes asociados y la existencia de niveles aplicados ya en España en casos específicos.

Estos niveles son diferentes en función del origen de la contaminación, de acuerdo con la práctica y recomendaciones internacionales.

Para las instalaciones nucleares los niveles son los establecidos en la instrucción de seguridad del CSN IS-13, de 21 de mayo, sobre criterios radiológicos para la liberación de emplazamientos de instalaciones nucleares (0,1 mSv/año).

Para el resto de instalaciones y situaciones se establece una banda de actuación delimitada por dos valores de dosis: 0,3 y 1 mSv/año.

Si la dosis efectiva debida a los materiales radiactivos presentes en el terreno está por debajo de 0,3 mSv/año se considera que el terreno es de uso libre.

Si está por encima de 1 mSv/año se considera necesario llevar a cabo tareas de restauración o establecimiento de restricciones de uso, en caso de estar justificadas.

Si está entre 0,3 y 1mSv/año se debe tomar una decisión basada en los principios de justificación y optimización de la protección radiológica y el MINETUR, previo informe del Consejo de Seguridad Nuclear, determinará el nivel aplicable a cada caso.

Propuesta de modificación de la Ley de Energía Nuclear

El MINETUR planteó dudas sobre el rango normativo aplicable a esta regulación de los suelos contaminados (ley o reglamento), ya que los suelos contaminados por otros agentes no radiológicos tienen una regulación básica de rango legal (Ley de residuos y suelos contaminados). Consideraba, además, que la propuesta de real decreto no estaba suficientemente soportada en la LEN, sobre todo lo relativo al régimen sancionador y la regulación registral.

Por este motivo se realizaron consultas jurídicas y finalmente se decidió elaborar una propuesta de modificación de la LEN que incorporase artículos sobre lo siguiente:

- Definición de terreno contaminado y terreno con restricciones de uso.
- Obligación de los titulares de actividades potencialmente contaminantes de hacer informes de situación.
- Obligación de los titulares de actividades potencialmente contaminantes de poner en conocimiento del MINETUR todo suceso del que se pueda derivar la contaminación radiológica de terrenos.
- Declaración de los terrenos como contaminados radiológicamente.
- Publicidad registral.
- Aplicación del régimen sancionador.

Conclusiones

En la actualidad el desarrollo normativo está prácticamente terminado. La propuesta de modificación de la LEN se ha informado favorablemente por el CSN y la propuesta de real decreto está terminada a falta de ajustes de carácter jurídico.

La base de datos del inventario sigue en situación de prueba y su finalización se llevará a cabo por el MINETUR.

Referencias

[1] Reglamento sobre Instalaciones Nucleares y Radiactivas, aprobado por Real Decreto 1836/1999, de 3 de diciembre, modificado por el Real Decreto 35/2008, de 18 de enero.

Protección frente a la radiación procedente de los materiales de construcción

Marta García-Talavera ⁽¹⁾

(1) *Consejo de Seguridad Nuclear*

1. Introducción

Una de las principales novedades de la nueva Directiva europea de normas básicas de seguridad en materia de protección radiológica (DBSS) [1] es que incorpora, en su Artículo 75, el control de la radiación gamma emitida por los productos de construcción. Por otro lado, el Comité Europeo de Normalización (CEN) tiene en marcha dos proyectos normativos, emprendidos por mandato de la Comisión Europea, que condicionarán, en la práctica, la implementación de este Artículo 75 de la Directiva. Desde abril de 2013, el CSN participa en los dos proyectos relacionados con la radiactividad de los productos de construcción que está elaborando el comité CEN/TC 351.

En España, pese a no existir legislación específica relativa a la radiactividad en los productos de construcción, el CSN subvencionó en los años 90 diversos estudios de la Universidad de Cantabria para caracterizar las concentraciones radiactivas de distintos productos de construcción españoles [2]. La principal conclusión de estos estudios fue que estos productos no constituían un riesgo significativo para la población.

Desde entonces otros autores han realizado estudios con conclusiones similares, ampliando la información sobre la radiactividad en los materiales comercializados en nuestro país, bien de procedencia estatal o extranjera [3-5]. En la actualidad el CSN subvenciona sendos proyectos de la Universidad de Las Palmas de Gran Canarias [6] y de la Universidad de Málaga [7] sobre este tema.

En determinadas circunstancias, no obstante, la exposición a la radiactividad procedente de los materiales de construcción puede ser muy elevada, como se detectó por ejemplo, en Suecia, debido a la incorporación de esquistos aluminosos en el hormigón o, en Polonia, por la adición, también en hormigones, de cenizas volantes con concentraciones muy altas de radionúclidos naturales. Varios países europeos, de hecho, como Finlandia, Austria o Polonia, habían

impuesto ya años atrás normas legales para restringir la radiactividad en los productos de construcción.



Figura 1. Cantera de granito en Quintana de la Serena (Badajoz)

Las disposiciones de la nueva DBSS Directiva surgen, por tanto, no solo persiguiendo un objetivo de protección radiológica sino también con un afán de armonización de las distintas legislaciones nacionales.

Este trabajo tiene por objeto sintetizar los nuevos requisitos relativos a los productos de construcción en la Directiva BSS y resumir el objeto y el alcance del Reglamento de los Productos de Construcción (al que se hace referencia explícita en el Preámbulo de la Directiva). Se describe además brevemente el papel del CEN en este ámbito.

2. Antecedentes

La primera recomendación europea que aparece con objeto de limitar la exposición del público a la radiación natural está contenida en la Directiva 89/106/CEE (DPC) de 21 de diciembre de 1988 relativa a las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los estados miembros sobre los productos de construcción. En su Anexo I (apartado 3) se indica, de manera imprecisa, que “las obras deberían proyectarse y construirse de forma que no supongan una amenaza para la higiene o para la salud de los ocupantes o vecinos, como consecuencia de una serie de circunstancias entre las que se considera la presencia de partículas o gases peligrosos en el aire y la emisión de radiaciones peligrosas”. Esta Directiva se transpuso a la legislación española mediante el Real Decreto 1630/1992.

En apoyo a la DPC, la Comisión Europea emitió en 1999 el documento *Radiation Protection 112* [8] con una serie de orientaciones concretas sobre el control de exposiciones a la radiactividad de los materiales de construcción.

En 2010, el grupo de expertos del Artículo 31 del Tratado EURATOM acordó que estas orientaciones debían incorporarse en esencia a la futura Directiva europea sobre protección radiológica, con el fin de alcanzar un enfoque más coherente para todas las fuentes de radiación natural. El grupo de expertos hizo, además, hincapié en que era posible redactar los requisitos relativos al control de los materiales de construcción de tal manera que no causasen ninguna traba para la libre circulación de materiales de construcción ni implicasen una carga excesiva para la industria de la construcción o para los organismos reguladores.

Finalmente, la nueva Directiva BSS, cuyo texto final fue aprobado en reunión del Grupo de Cuestiones Atómicas de 29 de mayo de 2013, incorpora un artículo específicamente dedicado al control de la radiación gamma emitida por los productos de construcción.

3. Los materiales de construcción en la nueva Directiva BSS

Los requisitos sobre el control de la radiación gamma que emiten los productos de construcción se recogen en el Artículo 75 de la Directiva. La emisión de radón no se considera explícitamente, aunque cada Estado miembro tiene la libertad de fijar las restricciones al respecto que considere necesarias en el marco de su plan de acción contra este gas (Artículo 103).

El Artículo 75, establece, en esencia, un nivel de referencia de 1 mSv (dosis anual) y da directrices de carácter genérico a los Estados miembros para la implantación en la práctica de este nivel.

En el Anexo VII [VIII] se hace referencia, como instrumento para facilitar el cumplimiento del Artículo 75, al índice de concentración de actividad de los materiales, que ya se introdujo en la publicación *Radiation Protection 112*. El consenso general, no obstante, es que el sistema de evaluación de dosis propuesto en el mencionado documento necesita revisarse y refinarse.

Cada Estado miembro deberá establecer cuáles son los materiales de construcción que deberían estar sujetos a control, si bien en el Anexo XI [XII] se propone un listado orientativo. No queda establecido ningún mecanismo de intercambio de información entre países sobre la lista de materiales que cada uno de ellos determine, aunque durante el proceso de elaboración de la Directiva, varias delegaciones expresaron su interés al respecto.

En el Preámbulo de la Directiva BSS se especifica, además, que los requisitos en ella establecidos deben entenderse sin perjuicio de la legislación comunitaria vigente sobre el mercado CE de los productos de construcción (Reglamento No. 305/2011) [9].

La aprobación de la Directiva tiene implicaciones directas en el mercado CE, puesto que el Reglamento No. 305/2011 establece que, cuando proceda, la declaración de prestaciones de un producto de construcción debe ir acompañada de información acerca de su contenido de sustancias o radiaciones peligrosas.

4. El Reglamento 305/2011 sobre productos de construcción

La aplicación del Reglamento UE No. 305 del Parlamento Europeo y del Consejo *por el que se establecen condiciones armonizadas para la comercialización de productos de construcción* [9] requiere que todo producto de construcción que vaya a ser comercializado en la Unión Europea y que se encuentre dentro del ámbito de aplicación del Reglamento lleve el marcado CE.

Este Reglamento sustituye a la Directiva de Productos de la Construcción a partir del 1 de julio de 2013, fecha en la que esta quedó derogada. El Reglamento es una disposición legal de rango superior al de la Directiva, por lo que no precisa de un proceso de transposición, y es de aplicación directa en todos los países de la Unión Europea.

El objeto del Reglamento es definir las condiciones para comercializar los productos de construcción. Establece reglas armonizadas sobre cómo expresar las prestaciones de estos productos en relación con sus características esenciales, y da las instrucciones sobre cómo fijar el marcado CE en esos productos.

La presencia del marcado CE en la etiqueta, embalaje o albarán del producto de construcción significa que el fabricante ha declarado una serie de prestaciones para su producto, que traslada al mercado mediante un documento denominado declaración de prestaciones, y que es su responsabilidad haber llevado a cabo las tareas que establece el Reglamento y la norma armonizada para cada producto.

Las características esenciales de los productos de construcción que tendrán que aparecer en la declaración de prestaciones se establecerán en especificaciones técnicas armonizadas. Estas especificaciones serán aquellas que permitan que el edificio o la obra civil donde estos productos vayan a ser utilizados cumplan con los requisitos básicos establecidos en el Reglamento en cuanto a:

- Resistencia mecánica y estabilidad.
- Seguridad en caso de incendio.
- Higiene, salud y medio ambiente a lo largo del ciclo de vida, incluyendo la seguridad de los trabajadores.
- Seguridad y accesibilidad de utilización.
- Protección contra el ruido.
- Ahorro energético y aislamiento térmico. Eficiencia energética del trabajo de construcción durante la construcción y el desmantelamiento.
- Utilización sostenible de los recursos naturales.

Las tareas que establece el Reglamento para que un fabricante pueda fijar el marcado CE en sus productos dependen de la incidencia que este pueda tener en el cumplimiento con los requisitos básicos de una edificación u obra civil. Para una buena parte de los productos incluidos en el ámbito del Reglamento, está previsto que esa declaración de prestaciones tenga que estar sustentada por las actividades llevadas a cabo por un Organismo Notificado.

Una vez se haya superado el proceso de evaluación o certificación correspondiente, los productos que ostenten el Marcado CE de la construcción pueden circular libremente en el mercado único europeo, siempre que las prestaciones declaradas se ajusten a las exigidas en las diferentes reglamentaciones nacionales.

5. El papel del CEN y de los organismos nacionales de normalización

El Comité Europeo de Normalización (CEN) desempeña un papel relevante en el marco del Reglamento sobre los Productos de Construcción. En particular, la Comisión Europea, para desarrollar una metodología europea que permitiera la evaluación armonizada de las sustancias peligrosas, propulsó la creación del Comité TC 351: *Productos de Construcción – Evaluación de la emisión de sustancias peligrosas*.

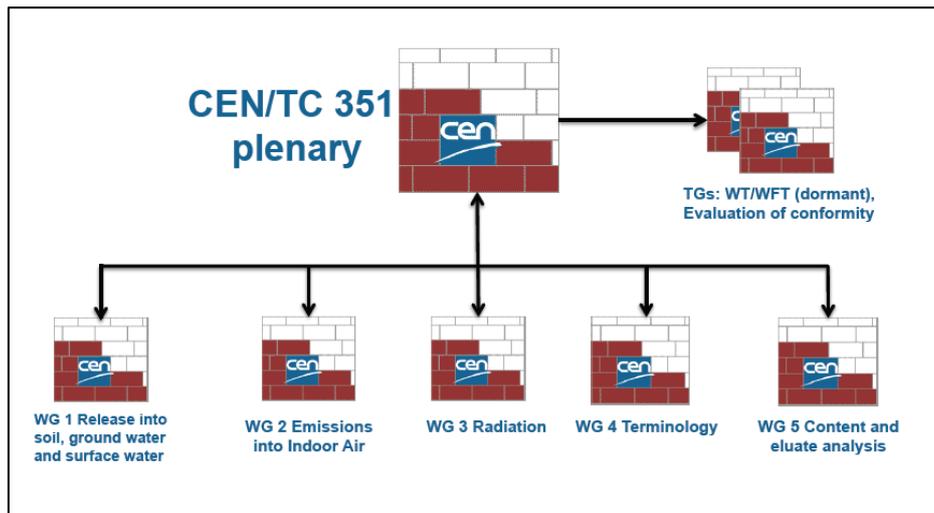


Figura 2: Estructura actual del CEN/TC 351

Dentro de este Comité, se constituyó en 2010 el WG 3 – Radiación de los *productos de construcción*, mediante una resolución del CEN/TC 351. Esto respondía al Mandato M/366 de la Comisión Europea, que en el marco de la Directiva 89/106/EEC, requería al CEN desarrollar normas armonizadas para determinar la radiactividad emitida por los productos de construcción.

En la actualidad, el WG 3 tiene en marcha los siguientes desarrollos normativos:

- *Assessment of release of dangerous substances — Determination of activity concentrations of radium-226, thorium-232 and potassium-40 in construction products using gamma-ray spectrometry (TG 31)*
- *Assessment of release of dangerous substances — Determination of dose assessment and classification for emitted gamma radiation (TG 32)*

Ambos desarrollos son piezas clave en la implementación en la práctica del nivel de referencia de 1 mSv establecido en la Directiva BSS para la dosis debida a los productos de construcción.

Más aún, cuando los organismos nacionales de normalización están obligados a trasponer las normas armonizadas europeas.

El CSN forma parte, desde abril de 2013, del CEN/TC 351 WG 3.

6. Conclusiones

Una de las principales novedades la nueva Directiva 2013/59 EURATOM es que incorpora, en su Artículo 75, la protección contra la radiación gamma emitida por los productos de construcción. Los nuevos requisitos establecidos en la Directiva deben entenderse sin perjuicio de la legislación comunitaria vigente sobre el mercado CE de los productos de construcción (Reglamento No. 305/2011). En virtud de este Reglamento la declaración de prestaciones de un producto de construcción, cuando proceda, deberá ir acompañada de información acerca de su contenido de sustancias o radiaciones peligrosas.

En relación con ello, el Comité Europeo de Normalización (CEN) tiene en marcha dos desarrollos normativos: la elaboración de una norma armonizada para determinar las actividades específicas de ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K en los productos de construcción, y la revisión del método de cálculo de dosis a partir de estas actividades. Desde abril de 2013, el CSN forma parte del comité CEN/TC 351 WG 3, que está a cargo de ambos desarrollos.

7. Referencias

- [1] Directiva 2013/59/EURATOM del Consejo de 5 de diciembre de 2013. Diario Oficial de la Unión Europea L 13/1, 17.1.2014.
- [2] CSN. Colección Informes Técnicos. INT-04.09
- [3] Radiological impact of cement, concrete and admixtures in Spain. S. Chinchón, B. Piedecausa, S. Hurtado, M.A. Sanjuán. Radiat. Measur. 46 (2011) 734-735.
- [4] A radiological study of some ornamental stones: the bluish granites from Extremadura (Spain). D. Pereira, L. Neves, A. Pereira, M. Peinado, J. A. Blanco, J. J. Tejado. Nat. Hazards Earth Syst. Sci. 12 (2012) 395–401.
- [5] Assessment of radiological hazard of commercial granites from Extremadura (Spain) J. Guillén, J.J. Tejado, A. Baeza, J.A. Corbacho, J.G. Muñoz. J. Environ. Rad. 132 (2014) 81-88.

[6] Estudio de las concentraciones de radón en viviendas, lugares de trabajo y materiales de construcción en las Islas Canarias Orientales. Universidad de Las Palmas de Gran Canarias. Plan I+D+I del CSN 2012-2015.

[7] Caracterización radiactiva de los materiales de construcción y evaluación de su actividad específica e impacto radiológico. Universidad de Málaga. Plan I+D+I del CSN 2012-2015.

[8] Radiation Protection 112. Radiological Protection Principles concerning the Natural Radioactivity of Building Materials. European Commission. 1999.

[9] Reglamento (UE) Nº 305/2011 del Parlamento y del Consejo de 9 de marzo de 2011. Diario Oficial de la Unión Europea L 88/5 4.4.201

RESUMEN DE LA PARTICIPACIÓN EN MESA REDONDA

Título	Situación actual de los laboratorios de radiactividad frente a la Directiva 2013/51/EURATOM de aguas.		
Autor (joven investigador)	Montserrat Llauradó		
Laboratorio/ Centro	Laboratori Radiologia Ambiental-Universitat de Barcelona		
Dirección			
Teléfono		E-mail	montse.llaurado@ub.edu

Resumen (máximo 200 palabras)

Uno de los objetivos de la ponencia es el de presentar la situación de los laboratorios españoles involucrados en la vigilancia radiológica ambiental frente a la Directiva 2013/51/Euratom. En ella se llevará a cabo una evaluación del número de laboratorios acreditados (UNE EN ISO/IEC 17025) para diferentes ensayos radiactivos en diferentes matrices y se hará especial hincapié en aquellos ensayos contemplados en la directiva para la matriz de aguas.

Se valorará la ampliación de alcance de acreditación de los laboratorios que no tienen el ensayo de Rn en su acreditación, se presentará la problemática y los posibles factores que afectan dicha determinación.

Finalmente, otro objetivo será la presentación de la posibilidad y necesidad de la elaboración de un documento consensuado, en el ámbito de estado miembro, que desarrolle el artículo correspondiente a radiactividad. Dicho documento debería dar unas directrices y actuaciones claras para los laboratorios involucrados en el control radiológico de las aguas, y con el cumplimiento de la directiva.

Palabras clave (maximo 5) : Directiva 2013/51/Euratom. Radiactividad en aguas. Control radiológico ambiental.

Salvar este fichero como:

PrimerApellido_SegundoApellido_Nombre_Resumen_MR.doc

y enviar antes del 15 de Abril de 2014 al Comité Organizador:

calidadhuelva2013@dfa.uhu.es

Nuevos requisitos sobre radiación natural en la directiva 2013/59/EURATOM.

Jose Luis Martín Matarranz

Consejo de Seguridad Nuclear

1.- Introducción.

La Directiva 96/29/ Euratom, [1] incluyó por primera vez en las normas básicas de protección radiológica, la protección a las fuentes naturales de radiación, incorporando sus recomendaciones en un título específico el Título VII *“Incremento significativo de la exposición debido a fuentes naturales de radiación”*. Estas recomendaciones estaban enfocadas principalmente hacia la protección de los trabajadores en diferentes actividades laborales, quedando excluida explícitamente, la fuente de radiación natural más significativa para los miembros de la población, como es la exposición al ^{222}Rn y sus descendientes en el interior de las viviendas y que se incluye ahora en esta nueva Directiva 2013/59/Euratom. [2]

Uno de los aspectos más relevantes de la nueva Directiva, ha sido la integración total de la protección a las fuentes naturales en los requisitos globales, del mismo modo que en el caso de la protección a las fuentes artificiales. A continuación se exponen las principales novedades en cuanto a los requerimientos sobre radiación natural, que los Estados miembros deben incluir en sus legislaciones.

La Directiva está basada en las nuevas recomendaciones de la Comisión Internacional de Protección Radiológica publicadas en el año 2007 (ICRP publicación 103)[3] y en la experiencia acumulada por la Comisión y los Estados miembros desde que se aprobaron en el año 1996 las anteriores normas básicas.

La revisión y publicación de la nueva Directiva, ha coincidido con la revisión y publicación de las nuevas normas básicas de la OIEA,[4] de acuerdo también con los principios de protección radiológica contenidos en la publicación 103 de la ICRP. La Comisión Europea informó al OIEA de su decisión de 6 de agosto de 2013 de copatrocinar dicho documento en nombre de la Comunidad Europea de la Energía Atómica

2.- Estructura de la Directiva.

La Directiva 2013/59/Euratom fue aprobada el 5 de diciembre de 2013 y publicada el 17 de enero de 2014 y consta de 10 capítulos, 19 anexos y 54 consideraciones iniciales, que en bastantes casos dan información adicional sobre el contenido de los diferentes artículos.

En la Tabla 1 se presentan los anexos relativos a las fuentes naturales de radiación. Estos anexos complementan en algunos de ellos, a las recomendaciones recogidas en los distintos artículos de la Directiva.

Tabla1
Anexos relativos a la protección a las fuentes naturales de radiación

Anexo VI	Lista de sectores industriales que conllevan material radiactivo natural a que se refiere el artículo 23.
Anexo VII	Criterios de exención desclasificación a que se refieren los artículos 24,26 y 30.
Anexo VIII	Definición y uso del índice de concentración de actividad para la radiación gamma emitida por los materiales de construcción a que se refiere el artículo 75.
Anexo XIII	Lista indicativa de tipos de materiales de construcción a tener en cuenta en relación con la radiación gamma emitida a que se refiere el artículo 75.
Anexo XVII	Lista indicativa de situaciones de exposición existentes a que se refiere el artículo 100.
Anexo XVIII	Aspectos a considerar para la preparación del plan de acción nacional destinado a hacer frente a los riesgos a largo plazo derivados de las exposiciones al radón que se refieren los artículos 54,74 y 103.

3.- Objeto y ámbito de aplicación.

El objeto y ámbito de aplicación, es el contenido del **capítulo I** y se indica que la Directiva establece normas básicas de seguridad uniformes y aplicables a la protección de la salud de las personas sometidas a exposición ocupacional, médica y como individuos de la población.

Otro aspecto innovador, es que las situaciones de exposición se clasifican en tres tipos, según lo indicado en la publicación nº 103 de la ICRP, exposición existente, planificada o de emergencia. A estas situaciones les sería aplicable la Directiva en el caso de existir un riesgo de exposición a las radiaciones ionizantes que no pudiera considerarse despreciable desde el punto de vista de la protección radiológica.

En el caso de actividades humanas que impliquen la exposición a las fuentes naturales de radiación se señalan específicamente las siguientes.

- La exposición a la radiación cósmica de los miembros de las tripulaciones de aeronaves y vehículos espaciales.
- La exposición durante el procesamiento de materiales con radionucleidos naturales.
- La exposición de trabajadores o miembros de la población, al radón en recintos cerrados, a la radiación gamma procedente de los materiales de construcción y los casos de exposición duradera como consecuencia de los efectos residuales de una actividad humana pasada.

4.- Justificación y control reglamentario de las prácticas.

La justificación y el control reglamentario de las prácticas es el título del **capítulo V** de la Directiva y en el se consideran las prácticas que conllevan materiales de origen natural.

En una de las consideraciones iniciales expuestas en la directiva se indica que: *“En particular las industrias que procesan materiales que contienen radionucleidos naturales deben gestionarse dentro del mismo marco reglamentario que otras prácticas”*.

En el **artículo 23** *“Determinación de prácticas que conllevan material radiactivo natural”*, se insta a los Estados miembros a la identificación, por medios adecuados, de la clase o tipo de práctica que pueda dar lugar a una exposición de los trabajadores o de miembros de la población que no sea despreciable desde el punto de vista de la protección radiológica. En el **anexo VI** de la directiva se presenta una serie de sectores industriales a tener en cuenta en la identificación. Estos dieciséis tipos de industrias elegidas, establecen una armonización en el marco regulador de las industrias NORM en las normas básicas, pudiendo los Estados miembros incluir industrias adicionales que consideren deban ser estudiadas. En la Tabla 2 se exponen los dieciséis sectores industriales.

En el **artículo 24** se establece el enfoque gradual del control reglamentario, mediante notificación, inspecciones y autorización, adecuadas a la magnitud y probabilidad de las exposiciones resultantes de las prácticas.

Tabla2
Lista de sectores industriales que conllevan material radiactivo natural
a que se refiere el artículo 23

Extracción de tierras raras a partir de monacita.	Producción de fertilizantes fosfatados.
Producción de compuestos de torio y fabricación de productos que contienen torio.	Producción de cemento, mantenimiento de hornos de Clinker.
Procesamiento de mineral de niobio/tantalio.	Plantas térmicas de carbón, mantenimiento de calderas.
Producción de gas y petróleo.	Producción de ácido fosfórico.
Producción de energía geotérmica.	Producción primaria de hierro.
Producción de pigmentos de TiO ₂ .	Fundiciones de estaño, plomo y cobre.
Producción térmica de fósforo.	Instalaciones de filtración de agua subterránea.
Industria del circón y circonio.	Extracción de minerales distintos de los de uranio.

Los procesos industriales indicados deberán notificarse antes de que se inicie la práctica o una vez iniciada, lo antes posible desde que sea aplicable el requisito. La notificación deberá incluir información sobre los materiales procesados, los puntos principales del proceso, los productos, subproductos y los residuos así como la información de las concentraciones isotópicas existentes en cada uno de los materiales indicados .

La práctica podrá estar exenta de acuerdo con lo indicado en el **anexo VII "Criterios de exención y desclasificación a que se refieren los artículo 24, 26 y 30."**, que para el caso de los materiales naturales se establecen los valores de exención/desclasificación que se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3
Radionucleidos naturales
Valores de exención o desclasificación para radionucleidos naturales en materiales sólidos
en equilibrio secular con sus descendientes.

Radionucleidos naturales de la serie del ²³⁸ U.	1 kBq kg ⁻¹
Radionucleidos naturales de la serie del ²³² Th.	1 kBq kg ⁻¹
⁴⁰ K	10 kBq.kg ⁻¹

Las prácticas notificadas podrán estar sujetas a control reglamentario mediante registro o licencia.

Según el contenido del **artículo 25 "notificación"**, se deberá exigir notificación para:

- Todas las prácticas justificadas , incluidas las identificadas de acuerdo con el artículo 23.
- Los lugares de trabajo con exposición al ^{222}Rn especificados en el artículo 54 y las situaciones de exposición existentes gestionadas como planificadas, según se indica en el artículo 100.
- Las prácticas que aunque cumplieran los criterios de exención del artículo 26, pudieran dar lugar a la presencia de isótopos naturales en el agua de un suministro de agua potable o afectar a cualquier otra vía de exposición de manera significativa.

5.- Exposición ocupacional.

La protección radiológica de los trabajadores se regula en el **Capítulo VI “Exposiciones ocupacionales”** indicándose en su **artículo 35** que a efectos de protección radiológica se tomen medidas en todos los lugares de trabajo en los que los trabajadores puedan recibir dosis efectivas superiores a 1mSv/año o una dosis equivalente de 15 mSv/año en el cristalino o de 50 mSv/año en la piel y las extremidades. Dichas medidas se adecuarán a la naturaleza de las instalaciones y de las fuentes ,así como a la naturaleza y magnitud de los riesgos.

En el caso de lugares de trabajo con exposición al ^{222}Rn donde los trabajadores puedan recibir dosis superiores a 6 mSv/a o el valor correspondiente de exposición al radón integrado en el tiempo, se gestionará como una exposición planificada y se determinarán los requisitos de protección radiológica contenidos en dicho capítulo, que sean aplicables. Cuando la dosis sea inferior a 6mSv/a o al valor correspondiente de exposición integrada en el tiempo, se exigirá que se revise periódicamente el mantenimiento de dicha situación.

Con respecto a la exposición de las tripulaciones de aeronaves a la radiación cósmica, se distinguen también dos casos cuando la dosis efectiva anual que reciba la tripulación sea superior a 6mSv/año y cuando dicha dosis sea superior a 1mSv/año e inferior a 6 mSv/año.

En el primer caso le serán de aplicación los requisitos pertinentes establecidos en el capítulo, dando cabida a los aspectos específicos de dicha situación y en el segundo caso se indica que la autoridad competente deberá requerir a la empresa que tome medidas adecuadas como:

- La evaluación de la exposición de la tripulación afectada.

- La consideración de las dosis recibidas con anterioridad, a la hora de organizar los planes de trabajo a fin de reducir las dosis a los miembros mas expuestos de la tripulación.
- Informar a los trabajadores sobre los riesgos para la salud que entraña su trabajo y de las dosis recibidas.
- Aplicar el artículo 10 apartado 1 a las mujeres embarazadas pertenecientes a la tripulación aérea.

En el **artículo 54** *“Radón en los lugares de trabajo”* adicionalmente de indicar en qué lugares de trabajo deben realizarse las medidas de las concentraciones de dicho isótopo y las actuaciones a seguir, en el caso que en lugares con valores elevados las medidas de remedio no surtan efecto y superen el nivel de referencia, aspecto que requeriría que la situación fuera notificada se exige que los Estados miembros establezcan niveles nacionales de referencia y textualmente se señala lo siguiente *“El nivel de referencia para el promedio anual de concentración de actividad en el aire no superará los 300 Bq/m³, a menos que esté justificado por circunstancias existentes a nivel nacional”*

5.- Exposición de la población.

El **capítulo VIII**, está dedicado a la protección radiológica de los miembros del público, y en relación con las fuentes de radiación de origen natural se consideran dos fuentes principales, la exposición al ²²²Rn en recintos cerrados ,artículo 74, y la exposición a la radiación gamma, proveniente de los materiales de construcción, artículo 75.

En la exposición al radón en interiores, se explica en la consideración nº 22 de la Directiva, que el nuevo concepto de las situaciones de exposición, permite incorporar las disposiciones de la Recomendación 90/143/Euratom de la Comisión[5] a los requisitos vinculantes de la normas básicas de seguridad , al tiempo que permite suficiente flexibilidad en su aplicación. Así mismo destaca que los resultados de los estudios epidemiológicos recientes demuestran la existencia de un mayor riesgo estadísticamente significativo de padecer cáncer de pulmón derivado de la exposición prolongada al ²²²Rn en recintos cerrados a niveles del orden de 100 Bq/m³. Este aspecto está contenido en el documento publicado por la OMS en el año 2009 *“WHO Handbook on indoor radon”* [6]

Se expone en el **artículo 74**, que los Estados miembros deben establecer niveles nacionales de referencia y que no superarán en promedio anual los 300 Bq/m³. Deberán fomentar la medida de las concentraciones de radón con objeto de la identificación de viviendas que sobrepasen el nivel de referencia nacional y deberán fomentar también *“ cuando proceda, la adopción de medidas para reducir la concentración de radón en dichas viviendas por medios técnicos o de otro tipo”*

En el punto 3 del artículo 74, se exige a los Estados miembros que se facilite información a nivel local y nacional sobre, la exposición al radón en recintos cerrados, sobre la importancia de efectuar medidas y sobre los medios disponibles para reducir las concentraciones.

El **artículo 75** *“Radiación gamma procedente de los materiales de construcción”*, consta de tres apartados. En el primer apartado se señala un nivel de referencia de 1mSv/a que se aplicará a la exposición externa a la radiación gamma en recintos cerrados como consecuencia de la utilización de dichos materiales.

El segundo apartado está dedicado a una serie de materiales de construcción considerados de interés, desde el punto de vista de la protección radiológica en relación con la radiación gamma, cuya lista indicativa se encuentra en el **anexo XIII**. Esta lista indicativa se presenta en la Tabla nº 4.

Antes que estos materiales se comercialicen deberán determinarse las concentraciones de actividad de los radionucleidos especificados en el **anexo VIII**, y que se facilite a la autoridad competente, si esta lo solicita información sobre los resultados de las medidas y el correspondiente índice de concentración de actividad y sobre otros factores pertinentes de acuerdo con dicho anexo.

En el anexo VIII *“Definición y uso del índice de concentración de actividad para la radiación gamma emitida por los materiales de construcción a que se refiere el artículo 75”* se expone que en relación con los tipos de materiales de construcción, se determinarán las concentraciones de actividad de los radionucleidos principales ²²⁶Ra, ²³²Th (o su producto de desintegración ²²⁸Ra) y ⁴⁰K, estando el índice de actividad definido por la siguiente fórmula

$$I = C^{226}\text{Ra}/300 \text{ Bq/kg} + C^{232}\text{Th}/200 \text{ Bq/kg} + C^{40}\text{K}/3000 \text{ Bq/kg}.$$

Donde $C^{226}\text{Ra}$, $C^{232}\text{Th}$, $C^{40}\text{K}$ son las concentraciones de actividad en Bq/kg de los correspondientes radionucleidos en el material de construcción.

Tabla 4
Lista indicativa de tipos de materiales de construcción a tener en cuenta en relación con la radiación gamma emitida a que se refiere el artículo 75. (Anexo XIII)

Materiales naturales	Materiales que incorporan residuos NORM
Exquisto aluminoso	Cenizas volantes
Materiales o aditivos de origen ígneo natural, tales como: <ul style="list-style-type: none"> • Granitoides (granito, sienita y ortogneis). • Pórfidos. • Toba. • Puzzolana (ceniza puzolánica) • Lava. 	Fosfoyesos
	Escoria de fósforo
	Escorias de estaño y cobre
	Lodo rojo (residuo de la producción de aluminio)
	Residuos de producción de acero.

6.- Responsabilidades generales de los Estados miembros y de las autoridades competentes y otros requisitos de control reglamentario.

Los aspectos de protección radiológica a la radiación natural de este **capítulo IX** están contenidos en la Sección 6 "*Situaciones de exposición existentes*".

El **artículo 100** requiere que los Estados miembros garanticen, que en el caso de situaciones de este tipo que no puedan desestimarse desde el punto de vista de la protección radiológica, se adoptan medidas para determinar las posibles exposiciones ocupacionales y de los miembros de la población. Adicionalmente en el **anexo XVII** se presentan una serie de tipos de situaciones de exposición de este tipo.

Las situaciones de exposición existente en las que podría presentarse exposición a la radiación natural, se exponen en la Tabla nº 5.

Adicionalmente en este artículo se indica que los Estados miembros deberán estimar si una situación identificada de exposición existente, justifica la consideración o no de medidas de protección radiológica. Aquellas que sean motivo de preocupación y a las que pueda asignarse responsabilidad legal, pasarían a recibir la denominación de situaciones de exposición

planificada, estando sujetas a los requisitos pertinentes de dichas situaciones, debiéndose notificar tal y como se especifica en el artículo 25 apartado 2.

Tabla nº 5
Lista indicativa de tipos de situaciones de exposición existente a la radiación natural

a) Exposición debida a contaminación de zonas por material radiactivo procedentes de:	
<ul style="list-style-type: none"> • Actividades pasadas que nunca estuvieron sujetas a control reglamentario o no estuvieron reguladas de acuerdo con los requisitos establecidos en esta Directiva • Actividades pasadas de las que la empresa ya no es legalmente responsable. 	
b) Exposición a fuentes de radiación naturales , incluidas:	
<ul style="list-style-type: none"> • Exposición en recintos cerrados al radón y al torón, como por ejemplo en lugares de trabajo, viviendas y otros edificios. • Exposición externa en recintos cerrados a la radiación procedente de los materiales de construcción. 	
c) Exposición a materias primas , excluidos los alimentos, piensos y el agua potable que incorporen:	
<ul style="list-style-type: none"> • Radionucleidos procedentes de zonas contaminadas especificadas en a) • Radionucleidos naturales. 	

El **artículo 103** exige que los Estados miembros establezcan un plan de acción a nivel nacional para hacer frente a los riesgos a largo plazo debidos a las exposiciones al radón en viviendas, edificios de acceso público y lugares de trabajo, teniendo en cuenta las cuestiones expuestas en el anexo XVIII. Este plan nacional deberá de actualizarse de forma periódica.

En la Tabla nº6 se presentan resumidos y adaptados la lista de los 14 aspectos que deben considerar los Estados miembros en la preparación del plan de acción nacional.

Tabla nº6
Lista de aspectos que deberán considerarse para la preparación del plan de acción nacional destinado a hacer frente a los riesgos a largo plazo derivados de las exposiciones al radón a que se refieren los artículos 54,74 y 103(Anexo XVIII).

Estrategia para la realización de medidas en recintos o de radón en el terreno o de otros parámetros, permeabilidad, contenido de ²²⁶ Ra, etc.	Criterios para la delimitación de zonas o para la definición de parámetros indicadores de exposiciones potencialmente elevados.
Identificación de los tipos de lugares de trabajo y edificios de acceso público en los que sea necesario realizar medidas.	Base para el establecimiento de los niveles de referencia para viviendas y lugares de trabajo tanto existentes como de nueva construcción

Estrategia para reducir la exposición al radón en viviendas y establecer prioridades.	Estrategias que faciliten la ejecución de medidas correctoras con posterioridad a la construcción.
Estrategias para prevenir la entrada de ²²² Rn en edificios nuevos incluida la identificación de materiales de construcción con exhalación significativa.	Orientación sobre métodos de medida y de prevención y reducción de la presencia de ²²² Rn. Consideración de la autorización de los servicios que realicen medidas y rehabilitación
Estrategia de comunicación para informar al público y a los responsables de la toma de decisiones, a los titulares y a los trabajadores sobre los riesgos.	Asignación de responsabilidades (gubernamentales y no gubernamentales) mecanismos de coordinación y recursos disponibles para poner en práctica el plan de acción.
Si procede prestación de apoyo financiero, para realizar medidas y para la aplicación de medidas correctoras. Viviendas con valores muy elevados	Objetivos a largo plazo para reducir el riesgo de cáncer de pulmón atribuible al radón (fumadores y no fumadores)
Cuando proceda, consideración conjunta con otros programas /ahorro energético y calidad de aire en recintos cerrados)	Programación de las revisiones del plan de acción.

En este artículo también se requiere de forma explícita que los Estados miembros adopten las medidas adecuadas para impedir que el radón entre en los edificios de nueva construcción. Para lograr este propósito se indica que se podrán incluir requisitos específicos en los códigos de edificación.

Otro requerimiento es que los Estados miembros identifiquen en el país aquellas zonas donde se espere que los edificios existentes, en un número significativo, tengan concentraciones medias anuales superiores al nivel de referencia nacional.

7.- Referencias.

[1] Council directive 96/29/Euratom of 13 May 1996, laying down basic safety standards for the protection of health of workers and the general public against danger arising from ionizing radiation .Off. J. Eur Commun. No. L159 (1996).

[2] Directiva 2013/59/EURATOM del Consejo de 5 de diciembre de 2013 por la que se establecen normas de seguridad básicas para la protección contra los peligros derivados de la exposición a radiaciones ionizantes y se derogan las Directivas 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom y 2003/122/Euratom. Off.J. Eur Commun No 13/1 (2014).

[3]International Commission on Radiological Protection . The 2007 recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 103. Ann. ICRP 37(2-4),1-332(2007).

[4]IAEA.Radiation Protection and Safety of Radiation Sources: International Basic Safety Standards. General Safety Requirements Part 3. No GSR Part 3. International Atomic Energy Agency. Vienna 2014.

[5]Recomendación 90/143/Euratom de la Comisión, de 21 de febrero de 1990, relativa a la protección de la población contra los peligros de una exposición al radón en el interior de edificios (DO L 80 de 27.3.1990, p. 26)

[6] WHO Handbook on indoor radón. A public health perspective. H.Zeeb, F. Rivera (editores). World Health Organization . Geneva.2009.

Sesión 3

Acreditación de laboratorios de radiactividad.

Moderador: D. Fernando Legarda.

P1 Acreditación en la toma de muestras. Dña. Josefina Ortiz.

P2 Micro-acreditaciones. D. Óscar Recuero.

P3 Flexibilidad en procedimientos acreditados.
Dña. María Antonia Simón.

INCORPORACION DE LA TOMA DE MUESTRA EN LOS ALCANCES DE ACREDITACION DE LABORATORIOS DE ENSAYO.

Josefina Ortiz Moragón⁽¹⁾, Luisa Ballesteros Pascual⁽¹⁾, Sebastian Martorell Alsina⁽¹⁾

(1) Laboratorio Radiactividad Ambiental. Universitat Politècnica de València

1. INTRODUCCION

La toma de muestras es el proceso de obtención de la muestra a ensayar. Incluye tanto la descripción detallada de la toma como la conservación hasta su llegada al laboratorio. El objetivo de ambas etapas es asegurar que la muestra analizada tiene la composición y propiedades de la muestra tomada. Es pues una parte importante del proceso analítico para asegurar la validez del resultado obtenido.

La mayor parte de los laboratorios de ensayo acreditados para el análisis de parámetros radiológicos no están acreditados para la toma de muestras. En este caso, el laboratorio asegura la validez del resultado obtenido, especificando claramente que éste se corresponde solo con la muestra ensayada, dejando fuera del marco de la acreditación la idoneidad de la toma y del transporte de la misma hasta el Laboratorio. En muchas ocasiones, estos son realizados por el cliente. En otras, son realizadas por el propio laboratorio siguiendo procedimientos que forman parte de recomendaciones o guías nacionales e internacionales.

En esta presentación y tomando como base la norma UNE/ISO 17025 relativa a los “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración”, así como el documento de ENAC (NT-48) sobre la “Acreditación del muestreo y toma de muestras”, se discuten los requisitos necesarios para incluir la toma de muestras como parte del proceso analítico acreditado, así como la conveniencia de que ésta se lleve a cabo.

Para ello se va a realizar una revisión de la normativa nacional e internacional en relación a la toma de muestras medioambientales.

Por otra parte, una adecuada toma de muestra, así como la correspondiente conservación hasta la llegada al laboratorio, que va a ser el objetivo principal de este trabajo, no garantiza “per se” la representatividad de la muestra tomada, siendo necesario disponer de un plan de

muestreo que puede necesitar de herramientas estadísticas que aseguren su validez. No obstante y de forma más general, se realizará un breve repaso de lo más significativo a la hora de diseñar un plan o programa de muestreo.

2. ETAPAS DEL PROCESO ANALITICO

En la figura 1, se muestran las distintas etapas del proceso analítico.

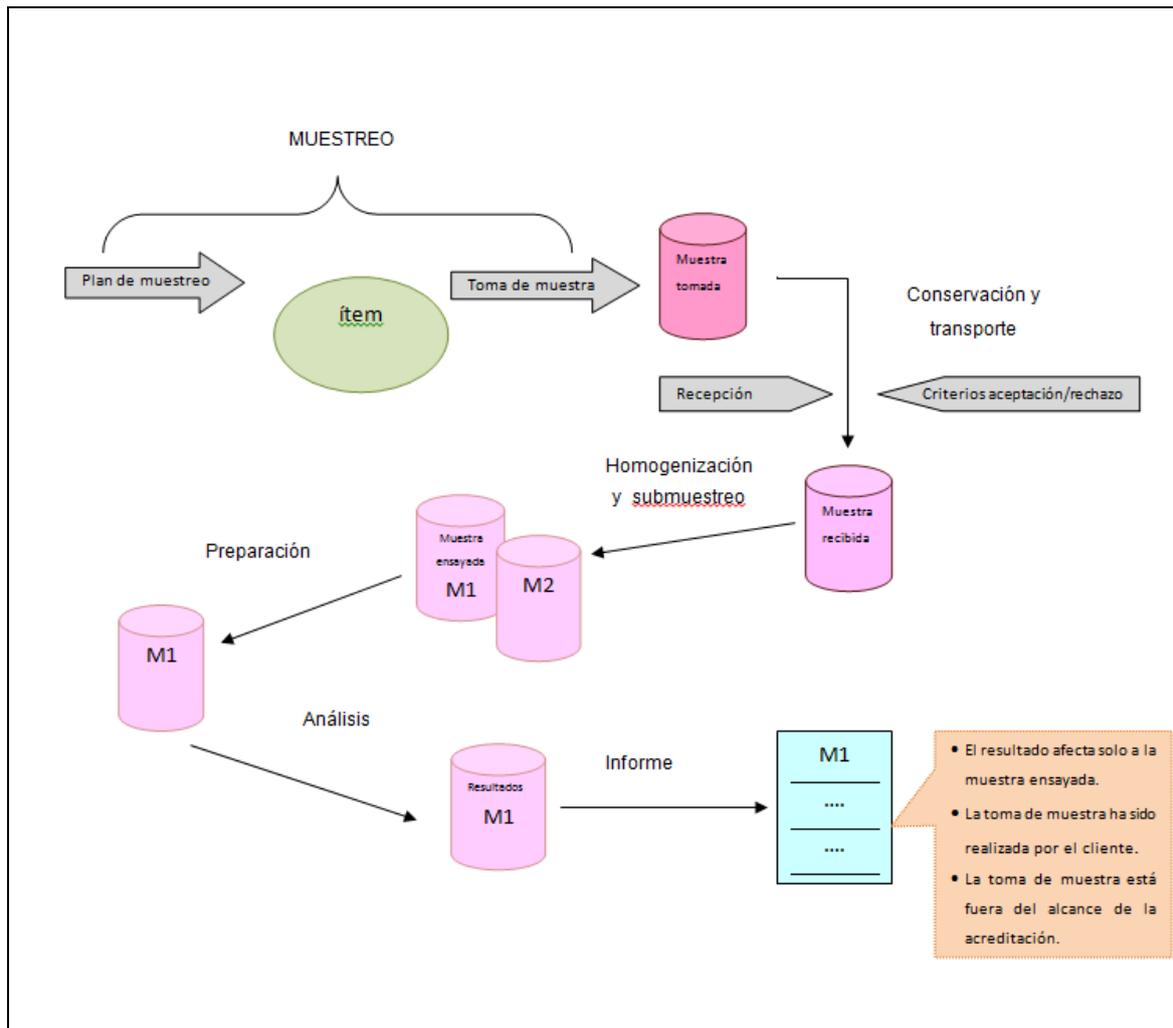


Figura 1. Etapas del proceso analítico

De acuerdo a dicha figura se pueden distinguir las siguientes etapas:

Etapa 1: Muestreo

Se define el muestreo como el proceso de obtención de la muestra a ensayar que permite garantizar su representatividad con respecto al ítem muestreado.

En el muestreo se distinguen las siguientes partes:

- Establecimiento de un programa de muestreo
- Elaboración de procedimientos de toma de muestras
- Elaboración de procedimientos de conservación de las muestras y su transporte al laboratorio

Etapa 2. Recepción

El laboratorio que debe realizar los ensayos sobre la muestra tomada, establecerá unos criterios de aceptación y rechazo en la recepción de la muestra, en función del ensayo a determinar. Así si sobre la muestra tiene que hacerse un ensayo de radionúclidos de periodo corto, puede no aceptarse si la diferencia entre la toma y la recepción es superior a 3 veces su periodo de semidesintegración. Si al final el laboratorio aceptará la muestra en estas condiciones por algún tipo de requisito, el responsable técnico deberá hacerlo constar en el resultado del análisis.

Etapa 3. Homogeneización y submuestreo

En general, no toda la muestra recogida se utiliza para realizar el ensayo. De acuerdo a los criterios de calidad es conveniente guardar una parte de la misma adecuadamente conservada por si fuera necesario repetir el ensayo. Por otra parte sobre una misma muestra puede ser necesario realizar más de un ensayo, lo que necesariamente conlleva una homogeneización de la misma y la toma de una alícuota para realizar cada uno de los ensayos. Esta alícuota, de acuerdo con la figura 1, sería la muestra ensayada, y es la que se va a analizar de acuerdo a un determinado procedimiento acreditado o no.

Etapa 4. Análisis

En esta etapa se realiza el ensayo propiamente dicho. Suele estar bien documentada. El procedimiento tiene todas las partes del ensayo detalladas, de forma que al final de la misma se tienen unos resultados con un determinado valor y su incertidumbre.

Etapa 5. Informe

Esta etapa tiene como objetivo la realización del informe de ensayo que se ha realizado en la etapa anterior. Debe tener un contenido mínimo de acuerdo a la norma UNE-EN-ISO 17025, y en general deberá informar de todo aquello relevante para el ensayo. Si el procedimiento de ensayo está acreditado y la toma no lo está, el organismo de acreditación obliga a informar

sobre este hecho, señalando en el informe que o bien “La toma de muestra ha sido realizada por el cliente” o si ha sido tomada por el laboratorio “La toma de muestra está fuera del alcance de acreditación”

3. PROGRAMA O PLAN DE MUESTREO

En un programa de muestreo se pueden considerar las siguientes fases.

- Establecer los objetivos del programa

Lo primero que debe tenerse en cuenta antes de realizar un muestreo es entender el propósito para el que se realiza y el compartimento ambiental que se quiere caracterizar a través de las muestras. Los objetivos del estudio ayudan a determinar la selección del punto de muestreo, frecuencias, duración del muestreo, métodos de muestreo, análisis necesarios y tratamiento y manejo de las muestras. En estudios de radiactividad ambiental, se suelen plantear dos objetivos, o bien caracterizar radiológicamente una zona, es decir conocer el fondo radiactivo, o realizar el control de contaminantes radiactivos en el medio ambiente.

- Obtener información adicional.

Antes de iniciar el estudio es fundamental recopilar la información existente de estudios previos sobre la calidad medioambiental de las matrices ambientales que se vayan a muestrear. Este conocimiento permite conocer si las condiciones locales pueden influir o condicionar la presencia de contaminantes

- Definir el grado de precisión requerido

El grado de precisión determinará el número mínimo de muestras y permitirá afinar las técnicas de muestreo. Por ejemplo, si se requieren muestras simples, compuestas, en continuo o integradas.

3.1. Selección del punto de muestreo

Una parte importante para el establecimiento del programa de muestreo es delimitar claramente el área de estudio, definida como la región geográfica donde se va a llevar a cabo el programa de muestreo. En este punto es importante considerar las características físicas del área tales como tamaño y relieve, uso de la tierra, tributarios, características de escurrimiento superficial de laderas, geología, condiciones hidráulicas, clima, etc. Si el área es extensa o muy

heterogénea es conveniente dividirla en zonas de muestreo, que serán espacios geográficos que presentan un conjunto de factores ambientales, orográficos y de uso de terreno homogéneo.

Así, el punto de muestreo se define como el lugar elegido de una determinada zona para realizar la toma de muestras. La determinación de la latitud y longitud es útil para identificar la ubicación del punto de muestreo, utilizando para esto mapas o también técnicas de posicionamiento global (GPS). Se pueden muestrear 1 o más puntos por zona.

En la tabla 1 se muestra para cada tipo de matriz ambiental las características que debe cumplir el punto de muestreo elegido.

Tabla 1. Características del punto de muestreo

MATRIZ	Características del punto
Suelo	Despejado, poco inclinado, bien drenado, sin alteraciones humanas ni animales, no pedregoso, sin vegetación
Aerosoles en filtros y radioyodos	Alejado de obstáculos varios metros
Sedimentos	Cubiertos por agua la mayor parte del tiempo, lejos de turbulencias, meandros, corrientes principales, con sedimentación máxima
Deposición total	Alejado de obstáculos varios metros
Agua	Buena mezcla
Muestras orgánicas	Impacto ambiental: producidos en la zona Caracterización radiológica (zonas no contaminadas): cooperativas agrícolas o centros de distribución.

3.2. Tipos de muestreo

La distribución de los puntos de muestreo o el diseño del muestreo puede realizarse de acuerdo a los siguientes tipos de muestreo.

- Muestreo probabilístico o aleatorio: podemos distinguir entre aleatorio simple, sistemático y estratificado.
- Muestreo no probabilístico: muestreo dirigido o de autoridad

En el muestreo aleatorio simple, las muestras son tomadas al azar sin considerar criterios temporales ni tampoco de localización o espaciales.

El muestreo sistemático es utilizado generalmente para garantizar una completa cobertura de un área o de un determinado periodo de tiempo. En este tipo de muestreo se elige un punto al azar y se continúa con muestreos en sub-áreas contiguas definidas en base a un patrón de muestreo a intervalos fijos (espaciales o temporales). Este muestreo es preferible al aleatorio simple cuando se requiere detectar tendencias de largo plazo.

El muestreo estratificado se utiliza en zonas heterogéneas. Para ello se divide la zona en “estratos” y dentro de cada una de ellas se utiliza el muestreo sistemático o al azar.

En la figura 2 se muestran algunos ejemplos de tipos de muestreo aleatorio. Un caso particular de muestreo aleatorio sistemático lo constituye el muestreo circular, cuando por ejemplo se quiere evaluar el impacto ambiental de una fuente estacionaria.

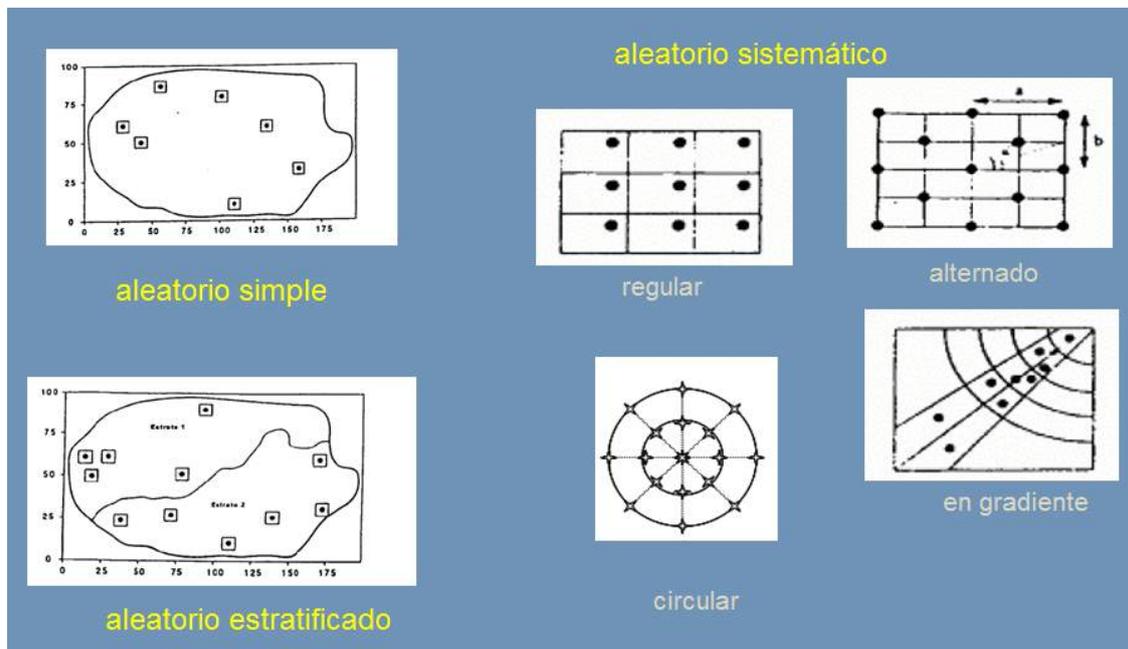


Figura 2. Tipos de muestreo aleatorio

En relación al muestreo dirigido, éste se basa en la experiencia y juicio de los profesionales encargados del estudio y normalmente requiere de la existencia de algún estudio previo.

3.3. Tipo de muestras

En general las muestras pueden ser simples o compuestas. Una muestra simple contiene información sobre la característica a ensayar en un punto y momento en particular. La muestra

compuesta se obtiene mezclando una serie de sub-muestras tomadas en distintos momentos. También y en el caso de las muestras de agua se puede hablar de muestras en continuo.

3.4. Frecuencia de muestreo

La frecuencia en el muestreo, al igual que las variables anteriores va a depender de los objetivos que con el estudio se pretende alcanzar. De forma general está va a variar con la naturaleza del compartimento ambiental. Cada uno de ellos tiene una tasa característica de transferencia del contenido radiactivo, una transferencia rápida, como en el caso del aire o de una masa de agua, es decir de vías de contaminación transitorias, implicará una mayor frecuencia de muestreo. Como norma general a mayor variabilidad temporal del tipo de muestra, será necesario realizar un muestreo más frecuente.

3.5. Número mínimo de muestras

El cálculo del número mínimo de muestras se realiza generalmente haciendo uso de métodos estadísticos. Es importante conocer la distribución de la variable para poder elegir el método adecuado. En general, se asume que la variable bajo estudio tiene una distribución normal por lo que el número mínimo de muestras puede estimarse utilizando una de las siguientes metodologías.

- Uso de la distribución "t-student"

$$n = \left(\frac{t \cdot s}{e} \right)^2 \quad (1)$$

Donde

n=número mínimo de muestras

t= valor de la distribución para un determinado nivel de confianza

s=desviación estándar

e=nivel de error aceptable

- Uso de la tabla de distribución normal estandarizada, z_{α}

$$n = \left(\frac{Z_{\alpha/2} \cdot s}{e} \right)^2 \quad (2)$$

Para un intervalo de confianza del 95% en una prueba bilateral $Z_{\alpha/2}$ corresponde a un valor de 1,96.

4. TOMA DE MUESTRAS

En esta parte se tiene que definir la cantidad de muestra a tomar, el material necesario (recipientes, equipos, reactivos...) para realizar el muestreo, así como el procedimiento detallado para realizar la toma de la misma.

El tamaño o cantidad de la muestra será la cantidad mínima que asegure que la muestra tomada representa las características físico-químicas del ítem muestreado. Va a depender del tipo de muestra y la variable a analizar, del grado de homogeneidad, así como del límite de detección que sea necesario alcanzar. Como norma general es conveniente siempre muestrear una mayor cantidad de la estrictamente necesaria con el objeto de poder repetir el ensayo si fuera necesario.

En cuanto al tipo de material para el envase y los equipos necesarios para el muestreo, van a depender lógicamente del tipo de muestra y del ensayo a realizar. En la tabla 2 se muestran para cada matriz los recipientes y equipos de muestreo.

Tabla 2. Equipos de toma de muestras, recipientes y conservación.

Matriz	Equipos	Contenedor (transporte y almacenamiento)	Conservación "mínimo tiempo posible"
Suelos	Sacabocados* (muestra no perturbada) Plantilla* (muestra perturbada) Anillo Caja Kubiena	Bolsas de plástico autosellables Recipientes polietileno	T < 20 °C (inmediato) T ≈ 4 °C (48 h) T ≈ -18 °C
Sedimentos	tipo "recogedor": (muestras perturbadas) palas de sedimentos (SDO) dragas (SDF) tipo "cilindro": (muestras no perturbadas)	Bolsas de plástico autosellables Recipientes polietileno	T < 20 °C (inmediato) T ≈ 4 °C (48 h) T ≈ -18 °C
Aerosoles en filtros y radioyodos	Muestreador formado por: Colector con soporte (filtro para aerosoles y/o cartucho carbón activo para radioyodos) Controlador (medidor de caudal o controlador de tiempo) Bomba de aspiración (capaz de proporcionar	Contenedor adecuado. Sellado	Desecador

	caudal requerido)		
Agua	<p>Automáticos o manuales</p> <p>Características: resistente a temperaturas extremas, cierre hermético, inercia química, fácil de limpiar....</p> <p>Muestreo localizado:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Recipiente de cuello ancho: recogida por inmersión. - Botellas Nansen (profundidad definida) - Sistemas de bombeo (gran profundidad, grandes volúmenes) - Cilindros (obtención de perfiles a profundidad) <p>Muestreo automático:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dependientes del tiempo - Dependientes del volumen 	<p>Recipientes resistente a temperaturas extremas, cierre hermético, inercia química, fácil de limpiar.... (Plástico o vidrio)</p>	<p>Acidificar o no T < 20 °C (inmediato) T ≈ 4 °C (48 h) T ≈ -18 °C</p>

	Matriz	cantidad	Contenedor (transporte y almacenamiento)	Conservación "mínimo tiempo posible"
Muestras orgánicas	Carnes, peces y mariscos y organismos indicadores	2-5 kg	Bolsas de plástico resistentes o recipiente de plástico con cierre hermético en nevera portátil	T ≈ 4 °C (48 h) T ≈ -18 °C
	Huevos	1-3 docenas	Huevera. Nevera portátil	
	Cultivos y organismos indicadores	Según contenido en agua y nº de análisis	Recipiente plástico o cartón	
	Dieta		Recipiente hermético	Adición de estabilizantes T ≈ 4 °C (48 h) T ≈ -18 °C
	Leche	5-10 L	Bidón de plástico con cierre hermético	
	Miel	0,5-1 kg	Bote plástico o cristal con cierre hermético	

El procedimiento de toma de muestra es un documento operacional en el que se describe el proceso de obtención de la muestra a ensayar con el objetivo de asegurar la validez del resultado, evitando contaminaciones, degradación, etc. . Debe ser lo bastante robusto para que la toma sea independiente de la persona que la realiza.

Una parte importante de la toma de muestras es la identificación de la misma. Esta deberá estar claramente identificada y como mínimo llevará una etiqueta adhesiva con la referencia e

información adicional o bien un número en el recipiente de toma que será su referencia, así como una hoja informativa en la que se hará constar:

- Referencia
- Fecha de toma
- Tipo de muestra
- Punto de muestreo
- Procedimiento de muestreo
- Características de la muestra: Filtrada, conservación, etc
- Cantidad de muestra
- Destinatario
- Persona que toma la muestra

5. CONSERVACION DE LAS MUESTRAS Y TRASPORTE AL LABORATORIO

Es esencial asegurar la integridad de la muestra desde la toma a la llegada al laboratorio. Para ello:

- Las muestras deben ser entregadas al laboratorio tan pronto como sea posible.
- En la mayor parte de las muestras es necesario mantener la muestra refrigerada para su conservación y transporte.
- En el caso de que la muestra sea enviada por correo, se debe incluir la información sobre la muestras generada por compañía transportadora, dentro de la documentación que acompaña a misma.

En todo momento debe existir una traza o cadena de custodia desde la toma hasta la recepción de la muestra en el laboratorio.

En la última columna de la tabla 2 se indican según el tipo de muestra los requisitos de conservación necesarios.

6. NORMATIVA

Existe mucha normativa relacionada con el muestreo y la toma de muestras. La Organización Internacional de Estandarización (ISO en su acrónimo ingles), tiene series dedicadas al

muestreo de aguas (ISO 5667), al de suelos (ISO 10381), etc. Algunas de estas se han incorporado a la normativa española con su publicación como normas UNE. En la tabla 3 se relacionan algunas normas UNE de carácter general, para algunos tipos de muestras: aguas, suelos y sedimentos, leche, alimentos, etc.

Tabla 3. Normas UNE. General

MATRIZ	Norma UNE
Suelo	UNE-EN ISO 10381-1: 2007 Calidad del suelo. Muestreo. Parte 1. Directrices para el diseño de los programas de muestreo (ISO 10381-1:2002)
	UNE-EN ISO 10381-1: 2007 Calidad del suelo. Muestreo. Parte 2. Directrices sobre técnicas de muestreo. (ISO 10381-1:2002)
agua	UNE-EN ISO 5667-1: 2007 Calidad del agua. Muestreo. Parte 1. Guía para el diseño de los programas de muestreo y técnicas de muestreo (ISO 5667-1:2006)
	UNE-EN ISO 5667-3:2013 Calidad del agua. Muestreo. Parte 3: Conservación y manipulación de las muestras de agua. (ISO 5667-3:2012)
	UNE-EN ISO 5667-23:2011 Calidad del agua. Muestreo. Parte 23: Guía para el muestreo pasivo en aguas superficiales. (ISO 5667-23:2011)
Lodos y sedimentos	UNE-EN ISO 5667-13: 2011. Calidad del agua. Muestreo. Parte 13. Guía para el muestreo de lodos. (ISO 5667-13:2011)
	UNE-EN ISO 5667-19: 2004. Calidad del agua. Muestreo. Parte 1. Guía para el muestreo de sedimentos marinos (ISO 5667-19:2004)
	UNE-EN ISO 5667-15:2010 Calidad del agua. Muestreo. Parte 15: Guía para la conservación y manipulación de muestras de lodo y sedimentos. (ISO 5667-15:2009)
Frutas y verduras	UNE 34117:1981 Frutas y verduras frescas. Muestreo. (ISO 874:1980)
Leche y productos lácteos	UNE-EN ISO 707: 2009 Leche y Productos lácteos. Muestreo (ISO 707:2008)
Espicias y condimentos	UNE-EN ISO 948: 2009 Especias y condimentos. Toma de muestras. (ISO 948:1980)
Cereales y productos derivados	UNE-EN ISO 24333: 2009 Cereales y productos derivados. Toma de muestras. (ISO 24333:2009)

Por otra parte y en relación a la toma de muestras para el análisis radiológico, el Consejo de Seguridad Nuclear, ha venido publicando en su colección de Informes Técnicos (IT), una serie de procedimientos de toma de muestras y también de conservación. Algunos de ellos han pasado a formar parte de la normativa española publicándose como normas UNE. En la tabla 4 se detallan los procedimientos así como la norma UNE a la que equivalen, si la hay.

De igual forma, organismos de reconocido prestigio como la Agencia estadounidense de protección al medio ambiente (EPA es su acrónimo inglés) y la ASTM(American Society for

Testing Materials, han publicado documentos de trabajo relacionado tanto con el muestreo como con los procedimientos de toma de muestras.

Tabla 4. Procedimientos CSN y normas UNE. Radiactividad

MATRIZ	Procedimiento CSN	Norma UNE
Suelo	Procedimiento 1.1 Procedimiento de toma de muestras para la determinación de la radiactividad en suelos: capa superficial. 2003	UNE 73311-1:2002 Procedimiento de toma de muestras para la determinación de la radiactividad ambiental. Parte 1: Suelos, capa superficial.
	Procedimiento 1.2 Procedimiento para la conservación y preparación de muestras de suelo para la determinación de la radiactividad. 2003	UNE 73311-5:2002 Procedimiento para la conservación y preparación de muestras de suelo para la determinación de la radiactividad ambiental
Aerosoles en filtros y radioyodos	Procedimiento 1.7 Procedimiento de toma de muestras de aerosoles y radioyodos para la determinación de la radiactividad. 2005	UNE 73320-3:2004 Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Toma de muestras. Parte 3: Aerosoles y radioyodos
	Procedimiento 1.8 Procedimiento para la recepción, conservación y preparación de muestras de aerosoles en filtros y de radioyodos en carbón activo para la determinación de la radiactividad ambiental. 2005	
sedimentos	Procedimiento 1.10 Procedimiento de toma de muestras de sedimentos para la determinación de la radiactividad ambiental. 2007	UNE 73320-2:2004 Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Toma de muestras. Parte 2: Sedimentos.
	Procedimiento 1.11 Procedimiento para la conservación y preparación de muestras de sedimento para la determinación de la radiactividad ambiental. 2007	
Deposición total	Procedimiento 1.12 Procedimiento de toma de muestras de la deposición total para la determinación de la radiactividad. 2007	
Vapor de agua (H-3)	Procedimiento 1.14 Procedimiento de toma de muestras de vapor de agua para la determinación de tritio. 2009	
agua	Procedimiento 1.15 Procedimiento para el muestreo, recepción y conservación de muestras de agua para la determinación de la radiactividad ambiental. 2009	
Muestras orgánicas	Procedimiento para la toma, conservación y preparación de muestras orgánicas para la determinación de la radiactividad ambiental. ver 5, 2008	

7. ACREDITACION DEL MUESTREO Y DE LA TOMA DE MUESTRAS

La norma UNE-EN-ISO 17025: *Guía para la competencia técnica de laboratorios de ensayo*, incluye un punto dedicado al muestreo. Así en el punto 5.7. Muestreo, dice:

- El laboratorio debe tener un plan y procedimientos de muestreo cuando efectúe el muestreo de materiales o productos que luego ensaye.
- Los planes de muestreo deben, siempre que sea razonable, estar basados en métodos estadísticos apropiados.
- El proceso de muestreo debe tener en cuenta los factores que deben estar controlados para asegurar la validez del ensayo
- El laboratorio debe tener procedimientos para registrar los datos y operaciones relacionadas con el muestreo que forma parte de los ensayos que lleva a cabo.

En España, la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC), ha elaborado un documento que desarrolla este punto: NT-43. *“Laboratorios de ensayo: Acreditación de muestreo y toma de muestras”*. El objetivo de este documento es aclarar de qué manera, en qué circunstancias y con qué criterios ENAC va a evaluar e incluir en sus alcances de acreditación las actividades de toma de muestras y muestreo realizadas por los laboratorios de ensayo acreditados, cuando estos así lo soliciten.

De acuerdo al mismo y en relación a la toma de muestras, el documento incluye las siguientes consideraciones:

- No se va a acreditar la toma de muestras como una actividad aislada dentro del laboratorio sino como parte del ensayo para el que se solicita la acreditación
- En los informes de ensayo deberá quedar claro en qué ensayos se ha realizado una toma de muestras acreditada.

En cuanto a la acreditación del muestreo, ENAC solamente acreditará a los laboratorios para la realización de actividades de muestreo si tanto el Plan de muestreo utilizado como las reglas de inferencia, están establecidas en documentos públicos reconocidos y, por tanto externos al laboratorio (normas, métodos oficiales, reglamentación, métodos elaborados por asociaciones científicas o técnicas relevantes, etc).

De forma análoga a lo que ocurría en la toma de muestras, ENAC no acredita el muestreo como actividad aislada dentro del laboratorio, sino como una parte del ensayo para el que se solicita la acreditación. En general, un laboratorio no podrá acreditarse para el Muestreo sin acreditarse para la toma de muestras.

Por otra parte los resultados sobre la muestra ensayada serán, en este caso, los correspondientes al ítem muestreado, es decir, que desde un punto de vista técnico solo la

acreditación del muestreo y de la toma permitiría asignar valores al ítem muestreado a partir de los resultados obtenidos sobre la muestra ensayada.

8. CONCLUSIONES

De acuerdo a lo expuesto, parece conveniente que, aquellos laboratorios que toman las muestras sobre las que posteriormente realizan uno o más ensayos acreditados, den valor técnico a este proceso, acreditando el procedimiento de toma, conservación y transporte al laboratorio.

La acreditación de la toma de muestras podría ser relativamente sencilla en aquellas matrices de las que se disponga normativa nacional o internacional. De hecho y como ya se ha comentado la mayor parte de los laboratorios con ensayos acreditados tienen procedimientos de toma de muestra basados en ellas.

Un aspecto relevante y problemático, podría ser el establecimiento de un programa de control de calidad tanto interno como externo.

Solo dos laboratorios de los que están acreditados para la realización de ensayos de radiactividad, también lo están en la toma, concretamente de aguas. Se da la particularidad de que ambos laboratorios tienen acreditada la toma para la realización de otros ensayos físico-químicos.

Por otra parte los laboratorios acreditados en toma de muestras son en su mayoría organismos de inspección.

La acreditación del muestreo, en particular del plan de muestreo, puede requerir por parte de los laboratorios de un esfuerzo mucho mayor. Este esfuerzo estaría menos justificado ya que en general, los programas de muestreo en la vigilancia ambiental suelen estar diseñados por el organismo o empresa responsable de dicha vigilancia.

Tal vez sería conveniente por parte de ENAC valorar la posibilidad de acreditar laboratorios que planifiquen el muestreo y realicen la toma de muestras y que no realicen los ensayos sobre las mismas.

9. REFERENCIAS

ATS, Accreditation body of Serbia, 2013. Accreditation of sampling activities.

http://www.ats.rs/sites/default/files/download/accreditation_of_sampling_activities_ats-up25_ats.pdf

ASTM, American Society for testing materials, 2011. ASTM Standards Related to Environmental Sampling: 4th Edition

Dreazen, O., 2004. Accreditation of sampling activities, Accred Qual Assur, 9, 419-420

ENAC, Entidad Nacional de Acreditación, 2008. NT-43. Laboratorios de Ensayo: Acreditación de muestreo y toma de muestras.

EPA, Environmental Protection Agency, 2002. Guidance on choosing a sampling design for environmental data collection. EPA QA/G-5S

Irish National Accreditation Board, 2013. Principles for the assessment and accreditation of sampling methods. <http://www.inab.ie/media/PS17.pdf>

UNE-EN-ISO 17025, 2005. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.

Acreditación de Micro-Laboratorios de Radiactividad Ambiental

Óscar Recuero Fernández (Jefe del Departamento de Medio Ambiente)

Entidad Nacional de Acreditación (ENAC)

La Entidad Nacional de Acreditación (ENAC) es la entidad designada por la Administración Española de acuerdo a lo establecido en el Reglamento CE nº 765/2008 para acreditar en el ámbito estatal, y a través de un sistema conforme a normas internacionales, la competencia técnica de las organizaciones que ofrecen servicios de Evaluación de la Conformidad (laboratorios, entidades de certificación e inspección, verificadores, etc...) que operen en cualquier sector, sea en el ámbito voluntario o en el obligatorio cuando reglamentariamente así se establezca.

ENAC es el miembro español de la Infraestructura Europea de Acreditación creada por el mismo Reglamento y, como tal, miembro de EA (European co-operation for Accreditation), y firmante de los Acuerdos Multilaterales de Reconocimiento en materia de acreditación, suscritos por las entidades de acreditación de 50 países.

La acreditación constituye un mecanismo independiente, riguroso y global que garantiza la competencia técnica de los laboratorios y su sujeción a normas de carácter internacional. La acreditación es una declaración de la competencia técnica de un laboratorio para realizar las actividades incluidas en su alcance de acreditación. Dicha competencia se establece mediante la evaluación del cumplimiento por parte del laboratorio de los requisitos establecidos a tal efecto en normas internacionales.

ENAC tiene definido y documentado un sistema de acreditación (*ver PAC-ENAC-LEC disponible en la página web de ENAC*) que establece los requisitos de acreditación, así como el marco y procedimiento de acreditación a seguir con el fin de que las acreditaciones concedidas sean plenamente válidas y aceptables, tanto en España como en el ámbito internacional.

El Departamento de Medio Ambiente de ENAC es responsable de la gestión de las acreditaciones de los laboratorios que actúan dentro del ámbito de la protección radiológica, en las áreas de radiactividad ambiental y dosimetría. En el año 2000 se inició la acreditación de este tipo laboratorios. En la actualidad existen 15 laboratorios acreditados en radiactividad ambiental realizando ensayos por distintas técnicas (contador proporcional, espectrometría gamma y alfa, centelleo líquido y sólido) de radionucleidos de origen natural y antropogénico, en diferentes matrices (guas, suelos, lodos, sedimentos, etc.).

A lo largo de estos años se ha ido intensificando la colaboración de ENAC con el Consejo de Seguridad Nuclear, los laboratorios, y centros de referencia como el CIEMAT, lo que ha

permitido poner en común los aspectos técnicos entre todos los agentes involucrados en el proceso de acreditación.

Paralelamente desde ENAC se ha realizado diferentes actividades, orientadas a particularizar los aspectos del proceso de acreditación a las características específicas de los laboratorios de radiactividad ambiental, tales como:

- Designar un único interlocutor de ENAC con los laboratorios.
- Sectorizar los criterios de acreditación al ámbito de la protección radiológica, y en concreto a ensayos de radiactividad ambiental, en aspectos tales como validación, intercomparación, personal, control de calidad, etc...
- Colaboración con el Consejo de Seguridad Nuclear.
- Realizar jornadas entre auditores y ENAC para homogenizar criterios de actuación.
- Revisión de los alcances de acreditación, para mejorar su estructura y presentación.

Con todas estas actuaciones se ha sectorizado la protección radiológica, tanto en radiactividad ambiental como en dosimetría, diferenciándose tanto técnicamente como operativamente del resto de laboratorios que hacen ensayos sobre muestras medioambientales, con el objetivo de que, dentro de los requisitos de la norma de referencia UNE-EN ISO/IEC 17025, se apliquen criterios específicos y particulares a este sector. También ha llevado a una mejora de las evaluaciones realizadas por ENAC, optimizando al máximo tanto los tiempos como recursos, haciendo disminuir de manera sensible la carga económica de la auditoría, pero sin perder en ningún momento el rigor que establece el procedimiento de acreditación de ENAC.

El Consejo de Seguridad Nuclear, para la ejecución de la Red de Estaciones de Muestreo (REM), dispone de acuerdos de colaboración con laboratorios que realizan los ensayos para la vigilancia de la atmósfera y medio terrestre. En la actualidad el Consejo tiene acuerdos con veinte laboratorios, a día de hoy seis de ellos disponen de la acreditación de ENAC para realizar ensayos dentro del ámbito de la Radiactividad Ambiental en aguas, suelos, filtros de captación atmosférica y alimentos.

La mayoría de los laboratorios que colaboran con el Consejo en los Programas de Vigilancia se caracterizan por pertenecer a Universidades, donde existen sistemas de gestión corporativos, disponer de poco personal adscrito a los mismos, pero con una alta cualificación y experiencia en el ámbito de radiactividad ambiental, colaborar desde hace muchos años con el Consejo en los Programas de Vigilancia Radiológica Ambiental, y un cierto alejamiento y desconocimiento de los criterios exigidos en la Norma UNE-EN ISO/IEC 17025. Todos estos factores hacen que existan garantías suficientes de la fiabilidad de los resultados emitidos, pero también dificultan el acceso a la acreditación.

El reto que se presenta en este momento es facilitar el acceso a la acreditación de ENAC a estos laboratorios con recursos económicos y humanos limitados, teniendo como objetivo cubrir con el alcance de acreditación los ensayos que realizan para el Consejo dentro de los Programas de Vigilancia. En este sentido, ENAC va desarrollar un proyecto a lo largo de 2014 y 2015, orientado a facilitar el acceso a la acreditación a micro-laboratorios (definición que depende del sector), sin perder en ningún momento el rigor de la acreditación. Este proyecto tiene dos líneas de actuación, una línea técnica en donde se revisará para este tipo de laboratorios el procedimiento de acreditación y una segunda línea económica, en la que se van a revisar las tarifas para adaptarlas al tamaño del laboratorio.

Independientemente de cuándo se ponga en marcha este proyecto, los laboratorios de ensayo que participan en los Programas de Vigilancia del Consejo necesitan acceder ya a la acreditación. Por ese motivo, desde ENAC recomendamos que los laboratorios que quieran acceder en estos momentos a la acreditación, soliciten un alcance de acreditación reducido, el cual podrá ser incrementado progresivamente en años venideros por medio de ampliaciones, hasta disponer de una acreditación que cubra todos los ensayos que realizan para el Consejo dentro de los Programas de Vigilancia. Con esta estrategia se puede abordar en estos momentos la acreditación con un coste reducido y controlado, se acortarán los plazos, el laboratorio alcanzará de forma progresiva experiencia en los criterios de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 y en el proceso de acreditación, y se acomodará las necesidades de la acreditación a las demandas externas y recursos disponibles en cada momento.

Para finalizar, desde ENAC entendemos que se debe continuar la colaboración de todos los agentes involucrados, Consejo de Seguridad Nuclear, laboratorios acreditados y ENAC, que tan buenos resultados ha dado estos últimos años, con el objetivo de conseguir un esquema totalmente diferenciado y específico del sector, que dé respuesta a las necesidades de la sociedad, con un proceso eficaz, de tal manera que se optimicen los costes de la acreditación, sin perder el rigor en el cumplimiento de los requisitos.

FLEXIBILIDAD EN PROCEDIMIENTOS ACREDITADOS

M^a Antonia Simón Arauzo

Unidad de Radiactividad Ambiental y Vigilancia Radiológica. Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas. Avda. Complutense 40, 28040 Madrid

Los procedimientos de ensayo de un laboratorio son herramientas dinámicas que deben adaptarse a las necesidades de cada momento, la adecuación podrá ser más o menos sofisticada, siempre que cumpla con los requisitos requeridos en el proceso de acreditación, para que le sea reconocida la competencia técnica y la validez de sus resultados.

La acreditación de un laboratorio representa el reconocimiento formal de su capacidad técnica.

Para los laboratorios de ensayo, la norma ISO/IEC 17025 establece los requisitos de gestión y técnicos necesarios para demostrar la competencia técnica del laboratorio para producir resultados exactos y confiables.

La competencia técnica está sustentada sobre cuatro pilares básicos:

- el personal
- las infraestructuras
- los equipos de medida
- los procedimientos de ensayo.

En el Anexo técnico de la acreditación se especifica el ensayo, la matriz a la que aplica y se hace referencia a la norma y/o procedimiento de ensayo que se utiliza.

Considerando el procedimiento de ensayo como el conjunto de pautas que permiten ejecutar un proceso analítico en su totalidad, en él se describen los distintos procesos que se realizan sobre la muestra a analizar:

- Preparación de la muestra
 - Ataques
 - Disoluciones
 - Separaciones
 - Etc
- Operaciones de medida
 - Equipos
 - Calibraciones
- Toma y tratamiento de los resultados
 - Evaluación de los resultados
- Evaluación de la calidad del ensayo

La calidad de los resultados que se generan es la característica más utilizada para definir la calidad de los laboratorios analíticos, por lo que es fundamental la evaluación de la calidad a fin de conseguir medidas exactas, confiables y adecuadas para su finalidad

Las propiedades analíticas pueden considerarse divididas en tres grupos según su importancia relativa.

- Fundamentales
 - Exactitud y representatividad
- Básicas
 - Precisión, sensibilidad y selectividad
- Complementarias
 - Rapidez, coste, grado de participación humana (automatización), robustez-transferibilidad, seguridad del personal, etc.

Esencialmente la calidad de los resultados está definida por la exactitud, que es el grado de concordancia entre el resultado obtenido experimentalmente y el verdadero valor o valor garantizado al máximo; y la representatividad que puede definirse como el grado de concordancia entre la muestra tomada y la definición del problema analítico a resolver.

La exactitud debe ir acompañada de un nivel adecuado de precisión, que es el grado de concordancia entre un resultado y un conjunto de ellos, obtenidos aplicando el mismo procedimiento analítico a la misma muestra en condiciones idénticas o muy distintas. Además, no podrá alcanzarse el verdadero valor si no se garantiza la ausencia de todo tipo de interferencias y sin que se alcance el nivel de sensibilidad (límite de detección LID) adecuado a la concentración de analito.

La representatividad se basa en un muestreo adecuado fundamentado en una buena definición de los objetivos, la existencia de un plan de muestreo y un control estadístico "ad hoc".

En resumen, la exactitud y la representatividad respecto al problema analítico son las propiedades analíticas definitorias de la calidad de los resultados y en definitiva de la calidad de los laboratorios analíticos.

Para demostrar la exactitud de los resultados es necesario garantizar su trazabilidad, para ello se utilizan:

- Materiales de referencia:
Son materiales o sustancias que tienen certificadas una o varias de sus propiedades por procedimientos técnicamente validados, llevados a cabo por un organismo competente de manera que permite su uso para calibrar un equipo, validar un método analítico o asignar valores a un material o sistema.

- Muestras fortificadas:
Son aquellas en las que el analito en estudio se adiciona a una matriz equivalente a la de las muestras a analizar. Las concentraciones de fortificación suelen establecerse a dos rangos, uno bajo entre 1-10 veces el LID y otro alto entre 10-100 veces el LID.
- Participación en ejercicios interlaboratorio:
En los ensayos de aptitud, el valor de referencia se establece por consenso entre los resultados de los participantes o mediante el uso de matrices fortificadas.

El laboratorio puede contrastar su trazabilidad de forma interna o externa

En la verificación interna se utilizan:

- Métodos de referencia:
En estos se comparan los resultados obtenidos analizando una muestra representativa mediante el procedimiento de ensayo que queremos validar con los obtenidos analizando la misma muestra mediante un método de referencia, que suele ser un método normalizado o un método oficial de análisis. Se define un método normalizado como un método apropiado para el ensayo dentro de su alcance, publicado por organismos de normalización internacional, nacional o regional (ISO, EN, NM, ASTM, BS, DIN, IRAM, etc.) o por organizaciones reconocidas en diferentes ámbitos (AOAC, FIL-IDF, EPA, USP, etc.)
- Materiales de referencia
En este caso los resultados obtenidos con el procedimiento de ensayo se comparan estadísticamente con los valores certificados del material de referencia

La verificación externa se realiza mediante la participación en ensayos de aptitud en los que un organismo externo al laboratorio prepara una muestra que se analiza en distintos laboratorios, los resultados se reenvían al organizador, éste los evalúa estadísticamente y emite unos resultados en los que se indica si el laboratorio ha superado los criterios de exactitud y precisión establecidos.

Como los criterios de exactitud y precisión del organizador y del laboratorio no tienen que ser los mismos, es importante que el laboratorio haga su propia evaluación.

Para el aseguramiento de la calidad, el laboratorio debe definir y planificar actividades de control de calidad para cada uno de los procesos, debiendo establecer indicadores que puedan analizarse de forma estadística.

El control de la calidad analítica debe realizarse en la validación, durante la calibración y durante el análisis (tabla 1). Todas las actividades de control de calidad deben ser evaluadas y la validez de los resultados se determinará en función de los criterios de aceptación/rechazo que se hayan establecido.

Ámbito	VALIDACIÓN	CALIBRACIÓN	ANÁLISIS
Aplicación	Método	Equipo	Ensayo
Periodicidad	Inicial	Adecuada	Adecuada
Resultado	Cumplimiento de los objetivos previstos <ul style="list-style-type: none"> • Exactitud • Precisión • Incertidumbre • LID 	Cumplimiento características del equipo <ul style="list-style-type: none"> • Relación señal-respuesta • Control de fondos 	Cumplimiento con los requisitos de validación

Tabla 1: Control de la calidad analítica.

Inicialmente y durante la validación del método se debe comprobar si se cumplen los objetivos previstos de exactitud, precisión, incertidumbre y límite de detección.

Los equipos de medida deben ser calibrados periódicamente. Durante la calibración se debe comprobar que la relación señal respuesta es la adecuada y llevar a cabo un control sobre las medidas de fondo.

Como indicadores instrumentales, de forma general deben realizarse medidas de blancos y/o fondos. Debe hacerse calibraciones en eficiencias con las correcciones correspondientes mediante curvas de autoabsorción en los contadores proporcionales de gas y de centelleo sólido y las curvas de extinción en el caso de los contadores de centelleo líquido. En el caso de los sistemas de espectrometría alfa y gamma se debe hacer una calibración en energías y controlar la anchura y resolución de picos

Es importante que tanto los patrones como las muestras tengan la misma geometría, tamaño y densidad

En cuanto a la frecuencia, en cada uso, mensual, anual etc., cada laboratorio debe establecer la suya en función de parámetros como estabilidad de las infraestructuras, cantidad de muestras a medir, resultados de las muestras de control de calidad o de la información recogida durante el análisis de muestras como por ejemplo el uso de trazadores en espectrometría alfa nos da información sobre la calibración en energías, en el caso de la espectrometría gamma nos la proporciona el pico del K-40 o el pico de aniquilación. En el caso de los contadores proporcionales de gas las desintegraciones por minuto recogidas por el detector guarda.

No es prudente establecer normas estrictas sobre el máximo tiempo que puede transcurrir entre dos operaciones sucesivas de calibración, ajuste o mantenimiento; sin embargo, ello tampoco deberá depender de la opinión de los científicos del laboratorio, sino de criterios claramente establecidos para cada aparato o sistema a calibrar y de la experiencia acumulada en cada laboratorio.

En cuanto a la evaluación de los indicadores instrumentales la forma más objetiva es la evaluación estadística, mediante el uso de gráficos de control podemos llevar un control de variación respecto de un valor central y los límites establecidos de aceptación.

Hay veces que la estadística no resulta práctica para realizar la evaluación, porque pequeñas variaciones se nos salen del control y no tienen repercusión significativa en el resultado, en este caso es posible recurrir al juicio profesional para establecer los límites de tolerancia.

Por último, durante los ensayos debemos asegurarnos de que seguimos cumpliendo con los requisitos de validación sobre todo de exactitud y precisión ya que la incertidumbre y el límite de detección se evalúan con cada resultado.

En cuanto a los indicadores del método de ensayo, estos van dirigidos fundamentalmente a La evaluación de la exactitud y la precisión se puede realizar en el propio laboratorio mediante el uso de materiales de referencia certificados, muestras fortificadas, muestras repetidas, etc y mediante la participación en ejercicios de intercomparación

En función del tipo de muestra que usemos podemos evaluar exactitud y/o precisión. En cualquier caso el indicador nos debe decir si nuestros resultados cumplen con los requisitos declarados en la validación del método en cuanto a precisión y exactitud.

Al igual que para los indicadores de los equipos, la frecuencia para los indicadores del método de ensayo debe establecerse a medida de cada laboratorio.

Deberá aumentarse cuando la complejidad del método sea grande, haya un volumen de actividad grande y se trabaje con matrices muy diversas y podría dilatarse cuando se cuente con una gran estabilidad de los equipos, gran experiencia del laboratorio o el histórico de resultados. En cualquier caso debe ser adecuada y establecerse en base al sentido común y a evidencias objetivas.

En conclusión, los procedimientos de ensayo deben adaptarse a las necesidades específicas de cada laboratorio pero sin pérdida del rigor científico.

Sesión 4

Calidad en la medida de la radiactividad ambiental.

Moderador: Dña. M^a Ángeles de Pablo.

- P1 Análisis de resultados en las últimas intercomparaciones del CSN.
D. Rafael Núñez-Lagos.

- P2 Aspectos relevantes en el cálculo de Límites de Detección.
Dña. Margarita Herranz.

- P3 Aspectos relevantes en la evaluación de incertidumbres.
D. Juan Pedro Bolívar.

- P4 Implementación de la "cultura de la calidad". Dña. Carmen Aguilar.

Comparando las intercomparaciones

Rafael Núñez-Lagos Roglá, Carmen Pérez Marín, Santiago Rodríguez Vallejo

LABAC, Dep. Física Teórica (Nuclear) Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza.

C/ Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza.

Introducción

Desde hace años, el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) con la colaboración del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) ha venido organizando ejercicios de intercomparación analítica entre laboratorios de medida de la radiactividad ambiental con el fin de garantizar y mejorar la calidad de los ensayos y determinaciones que realizan los laboratorios y conseguir que los resultados sean comparables entre sí, fiables y trazables al Sistema Internacional. Cada campaña ha sido analizada por el CIEMAT que ha aplicado métodos estadísticos para evaluar los resultados enviados por los laboratorios, en particular el método que describe el Protocolo Internacional ISO/IUPAC/AOAC [1], y la guía ISO 43[2].

Las matrices analizadas en cada una de las campañas realizadas han sido: 2000 suelo [3], 2002 fauna marina [4], 2004 agua [5], 2005-2006 ceniza vegetal [6], 2008-2009 fosfoyeso [7], 2010-2011 cenizas de alimentos [8], 2011-2012 agua [9], 2012-2013 Suelo [10].

En el presente trabajo hace un análisis comparativo de las ocho campañas realizadas.

Radionucleidos analizados

El total de radionucleidos analizados en las ocho campañas ha sido 32 y el de matrices 5. Las matrices de suelo, agua y ceniza se han repetido en dos campañas, la fauna marina y el fosfoyeso se han medido una sola vez.

En la tabla 1 se puede ver la distribución de los radionucleidos analizados en cada una de las campañas y en la tabla 2 en qué campaña se ha determinado cada uno de los radionucleidos.

Tabla 1.- Distribución de los radionucleidos analizados en cada una de las campañas.

Campaña	Radionucleidos analizados
2000: Suelo	Ac228, Am241, Cs134, Cs137 , K40, Pu239-240, Ra226, Sr90
2002: Fauna Marina	Am241, Cs137, K40, Pb210, Pu239-240, Ra226, Sr90, U234, U235, U238
2004: Agua de consumo humano	Alfa total, Am241, Beta resto, Beta total, Cs137, H3, Pu239-240, Sr90
2005-2006: Ceniza Vegetal	Am241, Co60, Cs137, H3, K40, Pb210, Pu238, Ra226, Ra228, Sr90, Th230, Tl208, U238
2008-2009: Fosfoyeso	Alfa total, Beta total, Bi214, Pb210, Pb214, Po210, Ra226, Th230, Th232, Th234, U234, U235, U238
2010-2011: Ceniza de dieta	Ac228, Am241, Bi214, Co60, Cs137, Fe55, K40, Ni63, Pb210, Pb212, Pb214, Pu238, Pu239-240, Ra226, Ra228, Sr90, Th230, Th234, Tl208, U natural, U234, U238
2011-2012: Agua	Alfa total, Am241, Beta resto, Beta total, C14, Co60, Cs137, Fe55, H3, I129, K40, Ni63, Pb210, Po210, Pu238, Ra226, Ra228, Sr90, Th230, Tl280, U natural, U234, U238
2012-2013:Suelo	Ac228, Alfa total, Am241, Beta total, Bi214, Co60, Cs137, K40, Pb210, Pb212, Pb214, Po210, Pu238, Pu239-240, Ra226, Ra228, Sr90, Th230, Th232, Th234, Tl280, U234, U235, U238

Tabla 2.- Radionucleidos analizados en cada una de las campañas.

	Campaña							
	2000	2002	2004	2005/6	2008/9	2010/11	2011/12	2012/13
Ac-228	■					■		■
Am-241	■	■	■	■		■	■	■
Bi-214					■	■		■
C-14							■	
Co-60				■		■	■	■
Cs-134	■							
Cs-137	■	■	■	■		■	■	■
Fe-55						■	■	
H-3			■	■			■	
I-129							■	
K-40	■	■		■		■	■	■

Ni-63						■	■	
Pb-210		■		■	■	■	■	■
Pb-212						■		■
Pb-214					■	■		■
Po-210					■		■	■
Pu-238				■		■	■	■
Pu-239-240	■	■	■			■		■
Ra-226	■	■		■	■	■	■	■
Ra-228				■		■	■	■
Sr-90	■	■	■	■		■	■	■
Th-230				■	■	■	■	■
Th-232					■			■
Th-234					■	■		■
Tl-280				■		■	■	■
U-natural						■	■	
U-234		■			■	■	■	■
U-235		■			■			■
U-238		■		■	■	■	■	■
Alfa Total			■		■		■	■
Beta Resto			■				■	
Beta Total			■		■		■	■

De lo anterior se comprueba que no hay ningún radionucleido que se haya analizado en todas las campañas. Sin embargo, cinco son los radionucleidos analizados en todas campañas menos en una. En la tabla 3 se indican estos radionucleidos así como en la campaña en la que no se analizaron.

Tabla 3.- Radionucleidos analizados en todas las campañas menos en una.

Radionucleido	Campaña sin analizar
Am241	2008-2009: Fosfoyeso
Cs137	2008-2009: Fosfoyeso
Pb210	2004: Agua de consumo humano
Ra226	2004: Agua de consumo humano
Sr90	2008-2009: Fosfoyeso

Análisis del análisis

El análisis que efectúa el CIEMAT de los resultados que envían los laboratorios ha evolucionado con el tiempo. En las primeras campañas se recurrió a laboratorios expertos para la determinación del valor de referencia. Los resultados muestran variaciones en las determinaciones de la actividad de los laboratorios expertos análogas a las que miden los laboratorios españoles.

- En la primera campaña (2000) se recurrió al test u-score para la comparación de medidas.
- En la siguiente campaña (2002) a este test se añade el test z-score, puesto que en el u-score quedan favorecidos los laboratorios que presentan incertidumbres elevadas y en el z-score no.
- En la campaña de 2004 se aplica por primera vez la estadística robusta pero el índice z se calcula respecto del valor de referencia consensuado, el test u-score desaparece del estudio. La mediana y la desviación estándar robusta se utilizan para comprobar el valor de referencia consensuado para los índices alfa total y beta total con los enviados por los laboratorios.
- En la campaña 2005-2006 se incorpora plenamente la estadística robusta y clasifica los laboratorios según su z-score individual y el z-score robusto $z(ML)$ realizado con la mediana y la desviación estándar robusta. Se sigue utilizando para determinar el valor de referencia el consenso de tres laboratorios expertos y este valor es el utilizado en el cálculo del test z-score individual. Los laboratorios expertos fueron: IRSN(Orsay), Seibersdorf-IAEA, LARM-OIEA Mónaco (MEL).
- En la campaña 2008-2009 todavía se recurrió a laboratorios extranjeros de referencia. También clasifica los laboratorios según su z-score individual y el z-score robusto $z(ML)$ realizado con la mediana y la desviación estándar robusta.
- Es en la campaña 2010-2011 cuando se reconoce la calidad de los laboratorios españoles. A partir de esta campaña ya no se recurre a laboratorios extranjeros para determinar el valor de referencia de las muestras, éste se toma como la mediana de estos laboratorios.

En la tabla 4 se resume el método seguido para determinar el valor de referencia así como el tipo de análisis realizado en cada una de las campañas y su evaluación.

Tabla 4.- Método de determinación del valor de referencia, tipo de análisis realizado en cada una de las campañas y su evaluación.

Campaña	Muestra	Valor de referencia	Análisis	Evaluación
2000	Suelo	Consenso de 3 laboratorios expertos: Seibeldorf, LMRE-Orsay-CEA LRA-CIEMAT	Cada laboratorio 3 series Media ponderada varianza interna	u- score
2002	Fauna marina (peces)	Material de referencia de la OIEA INTER-CSN 2002 Valores de referencia y valores de información	Cada laboratorio 3 series Media ponderada varianza interna	z-score u-score
2004	Agua solución acuosa sintética	Certificado del LMRI del CIEMAT + 2 laboratorios expertos	Número de determinaciones variable	z-score respecto al valor de referencia
2005-2006	Ceniza Vegetal	Consenso laboratorios expertos (media ponderada IRSN (Orsay), Seibersdorf-IAEA LARM-OIEA Mónaco)	Número de determinaciones variable	z-score respecto al valor de referencia z(ML)
2008-2009	Fosfoyeso	Consenso laboratorios expertos (media ponderada IRSN (Orsay), ENEA (La Spezia), MEL-IAEA, Seibersdorf-IAEA)	Número de determinaciones variable	z-score respecto al valor de referencia z(ML)
2010-2011	Ceniza de dieta	Mediana de los laboratorios + laboratorios de referencia (si hay pocas determinaciones)	Número de determinaciones variable	z-score respecto al valor de referencia z(ML)
2011-2012	agua desionizada y fortificada	Mediana de los laboratorios	Número de determinaciones variable	z-score respecto al valor de referencia (Mediana) z(ML)
2012-2013	Suelo	Mediana de los laboratorios	Número de determinaciones variable	z-score respecto al valor de referencia (Mediana) z(ML)

Grado de satisfacción de los resultados.

En la tabla 5 se presentan el grado de satisfacción de los resultados (z-score) de todos los laboratorios participantes, por radionucleido analizado en cada una de las campañas.

Tabla 5.- Grado de satisfacción de los resultados (z-score).

Análisis	Nº Laboratorios	% Satisfactor.	% Aceptable	Análisis	Nº Laboratorios	% Satisfactor.	% Aceptable
Campaña 2000 : Suelo							
Ac228	28	89	11	K40	29	72	21
Am241	3	67	0	Pu239-240	4	50	0
Cs134	15	73,3	20	Ra226	27	71	25
Cs137	29	72	17	Sr90	22	55	41
Campaña 2002: Fauna marina							
Am241	8	25	25	Ra226	17	29	12
Cs137	31	55	16	Sr90	23	43	9
K40	31	68	16	U234	11	73	9
Pb210	16	37,5	12,5	U235	12	33	17
Pu239-240	7	86	0	U238	12	50	25
Campaña 2004: Agua de consumo humano							
Alfa total	33	85	6	Cs137	35	87,5	8,6
Am241	13	69,2	7,7	H3	17	64,7	23,5
Beta resto	23	87	13	Pu239-240	10	90	10
Beta total	33	97	0	Sr90	27	81,5	11,1
Campaña 2005-2006 : Ceniza Vegetal							
Am241	10	40	10	Ra226	32	84	8
Co60	35	80	11	Ra228	25	88	4
Cs137	36	78	8	Sr90	20	100	0
H3	8	75	5,5	Th230	8	50	25
K40	36	80,6	8,3	Tl280	33	70	6
Pb210	32	90,6	9,4	U238	14	71,4	21,4
Pu238	8	75	0				
Campaña 2008-2009 : Fosfoyeso							
Alfa total ^(*)	17	88	5,6	Th230	18	94	6
Beta total ^(*)	18	77,8	5,5	Th232	18	83	11
Bi214	34	91	6	Th234	25	68	12
Pb210	31	94	3	U234	21	100	0
Pb214	36	91,5	5,5	U235	25	68	0
Po210	15	93	0	U238	21	100	0
Ra226	33	91	9				

Campaña 2010-2011 : Ceniza Dieta							
Ac228	39	82	3	Pu238	11	82	0
Am241	24	88	0	Pu239-240	12	75	0
Bi214	41	93	2	Ra226	39	69	8
Co60	43	100	0	Ra228	19	74	5
Cs137	43	96	2	Sr90	27	78	7
Fe55	3	67	33	Th230	14	50	14
K40	43	100	0	Th234	31	84	10
Ni63	4	75	25	Tl208	38	82	3
Pb210	34	79	18	U natural	9	89	0
Pb212	40	93	0	U234	24	100	0
Pb214	42	91	7	U238	24	100	0
Campaña 2011-2012 : Agua							
Alfa Total	33	76	15	Pb210	24	76	24
Am241	25	84	5	Po210	13	77	8
Beta Resto	23	70	13	Pu238	9	100	0
Beta Total	34	100	0	Ra226	24	75	6
C14	9	78	22	Ra228	25	88	4
Co60	33	97	3	Sr90	26	81	11
Cs137	33	97	3	Th230	14	79	0
Fe55	3	67	33	Tl208	33	79	6
H3	16	85	8	U-natural	5	100	0
I129	5	80	20	U234	18	100	0
K40	34	100	0	U238	14	100	0
Ni63	4	75	25				
Campaña 2012-2013 : Suelo							
Ac228	32	100	0	Pu238	8	73	7
Alfa Total	22	64	18	Pu239-240	8	67	20
Am241	19	67	14	Ra226	30	97	0
Beta Total	24	96	4	Ra228	20	100	0
Bi214	33	97	3	Sr90	25	84	8
Co60	34	97	3	Th230	11	91	9
Cs137	34	100	0	Th232	18	83	11
K40	34	97	3	Th234	24	91	5
Pb210	26	84	16	Tl280	32	88	6
Pb212	33	97	3	U234	20	95	5
Pb214	34	94	6	U235	28	68	0
Po210	15	93	0	U238	20	95	5

(*) con z(ML)

Estimadores estadísticos.

La campaña 2005-2006 es significativa para analizar las diferencias entre los distintos estimadores estadísticos. En la tabla 6 se puede ver el valor de referencia de los laboratorios expertos con su incertidumbre, la mediana de las medidas de los laboratorios participantes con la DER de los distintos radionucleidos, el porcentaje D(ref) de la desviación de los valores de referencia y el porcentaje D(inc) de la desviación de las incertidumbres, calculadas de acuerdo con las siguientes expresiones

$$D(\text{inc}) = \frac{|\text{DER laboratorios participantes} - \text{Incertidumbre laboratorios expertos}|}{\text{Incertidumbre laboratorios expertos}} \times 100$$

$$D(\text{ref}) = \frac{|\text{Mediana laboratorios participantes} - \text{Valor de referencia laboratorios expertos}|}{\text{Valor de referencia laboratorios expertos}} \times 100$$

Tabla 6.- *Diferencias entre distintos estimadores estadísticos.*

	Laboratorios expertos		Laboratorios participantes		D (ref)	D(int)
	Valor referencia	Incertidumbre	Mediana	DER		
Sr 90	91,2	18,2	91,2	14,78	0,01	18,79
Pu238	0,111	0,02	0,100	0,0117	9,95	41,50
Am241	0,115	0,0011	0,165	0,0294	43,47	167,2
Th230	6,57	0,81	4,7	2,44	28,48	201,2
Pb210	102	20,4	87	16,49	14,71	19,67
U238	7,5	1,5	6,9	2,17	8,03	44,67
Ra226	17,3	2,6	18,16	3,58	5,04	37,69
K40	1739	122	1903	119,63	9,43	1,94
Ra228	13,2	1,59	13,5	1,56	2,04	1,89
Tl208	5,3	0,64	5,4	1,2	1,88	87,50
Cs137	8,9	0,62	9,4	0,88	5,74	41,94
Co60	7,5	0,6	8,1	0,75	8,00	25,00

Los valores más altos de D(ref) corresponden al Am241 (D(ref) =64,50%; D(inc) = 34,67%) y al Th230 (D(ref) = 26,60%; D(inc) = 90,63%).

En la tabla 7 se presentan los valores de referencia de la actividad, con sus incertidumbres, del Am241 y del Th230 determinados en los laboratorios expertos. Se indica también el valor medio de dicha actividad. Se incluye también los resultados de la Universidad de Barcelona. Para todos ellos se ha calculado el porcentaje de variación respecto de la media, Vm(%).

Tabla 7.- Variación respecto a la media del valor de referencia de los laboratorios expertos.

	LARM-OIEA Mónaco		IRSN(Orsay)		Seibersdorf- IAEA		Media		Univ. Barcelona	
	Valor	Incert	Valor	Incert.	Valor	Incert	Valor	Incert	Valor	Incert
Am241	0,137	0,007	0,128	0,008	0,080	0,004	0,115	0,011	0,092	0,006
Vm(%)	19,1	36,3	11,3	27,2	30,4	63,6			20	45,5
Th230	6,2	0,4			6,95	0,7	6,57	0,81	5,9	0,4
Vm(%)	5,96	50,61			5,78	13,58			10,19	50,6

De los datos de la tabla 7, se concluye que la mayor discrepancia se tiene en los valores Am241: 36,3% (LARM-OIEA Mónaco), 11,3% (IRSN-Orsay), 30,4% (Seibersdorf-IAEA) y 8% (Universidad de Barcelona). La discrepancia en el valor de la incertidumbre es enorme.

Respecto al Th230 las discrepancias son menores 5,96% (LARM-OIEA Mónaco), 5,78% (Seibersdorf-IAEA) y 10,19% (Universidad de Barcelona).

Suponiendo que el valor que tomamos como valor de referencia es el promedio de los laboratorios expertos se deduce que la Universidad de Barcelona determina el valor tan bien o incluso mejor que dichos laboratorios expertos.

La incertidumbre de la incertidumbre

Cuestión distinta es la determinación de la incertidumbre del valor de referencia. Lógicamente si se aplica estadística robusta y se toma como valor de la actividad la mediana de los

resultados enviados por los laboratorios, su incertidumbre debería de ser la Desviación Estándar Robusta (DER).

La norma ISO 13528:2005 [11], especifica varios métodos para estimar el valor de referencia y su incertidumbre y prácticamente todos ellos se han utilizado por el CIEMAT en las diversas campañas: uso de materiales de referencia, medidas por laboratorios expertos, etc. En las dos últimas campañas se ha utilizado el valor de consenso de todos los participantes (apartado 5, página 9 de la norma). En este método la norma especifica que *“El valor de referencia, X, es el promedio robusto de todos los resultados enviados por los laboratorios calculado según el algoritmo A del apéndice C”*, que es un método iterativo para el cálculo del promedio que después veremos. Respecto a su desviación estándar dice que se estimará de acuerdo con la expresión

$$u_x = \frac{1,23 \cdot s^*}{\sqrt{p}}$$

donde s^* es la desviación estándar robusta calculada según el algoritmo A del apéndice C y p es el número de datos (resultados enviados por los laboratorios).

El anexo C “Análisis Robusto” detalla el método iterativo a seguir y especifica el algoritmo A:

Denota por x_i los p resultados enviados por los laboratorios y por x^* y s^* el promedio robusto y la desviación estándar robusta.

Los valores iniciales son:

$$x^* = \text{mediana de los } p \text{ valores } x_i \quad s^* = 1,483 \cdot \text{mediana de } |x_i - x^*|$$

a continuación se determina $\delta = 1,4 s^*$ y para cada x_i se calcula

$$x_i^* = x^* - \delta \text{ si } x_i < x^* - \delta \quad ; \quad x_i^* = x^* + \delta \text{ si } x_i > x^* + \delta \quad ; \quad x_i^* = x_i \text{ en los demás casos}$$

Es decir lo que hace es sustituir los valores muy grandes o muy pequeños por otros calculados a partir de la desviación estándar robusta. La mediana obviamente sigue siendo la misma y por tanto con este nuevo conjunto de valores x_i^* calcula ahora el promedio y su desviación estándar como

$$x^* = \sum \frac{x_i^*}{p} \quad s^* = 1,134 \cdot \sqrt{\frac{\sum (x_i^* - x^*)^2}{p-1}}$$

Estas expresiones se pueden ahora iterar calculando una nueva δ , unos nuevos valores x_i^* y un nuevo valor promedio y su desviación estándar, etc. hasta que “no exista diferencia entre una iteración y la siguiente en su tercer dígito significativo”.

En la tabla 8 se presentan los resultados del valor de referencia con su desviación estándar calculado según esta norma ISO en la última campaña 2012- 2013 para el Pb210 y el Ra226, especificando los valores de x^* y s^* en las distintas iteraciones.

Tabla 8.- Valor de referencia calculado según la norma ISO 13528:2005E.

Pb 210					Ra 226					
iteración	1	2	3	4	iteración	1	2	3	4	5
x^*	24,656	25,067	25,057	25,054	x^*	27,015	26,605	26,571	26,567	26,566
s^*	4,447	4,849	4,828	4,821	s^*	3,337	3,348	3,324	3,315	3,313
δ	6,671	7,274	7,242	8,690	δ	5,010	5,022	4,986	4,973	4,970
$x^* - \delta$	19,129	17,793	17,815	16,364	$x^* - \delta$	21,940	21,583	21,585	21,594	21,596
$x^* + \delta$	32,471	32,341	32,299	33,744	$x^* + \delta$	31,960	31,627	31,557	31,540	31,536
Valor Referencia: X: 25,05 ± 1,19 (2,38 con k=2) (Bq/kg)					Valor Referencia: X: 26,56 ± 0,64 (1,28 con k=2) (Bq/kg)					

Nótese que el valor de la incertidumbre no es s^* sino $u_x = \frac{1,23 \cdot s^*}{\sqrt{p}}$

En los cálculos que realiza el CIEMAT, toma como valor de referencia la mediana de los resultados enviados por los laboratorios y calcula la desviación estándar robusta $s^* = \text{DER}$ en primera aproximación que utiliza solamente para el cálculo de $z(\text{ML})$ pero no para la incertidumbre para la que toma el 9 % del valor de la mediana con $k = 2$. Los valores de referencia así obtenidos para el Pb210 y Ra226 son:

Pb210: X = 25,82 ± 4,6 (Bq/kg) ; Ra226: X = 27,0 ± 4,9

En ambos casos hay una pequeña diferencia en los valores de referencia e importante en los de las incertidumbres. Esto repercute en el cálculo de la $z(\text{ML})$ puesto que tanto el valor de referencia como la desviación estándar robusta han variado respecto a los valores iniciales.

Tabla 9.- Valores de z(ML) según ISO y según CIEMAT para el Pb210 y el Ra226 (campaña 2012-2013)

Pb 210					
Lab.	A (Bq/kg)	z(ML) ISO	z(ML) CIEMAT	Δ	$\Delta(\%)$
1	26,3	0,26	0,11	0,15	57,7
2	22	-0,63	-0,75	0,12	-19,0
3	34,5	1,94	1,92	0,02	1,0
4	29,6	0,94	0,83	0,11	11,7
6	22,8	-0,46	-0,67	0,21	-45,7
8	26,1	0,22	0,06	0,16	72,7
10	16,8	-1,70	-2,00	0,30	-17,6
11	22,9	-0,44	-0,65	0,21	-47,7
13	14,3	-2,21	-2,55	0,34	-15,4
14	25,8	0,15	0,00	0,15	100,0
15	28	0,61	0,50	0,11	18,0
16	26	0,20	0,04	0,16	80,0
17	36,6	2,38	2,37	0,01	0,4
18	28,4	0,69	0,57	0,12	17,4
22	26,9	0,38	0,24	0,14	36,8
23	28,4	0,69	0,57	0,12	17,4
24	15,7	-1,92	-2,23	0,31	-16,1
25	18,4	-1,37	-1,64	0,27	-19,7
26	25	-0,01	-0,18	0,17	-1700,0
29	23,3	-0,36	-0,56	0,20	-55,6
31	25	-0,01	-0,11	0,10	-1000,0
33	30,6	1,14	1,06	0,08	7,0
35	14,0	-2,27	-2,63	0,36	-15,9
36	20,0	-1,04	-1,28	0,24	-23,1
37	29	0,81	0,80	0,01	1,2

Ra 226					
Lab.	A (Bq/kg)	z(ML) ISO	z(ML) CIEMAT	Δ	$\Delta(\%)$
2	24,2	-0,71	-0,81	0,10	-14,1
3	25,3	-0,38	-0,49	0,11	-28,9
4	30,3	1,13	0,99	0,14	12,4
6	45,3	5,65	5,41	0,24	4,2
7	23,3	-0,99	-1,06	0,07	-7,1
8	24,5	-0,62	-0,72	0,10	-16,1
10	20,3	-1,89	-1,97	0,08	-4,2
13	33,9	2,21	2,05	0,16	7,2
14	27,2	0,19	0,08	0,11	57,9
15	27,4	0,25	0,13	0,12	48,0
16	29,0	0,73	0,60	0,13	17,8
17	24	-0,77	-0,74	-0,03	3,9
18	28,0	0,43	0,31	0,12	27,9
19	29,0	0,73	0,61	0,12	16,4
22	18,96	-2,30	-2,35	0,05	-2,2
23	24,0	-0,77	-0,87	0,10	-13,0
24	26,7	0,04	-0,07	0,11	275,0
25	29,9	1,01	0,86	0,15	14,9
26	28,0	0,43	0,31	0,12	27,9
27	23,3	-0,99	-1,08	0,09	-9,1
28	30,2	1,10	0,95	0,15	13,6
29	25,4	-0,35	-0,46	0,11	-31,4
30	29,7	0,95	0,80	0,15	15,8
31	28,0	0,43	0,31	0,12	27,9
32	25,3	-0,38	-0,49	0,11	-28,9
33	27,2	0,19	0,07	0,12	63,2
34	25,0	-0,47	-0,57	0,10	-21,3
35	23,0	-1,08	-1,16	0,08	-7,4
36	28,0	0,43	0,31	0,12	27,9
37	26,1	-0,14	-0,24	0,10	-71,4

$$\Delta = z(ML)_{ISO} - z(ML)_{CIEMAT}$$

$$\Delta(\%) = 100 \frac{\Delta}{z(ML)_{ISO}}$$

En general los nuevos valores de $z(ML)$ son inferiores a los calculados por el CIEMAT cuando su valor es negativo y superiores cuando es positivo.

En la tabla 9 se presentan los valores de $z(ML)$ calculados según la norma ISO y los dados por el CIEMAT para el Pb210 y el Ra226 ($\Delta = z(ML)_{ISO} - z(ML)_{CIEMAT}$; $\Delta(\%) = 100 \Delta/z(ML)_{ISO}$).

En ambos casos se ha tomado $z(ML) = \frac{x_i - x^*}{s^*}$ pero los valores de x^* y s^* son diferentes. Si se tomase el valor de la incertidumbre u en lugar de s^* las diferencias serían muy importantes.

A modo de resumen:

- Se han estudiado las **ocho campañas** de intercomparación (2000, 2002, 2004, 2005-2006, 2008-2009, 2010-2011, 2011-2012, 2012-2013).
- En ellas se han determinado 32 **radionucleidos** (Ac-228, Am-241, Bi-214, C-14, Co-60, Cs-134, Cs-137, Fe-55, H-3, I-129, K-40, Ni-63, Pb-210, Pb-212, Pb-214, Po-210, Pu-238, Pu-239-240, Ra-226, Ra-228, Sr-90, Th-230, Th-232, Th-234, Tl-280, U-natural, U-234, U-235, U-238), **Alfa total, Beta total y Beta resto**.
- Se han analizado **cinco matrices** distintas: **Suelo** (2000 y 2012-2013), **Ceniza** (Fauna marina en 2002, vegetal en 2006 y de dieta en 2010-2011), **agua** (de consumo humano en 2004 y desionizada y fortificada en 2011-2012) y **Fosfoyeso** (2008-2009).

Referencias

- [1] Michael Thomson, Stephen L. R. Ellison, Roger Wood *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 5, pp. 835–855, 2002.
- [2] ISO 43.1 Proficiency Testing by interlaboratory comparisons guidelines. Part 1 Development and operation of proficiency testing schemes. ISO 1997.
- [3] M^a Lourdes Romero González “Evaluación de la intercomparación CSN-CIEMAT 2002 entre laboratorios nacionales de radiactividad ambiental (Suelo), CSN Marzo 2001.

- [4] M^a Lourdes Romero González “Evaluación de la intercomparación CSN-CIEMAT 2002 entre laboratorios nacionales de radiactividad ambiental (Fauna Marina) CSN Noviembre.
- [5] M^a Lourdes Romero González, Manuel Barrera Izquierdo “Evaluación de la intercomparación CSN-CIEMAT 2002 entre laboratorios nacionales de radiactividad ambiental (Fauna Marina) CSN Septiembre 2004.
- [6] M^a Lourdes Romero González, Manuel Barrera Izquierdo, F. Valiño García “Evaluación de la intercomparación CSN-CIEMAT 2002 entre laboratorios nacionales de radiactividad ambiental (Ceniza Vegetal) CSN 2006.
- [7] M^a Lourdes Romero González, Manuel Barrera Izquierdo, F. Valiño García “Evaluación de la intercomparación CSN-CIEMAT 2002 entre laboratorios nacionales de radiactividad ambiental (Fosfoyeso) CSN 2009.
- [8] C. Gascó, J.A. Trinidad, J.A. Suarez, M. Lauradó, F. Valiño “Evaluación de la intercomparación analítica de radionucleidos en muestras ambientales. Campaña 2010-2011 (Cenizas de alimentos)” CSN/CIEMAT Intercomparación 2010.
- [9] C. Gascó, J.A. Trinidad, M. Llauradó “Evaluación de la intercomparación analítica de radionucleidos en muestras ambientales. Campaña 2011-2012 (Agua)” CSN/CIEMAT Intercomparación 2011.
- [10] J.A. Trinidad, C. Gascó, M. Llauradó “Evaluación de la intercomparación analítica de radionucleidos en muestras ambientales. Campaña 2012-2013 (Suelo)” CSN/CIEMAT Intercomparación 2012.
- [11] ISO 13528:2005, “Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons”

Aspectos relevantes en el cálculo de Límites de Detección

Margarita Herranz Soler ⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería Nuclear y Mecánica de Fluidos, ETSI de Bilbao, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Alameda Urquijo s/n, 48013 Bilbao

I. Preliminares:

Esta presentación pretende ser un resumen del seminario de 7.5 horas de duración que sobre Límites de Detección, según la norma ISO 17025: 2010, se organizó en el Consejo de Seguridad Nuclear, en dos ediciones, el 8 de mayo y el 5 de junio de 2014, contando con un total de 65 participantes.

En él, se trataron los siguientes aspectos:

II. ISO 11929 - sobre su aplicación

La norma ISO 17025 utiliza básicamente la definición de los límites característicos, crítico y de detección, con los cual ya estamos familiarizados, aunque con una nomenclatura ligeramente cambiada, que conduce a las siguientes expresiones:

Para el límite crítico: $a^* = k \cdot u(a, a = 0)$

Y, para el límite de detección: $a^\# = a^* + k \cdot u(a, a = a^\#)$

Siendo a la concentración de actividad y $u(a)$ su incertidumbre. Para obtener estas expresiones, se ha considerado además que $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$

A partir de estas definiciones, y resumiendo, ISO 17025, llega a la conclusión de que si se puede poner la incertidumbre de la magnitud cuyos límites se quieren calcular, de la forma:

$$u^2(a) = c_0 + c_1 a + c_2 a^2$$

Donde c_0 , c_1 y c_2 son los coeficientes del polinomio de segundo grado, entonces los límites se podrán escribir como:

$$a^* = k \cdot \sqrt{c_0} \qquad a^\# = \frac{2 \cdot a^* + k^2 \cdot c_1}{1 - k^2 \cdot c_2}$$

Por lo tanto, toda la dificultad del cálculo de los límites característicos, reposa en el cálculo de la incertidumbre. Y para ello, se utiliza el GUM.

Las formas específicas que las formulas de estos límites adoptan, para cada uno de los procedimientos típicos de entre los que se aplican en un laboratorio de medidas de actividad, se encuentran desarrolladas en las normas que sobre cada uno de los procedimientos, se encuentran publicadas.

A modo de ejemplo, podemos desarrollar un caso típico, muy sencillo, como es el recuento total. En él, la concentración de actividad se puede expresar como:

$$a = w(r_g - r_0)$$

Donde a es la concentración de actividad, r_g y r_0 las tasas de recuento brutas y de fondo respectivamente ($r = N/t$, siendo N el número de cuentas y t el tiempo de recuento)

En cuanto a w , representa la inversa del conjunto de factores que transforman las cuentas por minuto, en concentración de actividad.

En la .situación más simple, dichos factores serian tan solo la masa o el volumen de la muestra y la eficiencia de recuento expresada en tanto por uno. En situaciones más complejas, dichos factores podrían incluir la autoabsorción y otros relacionados con la geometría y preparación de la muestra:

$$w = \frac{1}{f_1 f_2 f_3 \dots} ; \quad w = \frac{1}{V \cdot \epsilon}$$

Si se realizan las siguientes consideraciones: tiempo de recuento de muestra y fondo, diferentes; incertidumbres asociadas a los tiempos despreciables y, siempre que $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$

Se puede obtener, con el procedimiento descrito más arriba, las siguientes expresiones para los límites característicos:

$$a^* = k \cdot w \cdot \sqrt{r_0/t_g + r_0/t_0} \quad a^\# = \frac{2 \cdot a^* + (k^2 \cdot w)/t_g}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)} \quad (1)$$

Hay que tener mucho cuidado con la obtención de estas formulas, al ser basicamente dependientes de las incertidumbres, tambien lo van a ser de las expresiones utilizadas para la obtención de la concentración de actividad. Por ejemplo, las formulas de arriba serian aplicables en el recuento alfa por contador proporcional, sin embargo, si se quieren utilizar para el recuento beta, hay que introducir una corrección en la formula de la concentración de

actividad, llamada cross-talk o spill-over, relacionada con las cuentas que el equipo registra en el canal beta procedente de las emisiones alfa.

En este caso, si se realiza un proceso similar al que hemos seguido en los párrafos anteriores, se obtiene una expresión para el límite crítico que es formalmente idéntica a la del caso de anterior de recuento directo,

$$a_{\beta}^{\#} = \frac{2 \cdot a_{\beta}^* + (k^2 \cdot w) / t_g}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

Sin embargo el límite crítico que aparece en esta expresión, presenta un aspecto completamente diferente, y bastante más complejo, que el anterior:

$$a_{\beta}^* = k \cdot w \cdot \sqrt{(\chi(r_{g\alpha} - r_{0\alpha}) + r_{0\beta}) / t_g + r_{0\beta} / t_0 + T(\chi)}$$

Donde χ es el cross-talk y la función $T(\chi)$ se define como

$$T(\chi) = (r_{g\alpha} - r_{0\alpha})^2 u^2(\chi) + \chi^2 (r_{g\alpha} / t_g + r_{0\alpha} / t_0)$$

Siendo

$$u(\chi) = \sqrt{\chi(\chi + 1) / (r_{s\alpha} \cdot t_{s\alpha})}$$

Se debe insistir en el hecho de que aunque diferentes normas ISO desarrollan las formulas específicas para diferentes procedimientos, cambios y correcciones sobre los mecanismos de cálculo de la concentración de actividad que estos documentos presentan, pueden conducir a modificaciones en las expresiones de cálculo de los límites característicos, que deben ser analizadas.

III.- ISO 11929 – sobre sus aproximaciones

Sobre sus aproximaciones:

1.- Se puede analizar en qué se transformarían las expresiones (1), obtenidas para el recuento directo, si los tiempos de recuento de muestra y de fondo fueran iguales, situación que es muy habitual en los procedimientos seguidos por los laboratorios, obteniéndose

$$a^* = \frac{k \cdot w}{t} \cdot \sqrt{2N_0} \qquad a^{\#} = \frac{(k \cdot w / t)(2\sqrt{2N_0} + k)}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)} \qquad (2)$$

Donde se han puesto las tasas de recuento en función del número de cuentas

2.-En un segundo paso, se puede considerar en estas anteriores ecuaciones la situación en que $k^2 u_{rel}^2(w) \ll 1$

Situación que transforma las ecuaciones (2) anteriores en:

$$a^* = \frac{k \cdot w}{t} \cdot \sqrt{2N_0} \qquad a^\# = \frac{k \cdot w}{t} (2\sqrt{2N_0} + k) \qquad (3)$$

Se puede analizar, en este punto, cuales son las implicaciones de esta segunda aproximación:

Considerando $k=1.65$, el que $k^2 u_{rel}^2(w) \ll 1$, implica que $u_{rel}(w) \ll 0.61$. es decir que, en este caso, la incertidumbre con que se evalúa el producto de la masa por la eficiencia es mucho menor que el 61%. Situación bastante habitual, pero que si el número de factores que se incluyen en w es elevado, puede no ser tan evidente (por ejemplo, factores de autoabsorción, geométricos, etc.) .

3.- En un tercer paso, se puede considerar que ocurriría con las ecuaciones (3) anteriores si:

$$k \ll 2\sqrt{2N_0}$$

En este caso, se obtendría

$$a^* = \frac{k \cdot w}{t} = \sqrt{2N_0} \qquad \text{y, para el límite de detección} \qquad a^\# = \frac{k \cdot w}{t} 2\sqrt{2N_0} = 2a^* \qquad (4)$$

Considerando la forma más simple para w , y el valor de $k = 1.65$, la expresión para el límite de detección se puede reescribir como:

$$a^\# = \frac{1}{V \cdot t \cdot \varepsilon} 4.6\sqrt{N_0}$$

Que no es más que la clásica expresión par el límite de detección, en cuentas, $L_D = 4.6\sqrt{N_0}$, multiplicada por el factor de paso de cuentas a becquerelios, que en este caso es: $\frac{1}{V \cdot t \cdot \varepsilon}$

Y, tal y como se ha hecho en el caso anterior, se puede analizar, en este punto, cuales son las implicaciones de esta aproximación:

Considerando $k=1.65$, el que $k \ll 2\sqrt{2N_0}$, implica que $N_0 \gg 0.34$. Es decir que el número total de cuentas de fondo, sea muy superior a 0.34. Situación que puede no ser muy habitual en, por ejemplo, contadores proporcionales en canal alfa, si el tiempo de recuento es corto.

Por lo tanto, se puede concluir que en el caso de recuento directo, la formulación reducida para el límite de detección:

$$a^\# = 2a^* = \frac{1}{V \cdot t \cdot \varepsilon} 4.6\sqrt{N_0} \qquad (5)$$

Se puede usar si y solo si

- Tiempos de recuento fondo y muestra son iguales
- Se cumple la desigualdad $u_{rel}(w) \ll 0.61$
- Se cumple la desigualdad $N_0 \gg 0.34$

Lógicamente, cada laboratorio deberá realizar una análisis de la dispersión que se introduce en los valores del límite de detección si se utilizan las expresiones aproximadas (3, 4 o 5) o bien las expresiones generales (1 o 2), en función de los métodos de trabajo del laboratorio, de los requerimientos del cliente y de su propio sistema de calidad.

Por ejemplo, se pueden realizar análisis de esas dispersiones en los siguientes supuestos:

1.- Determinación alfa total por contador proporcional, con tiempos de recuento de muestra y fondo iguales y considerando la existencia del factor de autoabsorción f , por lo tanto.

$$w = \frac{1}{V \cdot t \cdot f}$$

Se va a analizar la dispersión ($\Delta L_D(\%)$) que se produce entre los valores que proporcionan las expresiones (2) y (3). Por lo tanto entre las expresiones completas pero con tiempos de recuento iguales y la expresión derivada de la aproximación $k^2 u_{rel}^2(w) \ll 1$.

En este caso:

La incertidumbre relativa de w , calculada según el GUM, sería:

$$u_{rel}^2(w) = u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(\varepsilon) + u_{rel}^2(f_a) = u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(A) + u_{rel}^2(C_s) + u_{rel}^2(f_a)$$

Donde A es la actividad del trazador y C_s el número de cuentas en el recuento de este:

Podemos realizar una grafica de $\Delta L_D(\%)$ en función de $u_{rel}(f)$, para diferentes valores de las otras incertidumbres, obteniéndose la siguiente figura.

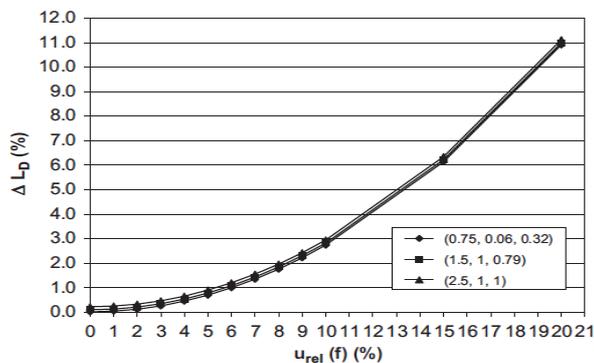


Fig. 8. Case 2: Variation of ΔL_D for the different situations of $u_{rel}(A)$, $u_{rel}(V)$, $u_{rel}(C_s)$ percent uncertainties considered in the figure, respectively, seen in the box, as function of the uncertainty in the self-absorption factor $u_{rel}(f)$.

(M. Herranz, R. Idoeta, F. Legarda. Evaluation of uncertainty and detection limits in radioactivity measurements. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 595 (2008) 526–534)

Donde, se puede apreciar que, por ejemplo, el tener calculado el factor de autoabsorción con una incertidumbre $u_{rel}(f) = 0.19$, lo que no es excesivo para autoabsorciones alfa, conduce a una dispersión entre el límite de detección real y el aproximado del orden 10%.

Lógicamente cada laboratorio, y para cada procedimiento, debe de establecer cuáles son sus tolerancias sobre el LID en función de los valores que deba o desee alcanzar.

2.- Como siguiente ejemplo, se puede analizar esa misma dispersión, cuando además de la aproximación anterior, $k^2 u_{rel}^2(w) \ll 1$ se cumpla la segunda de ellas $k \ll 2\sqrt{2N_0}$. Por lo tanto, se va a analizar la dispersión entre las expresiones (2) y (5).

Y, de nuevo para el recuento alfa total, se puede representar esa dispersión ($disp L_D$) en función de la tasa de recuento de fondo, en cuentas por minuto (cpm), para diferentes tiempos de recuento, obteniéndose la figura que aparece a continuación.

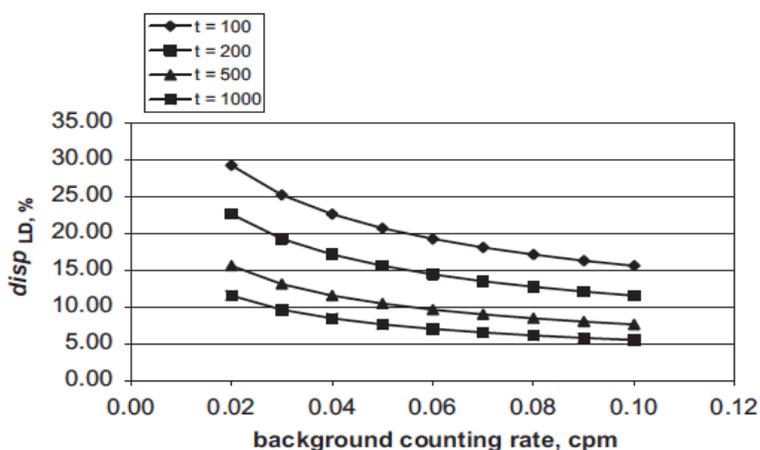


Fig. 11. Case 2: Variation of $disp L_D$ for the different counting times, in minutes, as function of the background counting rate.

(M. Herranz, R. Idoeta, F. Legarda. Evaluation of uncertainty and detection limits in radioactivity measurements. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 595 (2008) 526–534)

En ella se puede apreciar, por ejemplo, que si tenemos un contador proporcional típico, con una tasa de recuento de fondo alfa de 0.04 cpm (por encima de 0.1, estaría fuera de características) y se mide durante un tiempo de 100 minutos, obtendríamos un valor de $N_{0=4} < 0.34$, sin embargo la dispersión entre los valores verdadero y aproximado del límite de detección, sobrepasaría el 20%.

De nuevo, y como se ha comentado en el caso anterior, debe de ser el propio laboratorio el cual en función de los requerimientos de sus clientes y de sus propias tolerancias, establezca la conveniencia o no de trabajar con expresiones aproximadas.

IV. ISO 11929 – sobre su uso

Es importante señalar que teóricamente, los resultados de las medidas deben compararse con el umbral de decisión, o límite crítico, y no con el límite de detección.

Ahora bien, usos establecidos y dificultades derivadas de la gestión y uso de las bases de datos, consagran el uso, tradicional en bastantes países, del límite de detección como umbral de decisión.

V. ISO 11929 – sobre su futuro

Esta norma se basa en el GUM, por lo tanto, sus límites de aplicación los marca este, el cual solo es aplicable si:

- 1.- Siendo $a = f(x_i)$; sólo x_i y $u(x_i)$ son conocidos.
- 2.- El modelo de evaluación es lineal o se puede aproximar como tal (gaussiana)
- 3.- Ninguna de las $u(x_i)$ es fuertemente dominante ni muy grande, en el límite. Hay que darse cuenta, que en el límite esto conduciría a lo siguiente:

Si $u_{rel}(w) \geq 0.61$, esto implicará que siendo $k = 1.65$, se obtendrá un valor para $k^2 u_{rel}^2(w) \geq 1$ y, por lo tanto, el límite de detección, obtenido a partir de la expresión general.

$$a^{\#} = \frac{2 \cdot a^* + (k^2 \cdot w) / t_g}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

Alcanzará un valor negativo o infinito. En cualquier caso, sin sentido físico.

Desde la redacción de la norma ISO 11929, que se publicaría más adelante, en el 2010. Se ha revisado el GUM y se ha publicado su suplemento, si las tres condiciones anteriores no se cumplen, hay que usar este nuevo documento para el cálculo de incertidumbres, lo que supone usar:

- Estadística Bayesiana
- Principio de Máxima Entropía

- Métodos de Monte – Carlo

Por lo tanto, se está iniciando la revisión de la norma ISO 11929, en la cual se deben de tener en cuenta estas consideraciones para ampliar su rango de aplicación.

VI. ISO 11929 - Conclusiones

- * La formulación ISO 11929 no conduce a formulas radicalmente distintas de las más convencionales (incluido MARLAP).
- * La formulación ISO 11929 conduce a formulas generales que los usos del laboratorio puede simplificar, siempre y cuando se valoren las implicaciones de las aproximaciones realizadas para ello
- * Al ser esta formulación fuertemente dependiente de la incertidumbre total, cualquier pequeña modificación respecto a los procedimientos estándar, que conduzca a modificaciones en las formulas utilizadas para el cálculo de la concentración de actividad, debe analizarse desde el punto de vista de su impacto en las expresiones de los límites característicos.
- * Los límites de validez de esta norma son los que están explicitados en el GUM, y deben de ser tomados en consideración.

VII. Referencias

ISO 11929: 2010, Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation -- Fundamentals and application.

M. Herranz, R. Idoeta, F. Legarda. Evaluation of uncertainty and detection limits in radioactivity measurements. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 595 (2008) 526–534

ISO/IEC Guide 98-1:2009, Uncertainty of measurement -- Part 1: Introduction to the expression of uncertainty in measurement (GUM).

ISO/IEC Guide 98-3:2008/Suppl 1:2008, Propagation of distributions using a Monte Carlo method (GUM Suppl. 1)

Aspectos relevantes en la evaluación de incertidumbres en medidas de radiactividad ambiental; algunos ejemplos

Juan Pedro Bolívar Raya

Departamento de Física Aplicada. Universidad de Huelva. Email: bolívar@uhu.es

1. Introducción

Diversas aplicaciones de la radiactividad ambiental requieren de una determinación de las concentraciones de actividad (Bq kg^{-1} ó Bq m^{-3}) en diversos tipos de muestras, y con un determinado grado de precisión, o sea con mayor o menor incertidumbre, el cual depende de la aplicación de que se trate.

Las etapas básicas en la estimación de la incertidumbre de una medida radiométrica de un determinado radionucleido son: 1) Calcular la actividad del blanco y su incertidumbre; 2) Descontar a la actividad total de la muestra la actividad del blanco; 3) Calcular la incertidumbre de la actividad de la muestra, teniendo en cuenta la de la actividad total y la incertidumbre del blanco; 4) Normalizar la actividad por la cantidad de muestra (masa o volumen), con objeto de calcular la “concentración de actividad” del radionucleido de interés.

Para garantizar la calidad del resultado del ensayo, como actualmente se denomina la realización de una medida de una cantidad o mesurando, se debe tener en cuenta:

- a. la fiabilidad de los resultados y en una expresión cuantitativa de esa fiabilidad, como es la incertidumbre;
- b. el nivel de confianza, que puede inferirse del resultado del ensayo y de la incertidumbre expandida asociada.

Otros aspectos relacionados con la calidad son la incertidumbre asociada a la repetibilidad (propio laboratorio), la reproducibilidad (variaciones intralaboratorios), la exactitud, la robustez y la selectividad son también importantes para caracterizar la calidad de un método de ensayo.

Algunos aspectos a tener en cuenta en la problemática de evaluar la incertidumbre de una medida serían (ILAC-G17, 2012):

1. La incertidumbre de la medida debe proporcionar información suficiente para fines comparativos entre los resultados de distintos laboratorios, o distintas muestras.
2. La comunidad científica tiene todavía que formular una estrategia para los resultados de los ensayos cualitativos.
3. Como requisito básico debe estimarse la incertidumbre global, normalmente denominada “incertidumbre combinada”, o determinarse sus principales componentes.

4. Como base para estimar la incertidumbre de medida, hay que utilizar los datos experimentales disponibles (como gráficos de control de calidad, validación, ensayos de intercomparación, ensayos de aptitud, materiales de referencia certificados (MRC), manuales, etc.).
5. Utilizar un método normalizado para la evaluación de la incertidumbre, donde se indiquen las ecuaciones de cálculo y metodología, es muy recomendado ya que permite comparar resultados de diferentes laboratorios.

2. Algunos conceptos a tener en cuenta

Los términos “ensayo” y “medición” suelen confundirse, pero corresponden a dos conceptos claramente definidos en la norma ISO. Así, en metrología se utiliza el término “mensurando” cuando hablamos de la “cantidad a medir en un objeto de una determinada magnitud física”, mientras que en los ensayos se prefiere el término “característica” como una propiedad que ayuda a identificar o diferenciar elementos de una población dada (Currie, 1968; Dietrich, 1991).

Las diferencias terminológicas en las actividades de “medición” y “ensayo” se ven más claramente cuando se comparan las definiciones siguientes: 1) Medición es el conjunto de operaciones que tienen por objeto determinar el valor de una magnitud; 2) mientras que Ensayo (Guía ISO/IEC 2) es toda operación técnica que consiste en la determinación de una o varias características de un producto, proceso o servicio dado, de acuerdo con un procedimiento especificado.

Por consiguiente, un mensurando sería un caso particular de una característica según se define en ISO 3535, en el sentido de que una característica claramente definida puede considerarse un mensurando. En particular, una característica cuantitativa es una “magnitud”, cuyo valor concreto en un objeto de denomina “cantidad”, y se determina en un ensayo o proceso de medida. Por tanto, una medida es un ensayo particular donde el resultado es la obtención de la cantidad de una magnitud en un objeto específico, normalmente denominado “muestra”.

Un proceso de medida suele generar un resultado que, en principio, es independiente del método de medida, salvo por las diferentes incertidumbres asociadas a los distintos métodos de medida. Por ejemplo, cabe esperar que los valores de temperatura indicados por un termómetro de mercurio y un termómetro con resistencia de platino sean compatibles, pero la incertidumbre asociada al primer valor será mucho mayor que la asociada al segundo.

El resultado de un ensayo puede depender, y a veces mucho, del método y del procedimiento específico utilizados para determinar la característica. En general, diferentes métodos de ensayo pueden dar resultados distintos, porque una característica no es necesariamente un mensurando bien definido. Por ejemplo, una de las propiedades que determinan si un residuo es peligroso es ser «Irritante» (código H4), y que se aplica a “sustancias y preparados no corrosivos que puedan causar reacción inflamatoria por contacto inmediato, prolongado o repetido con la piel o las mucosas”. Para ello deberá realizarse un determinado tipo de ensayo normalizado, cuyo resultado no es una cantidad con unas determinadas unidades, sino que es el efecto que produce su aplicación a la piel.

En los procedimientos de medida, las condiciones ambientales y operativas se pueden ajustar a unos valores normalizados, o medirse y aplicar después unos factores de corrección que permitan expresar el resultado en términos de unas condiciones normalizadas. Por ejemplo, en

medidas dimensionales, se determina la temperatura de las piezas para corregir el resultado teniendo en cuenta los efectos de la dilatación térmica, y cuando se miden flujos de gases, se mantienen la presión y la temperatura a unos valores fijos, o bien se miden y los valores obtenidos se utilizan como base para corregir el resultado.

También existe bastante debate sobre los dos tipos de incertidumbres, las de tipo estadístico o incertidumbres aleatorias (tipo A), y las que no tienen causas debidas al hazar (tipo B). Entre estos últimos están los errores de calibración, condiciones ambientales no similares a las del proceso de calibración de los instrumentos, errores groseros del observador, etc. A las primeras suelen llamarse incertidumbres Tipo A, mientras que al segundo grupo de incertidumbres suele denominarse incertidumbres “sistemáticas”, o de Tipo B. En la práctica, la única componente de incertidumbre tipo B es la debida al patrón, porque se considera que las condiciones en que se efectúan las medidas en los laboratorios, las otras incertidumbres tipo B son muy inferiores a las de tipo A. En caso contrario se sumarían las varianzas fr smbod tipos de incertidumbres.

3. Directrices generales en la evaluación de la incertidumbre de una medida

Consideraciones generales

El primer aspecto a tener en cuenta es que se determinará de forma separada la *incertidumbre estándar* de tipo A (S_A) y la de tipo B (S_B), la cual coincidirá habitualmente con la incertidumbre debida al patrón o proceso de calibración (EUROCHEMICAL, 2000).

La incertidumbre combinada (U_C), se obtiene aplicando la ley de la suma cuadrática de las desviaciones estándar de tipo A y B, mediante la expresión:

$$U_C^2 = S_A^2 + S_B^2$$

Cuando la incertidumbre se expresa con un determinado grado de confianza (α), a ésta se le denomina *incertidumbre expandida* (U_e), normalmente el 95%. Si la distribución estadística es simétrica, ésta se calcula multiplicando la incertidumbre estándar (S), por el factor de cobertura k , que depende del grado de confianza seleccionado ($U_e = k \cdot U_e$).

En la práctica, la idoneidad de los métodos de ensayo utilizados para realizar ensayos rutinarios suele comprobarse por medio de estudios de validación y verificación del método. Los datos así obtenidos sirven para analizar la calidad del método de evaluación de la incertidumbre de los método de medida. Así, la validación de los métodos de ensayo cuantitativos permiten conocer algunos, o todos los parámetros siguientes (ISO, 1994):

Precisión. Los estudios realizados en un laboratorio permiten conocer la precisión del método en condiciones de *repetibilidad* y en condiciones intermedias, siendo lo ideal que se realicen en distintos momentos, por diferentes operadores y con diferentes tipos de objetos de ensayo. La precisión observada con un procedimiento de ensayo es un componente esencial de la incertidumbre global, ya se determine mediante una combinación de varianzas individuales o mediante un estudio de todo el método en funcionamiento.

Sesgo. El sesgo de un método de ensayo se determina casi siempre analizando materiales de referencia o muestras de ensayo relevantes. El objetivo suele ser la detección y eliminación de sesgos significativos, o errores sistemáticos. En general, la incertidumbre asociada al sesgo es un importante componente de la incertidumbre global.

Linealidad. La linealidad es otra importante propiedad de los métodos utilizados para realizar medidas dentro de un cierto rango de valores, y se analiza midiendo diferentes muestras de concentraciones variables en el rango de interés. Otra forma de evitar este efecto es eligiendo un rango operativo más restringido. Los datos sobre la precisión global suelen tener suficientemente en cuenta cualquier desviación de la linealidad que persista. Se debe intentar que la desviaciones por no linealidad sea insignificantes respecto a las incertidumbres asociadas a la calibración, y así no habrá que realizar ninguna otra evaluación de la incertidumbre.

Sensibilidad. Se puede establecer el límite inferior de operabilidad de un método de ensayo. El valor obtenido no es directamente relevante para la evaluación de la incertidumbre. La incertidumbre en la región de, o cerca de ese límite inferior, suele ser muy grande comparada con el valor del resultado, lo cual plantea dificultades prácticas para la evaluación y la expresión de la incertidumbre.

Selectividad y especificidad. Estos términos hacen referencia a la capacidad de un método de medida para identificar al radionucleido de interés en presencia de interferencias. Es un concepto cualitativo que no proporciona directamente información sobre la incertidumbre, aunque, en principio, la influencia de interferencias puede utilizarse para evaluar la incertidumbre por errores groseros.

Robustez. Trata de analizar la influencia en la sensibilidad de las diferentes variables que influyen en el límite de detección. Por ejemplo, cómo interviene un determinado interferente en el grado de purificación de una resina, o cómo influye en el rendimiento químico en la electrodeposición de un radionucleido.

A modo de resumen, se debe analizar el grado de representatividad de la incertidumbre evaluada, a partir del tipo de efectos que influyen en las condiciones normales de aplicación del método de medida, además de abarcar el rango de valores y los tipos de matrices a los que se aplica un método específico. En este sentido, resultan particularmente apropiadas las estimaciones de la precisión que consideran fuentes de variación muy distintas.

Hay otras fuentes de incertidumbres, que normalmente en medidas de radiactividad ambiental son mayores a las analíticas, que deben tenerse en cuenta. Así, siempre tenemos una incertidumbre de muestreo, la cual puede proceder del propio instrumento que realiza el muestreo (medida del volumen de aire muestreado, del espesor del suelo extraído, etc.), o de que la muestra extraída nunca puede representar a toda la población.

Presentación de los resultados

Un ensayo cuantitativo produce siempre un valor numérico más la incertidumbre asociada, que deben expresarse en el Sistema Internacional de unidades (SI), y en general deben seguirse las directrices siguientes. Habitualmente la incertidumbre de una medida se expresa como *incertidumbre expandida* (U), con un nivel de confianza dado (generalmente el 95%), y se obtiene multiplicando la incertidumbre combinada (U_c) por el factor de cobertura (k), cuyo valor dependerá del nivel de confianza deseado. Así, por ejemplo, es muy habitual un valor de $k = 2$ para un nivel de confianza del 95% y datos distribuidos normalmente (ISO, 1995).

El resultado de una medida de la cantidad X se expresará como:

$$X = x \pm U \text{ (% confianza ó valor de } k)$$

, indicándose el nivel de confianza entre paréntesis, el cual dependerá de la naturaleza de la distribución de probabilidad de la cantidad X. A continuación indicamos algún ejemplo.

Distribución de Poisson

Una variable aleatoria discreta ($x = 1, 2, 3, \dots$) sigue una distribución de Poisson cuando la probabilidad de obtener "éxito" en un suceso elemental es muy baja. Por ejemplo, el número de seísmos al año en una zona geográfica suele ser bajo (suceso elemental es la ocurrencia de un seísmo en un año), el número de muertos al año en accidente de tráfico en una ciudad pequeña suele ser bajo (menos de 1-2 decenas), el número de erratas de por página escrita, etc. En este caso, el único parámetro conocido de la distribución es su *valor medio* (μ), y la probabilidad de obtener un valor concreto x de la variable aleatoria X será:

$$P_p(x, \mu) = \frac{\mu^x}{x!} e^{-\mu}$$

Con una desviación estándar dada por:

$$\sigma \approx \sqrt{\mu} \approx \sqrt{N_i}$$

En la figura siguiente se muestra la forma de la distribución de Poisson según aumenta el valor medio de la misma, observándose que para valores pequeños de μ la curva es asimétrica, tendiendo a ser simétrica para valores de $\mu > 10$, pudiéndose aproximar ésta a la distribución de Gauss.

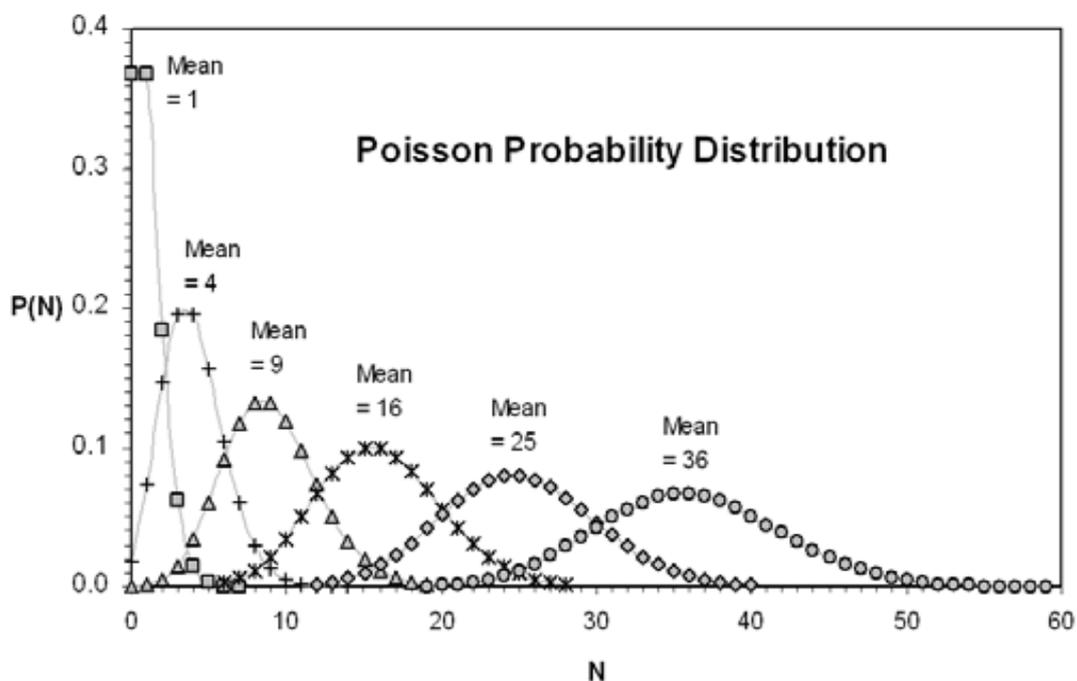


Figura 1. Forma de la distribución de Poisson según aumenta el valor medio de la variable aleatoria X.

Consideremos el siguiente ejemplo. El valor medio del número de cuentas en un recuento radiactivo realizado durante 1 minuto es $\langle N \rangle = 3$ cuentas. Nos podemos preguntar, ¿qué probabilidad existe de que en un determinado recuento obtengamos más de 4 cuentas, o sea,

$N > 4$ cuentas. Aplicando la ecuación anterior se obtiene que $P(x > 4; \mu = 3) = 0.19 = 19\%$. Este resultado significa que en 100 recuentos que hagamos de 1 minuto para la muestra, en aproximadamente 19 veces obtenemos más de 4 cuentas, o sea, $N = 5, 6, 7, \dots$

En las medidas de radiactividad ambiental nunca se conoce el valor medio verdadero del recuento (μ), por lo que éste se estima a partir del número de cuentas (N), observadas en un determinado tiempo de recuento, expresándose el resultado de la media como:

$$X = N \pm N^{1/2}$$

Distribución normal

La mayoría de las magnitudes físicas siguen una distribución normal, salvo en los recuentos radiactivos con pequeños números de cuentas detectadas. Normalmente nos encontramos con estas tres posibilidades:

1. Existe una contribución única y dominante a la incertidumbre, que se origina de una distribución normal, y los correspondientes grados de libertad son mayores de 30 ($N = ngl =$ número de cuentas, número de medidas de la misma cantidad, etc.).
2. Las tres principales contribuciones a la incertidumbre son de tamaño similar.
3. Las tres principales contribuciones son de tamaño similar y los grados efectivos de libertad son mayores de 30.

En estas circunstancias, puede afirmarse que la incertidumbre expandida indicada se basa en una incertidumbre combinada multiplicada por un factor de cobertura $k = 2$, que para una distribución normal proporciona un nivel de confianza de aproximadamente el 95%.

Distribución t de Student

La distribución t de Student puede presuponerse siempre que se cumplan las condiciones de normalidad, pero el número de grados de libertad s inferior 30. En estas circunstancias habremos de calcular la desviación estándar de la media ($S_{<x>}$), normalmente estimada a partir de la desviación estándar muestral (S_x), dividida por el número de valores (n).

$$S_{<x>} = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - <x>)^2}{n(n-1)}}$$

Y la incertidumbre expandida indicada se basará en la incertidumbre típica (fórmula anterior) multiplicada por un factor de cobertura (k), que para una distribución t de Student y un nivel de confianza del 95%, su valor depende del número de grados de libertad $ngl = n-1$.

No se conoce la distribución de probabilidad de la cantidad X

Si no se conoce la función de distribución de probabilidades de la magnitud física que deseamos medir, que no es el caso en radiactividad ambiental, la incertidumbre de la cantidad medida puede estimarse mediante (ISO, 1999):

- indicar las magnitudes y los parámetros que pueden tener una influencia significativa en la incertidumbre y estimar su contribución a la incertidumbre global;

- utilizar la desviación estándar obtenida en experimentos de repetibilidad, o reproducibilidad si son varios laboratorios, que pueda obtenerse en validaciones, controles de calidad internos y ensayos de intercomparación;
- datos recientes de los controles de calidad internos con objeto de ampliar la base estadística utilizada para la evaluación de la incertidumbre;
- nuevos datos obtenidos de la participación en ensayos de intercomparación.

A continuación vamos a discutir cómo evaluar la incertidumbre en dos casos muy habituales en medidas de radiactividad ambiental: a) espectrometría alfa; b) espectrometría gamma.

4. Evaluación de la incertidumbre en espectrometría alfa con detectores de semiconductor.

Podemos establecer un protocolo general en la medida de una muestra radiactiva por espectrometría alfa:

1. Homogeneización de la muestra
2. Tomar una alícuota de la muestra
3. Tomar y medir a la vez una muestra blanco (muestra con actividad nula)
4. Aplicar el mismo procedimiento de medida a la muestra y al blanco
5. Calcular la actividad del blanco (A_b) y de la muestra sin considerar el blanco (A')
6. Calcular la incertidumbre de la muestra sin blanco ($S_{A'}$) y la del blanco (S_{Ab})
 - a) Identificar las fuentes de incertidumbre
 - b) Cuantificar la incertidumbre estándar de cada componente
 - c) Calcular la incertidumbre estándar combinada
 - d) Determinar la incertidumbre expandida con el nivel de confianza establecido (α) (factor de cobertura, k) (Normalmente $k = 1.96$, $\alpha = 95\%$)
 - e) Expresar la actividad de la muestra y su incertidumbre

Vamos a considerar el blanco como una muestra de actividad a la que le aplicamos el mismo procedimiento que a las muestras reales. Aplicando el método de dilución isotópica, la actividad global (A_g) de la muestra, que incluye la aportación del blanco, vendrá dada por la expresión:

$$A_g(mBq) = \frac{G - F}{G_0 - F_0} m_0 a_0$$

, donde G son las cuentas totales del pico asociado al radionucleido problema, F en fondo del detector en dicho pico. El subíndice "0" indica al trazador, siendo m_0 la masa de trazador y a_0 su concentración de actividad (mBq/g de disolución patrón).

La actividad de la muestra vendrá dada por $A = A_g - A_b$, donde A_b es la actividad medida en la muestra blanco considerándola como una muestra aplicando la ecuación anterior. La incertidumbre estándar de A vendrá dada por:

$$S(A)^2 = S(A_g)^2 + S(A_b)^2$$

La *concentración de actividad (a)* del radionucleido de interés se determina dividiendo por la masa (m) ó volumen de muestra (V), o cualquier otra magnitud extensiva de la muestra: $a = A/m$. La incertidumbre estándar de la actividad total (A_g) de la muestra vendrá dada por la ecuación:

$$S(A_g) = A_g \left(\frac{G + S_F}{G - F} + \frac{G_0 + S_{F0_0}}{G_0 - F_0} + \left(\frac{S a_0}{a_0} \right)^2 + \left(\frac{S m_0}{m_0} \right)^2 \right)^{1/2}$$

Y la ecuación anterior también se aplicará para determinar la incertidumbre estándar de la muestra blanco, y de ésta calculamos la actividad (A), la incertidumbre (S(a)), mediante las ecuaciones:

$$S(A)^2 = S(A_g)^2 + S(A_b)^2, \text{ mediante:}$$

$$S(a) = a \cdot [(S_A/A)^2 + (S_m/m)^2]$$

En la tabla 1 se observa que el valor de la concentración de actividad y su incertidumbre es prácticamente independiente de la actividad del blanco cuando la actividad (mBq) de la muestra es considerablemente superior a la del blanco (unas 10 veces superior), lo cual ocurre hasta W3. Por ejemplo, para la muestra de concentración 2.5 mBq/kg (unos 12 mBq), las diferencias entre considerar o no el blanco comienzan a ser algo significativas.

Blanco = 1.31 ± 0.10 mBq (t = 3 días)				Blanco = 0		
Concentración de actividad (mBq/kg)						
W1	43.5	±	1.3	43.9	±	1.3
W2	11.7	±	0.4	12.0	±	0.4
W3	2.55	±	0.19	2.92	±	0.14
W4	0.54	±	0.10	0.84	±	0.06
W5	0.09	±	0.04	0.31	±	0.03
W6	0.01	±	0.05	0.27	±	0.04

Tabla 1. Concentración de actividad e incertidumbre estándar para muestras de agua con distinta concentración de actividad, considerando o no el blanco. Volumen muestra = 5 L.

La conclusión es que las hojas de cálculo deben considerar la actividad de la muestra blanco, recomendándose que por cada 4-6 muestras debe hacerse una muestra blanco. El caso analizado en espectrometría alfa puede extrapolarse directamente a otras técnicas como el recuento alfa total (contadores proporcionales, Geiger-Muller, etc.), o al beta, o a centelleo líquido.

5. Evaluación de incertidumbre en espectrometría gamma.

Al contrario que la espectrometría alfa, que no requiere una función de calibración, a no ser que deseemos estimar el rendimiento de recuperación, en espectrometría gamma con detectores de semiconductor se requiere una calibración que permita calcular la eficiencia de fotopico para la energía de interés (Bakr y Ebaid, 2011). Si el radionucleido problema está presente tanto en la muestra a medir como en la muestra de calibración, no es necesario

obtener una curva de calibración; en caso contrario, se requiere determinar la curva de la eficiencia en función de la energía del fotón gamma (ASTM, 2006; CSN, 2003).

En el primer caso, la fórmula para calcular la concentración de actividad será:

$$a_i = \frac{t_0 N_i m_i a_0}{t_i N_0 m_0 f_a f_s f_p}$$

Donde, f_a es el factor de corrección por autoabsorción debido a la diferente densidad y composición de la muestra problema y la de calibración; f_s es el factor de corrección por efecto suma, el cual será muy pequeño ya que se usa el mismo radionucleido para calibrar; f_p es el factor de corrección por diferente posicionamiento de la muestra problema y de calibración; N_i es la tasa de cuentas en el pico de interés de radionucleido estudiado (i); a_0 es la concentración de actividad del patrón; y finalmente m será la masa de la muestra. El subíndice "0" se refiere al fondo del detector.

Consideremos la medida de una muestra de ^{137}Cs con un detector HPGe, obteniéndose: $N_i = 1640 \pm 90$ (5.5%) y $N_0 = 8740 \pm 112$ (1.3%) cuentas en el pico 661.7 keV (Muestra) \rightarrow 5.5% ($k=1$), la incertidumbre del patrón es del 1.5%, y $m_i = 60.12$ g. El factor de autoabsorción depende mucho del espesor de la muestra y de la composición, pero supongamos que posee una incertidumbre en torno al 2%. Despreciamos los efectos suma y la incertidumbre por posicionamiento de la muestra se ha evaluado en menos de un 0.5% (despreciable).

Aplicando una propagación cuadrática de incertidumbres relativas de cada uno de los términos de la ecuación anterior, obtenemos una incertidumbre estándar combinada relativa del 5.8%. Si analizamos el origen de esta incertidumbre, el 88% procede del recuento de la muestra, y sólo el 5% procede del patrón, ya que éste ha medido durante un tiempo largo y posee una alta actividad. La incertidumbre del patrón sólo aporta un 6.6% del total de la incertidumbre de la muestra, mientras que la autoabsorción, el efecto suma y las desviaciones en el posicionamiento de la muestra sólo aportan un 0.4% del total de la incertidumbre combinada.

6. Conclusiones y recomendaciones finales

La incertidumbre combinada asociada a toda medida radiométrica debe ser calculada con objeto de poder comparar las medidas realizadas por diferentes laboratorios, evaluar si un determinado parámetro radiológico está o no por encima de un determinado límite o valor guía, o con objeto de proporcionar el intervalo dentro del cual se encuentra el valor verdadero de la concentración de actividad de la muestra.

La protección radiológica del medio ambiente y del público general requiere asegurar que los resultados de los diferentes laboratorios sean compatibles entre sí, y para ello se debe conocer la incertidumbre expandida asociada con cada una de las medidas aportadas por los distintos laboratorios. La gestión adecuada de cualquier accidente radiológico exige conocer las incertidumbres de las medidas proporcionadas por los laboratorios, y que éstas son trazables a nivel internacional. Por ello es también muy importante conseguir armonizar los procedimientos de evaluación de incertidumbres para las diferentes técnicas radiométricas.

Por último, resaltar que todavía quedan algunas lagunas en la forma de evaluar las incertidumbres por los laboratorios, las cuales deberían solventarse en un breve período de tiempo. En concreto, llama la atención que ningún manual ni artículo trate de forma detallada cómo se calculan las incertidumbres en medidas donde el blanco de procedimiento es

significativamente superior al blanco instrumental, como son los casos habituales de la espectrometría alfa, medidas de alfa y beta total, o recuentos por centelleo líquido.

7. Referencias

ASTM D3649-06, Standard Practice for High-Resolution Gamma-ray Spectrometry of Water, ASTM (2006).

Bakr W. F. y Ebaid Y. Y. Quantification of uncertainties in gamma ray spectrometric measurements: a case study. *Journal of Nuclear and Radiation Physics*, 6, 55-67 (2011)

Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) Procedimiento para la evaluación de incertidumbres en la determinación de la radiactividad ambiental. Colección Informes Técnicos Procedimiento 1.3 (2003).

Currie L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Analytical Chemistry* 40, 586-593 (1968).

DIETRICH, C.F. (1991), *Uncertainty, calibration and probability*, second edition, Adam-Hilger (Bristol)

EUROCHEM. EUROCHEMICAL/CITAC. Guide: quantifying uncertainty in analytical measurement. 2nd. Edition EUROCHEMICAL (2000).

ILAC-G17 (2012) Introducción del concepto de incertidumbre de medida en los ensayos, en asociación con la aplicación de la Norma ISO/IEC 17025.

International Standardization Organization (ISO) Estadística – Vocabulario y símbolos. Parte 2: Control estadístico de la calidad ISO/IEC 3534-2 ISO, Geneva, Switzerland (1994).

International Standardization Organization (ISO). Guide for the expression of the uncertainty in the measurement. ISO, Geneva, Switzerland (1995).

International Standardization Organization (ISO) General requirements for the for the competence of calibration and testing laboratories. ISO/IEC 17025. ISO, Geneva, Switzerland (1999).

IMPLANTACIÓN DE LA "CULTURA DE LA CALIDAD"

Carme Aguilar, Antonio Nieto, Sandra Peñalver Francesc Borrull

Departament de Química Analítica i Química Orgànica
Universitat Rovira i Virgili
Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària (URAIIS)
Consorci d'aigües de Tarragona, Carretera Nacional 340, Km. 1094
43895 L'Ampolla (Tarragona)

En los últimos años el número de laboratorios acreditados por ENAC en el ámbito de la radiactividad ambiental se ha incrementado de una manera notable. El principal objetivo que persiguen estos laboratorios es el de una mejora continua y también el hecho de poder ofrecer unos resultados de calidad a sus clientes siguiendo los criterios marcados por la norma 17025, ya que la acreditación ofrece garantías sobre la competencia técnica de estos laboratorios. No obstante, cabe señalar que el camino que lleva a la consecución de esta acreditación es bastante complicado ya que de entrada es importante considerar unas premisas previas que incluyen: el compromiso, la comunicación y la formación de todo el personal implicado.

Es fundamental que cuando se pretende implantar un sistema de calidad se involucre a todos los niveles de la organización y que exista el compromiso por parte de todos los integrantes del laboratorio. Además, es importante que se lleve a cabo una formación de todo el personal en relación a todas las tareas que éste vaya a desarrollar y también con su responsabilidad. La comunicación también es un factor clave que debe considerar a todas las partes interesadas. Así pues, una vez se tienen en cuenta todos estos factores preliminares y se tiene claro que se pretende conseguir la acreditación del laboratorio, la dirección del laboratorio se debe comprometer con el desarrollo e implementación del sistema de calidad. Por ello, se debe establecer cuál va a ser la política de calidad del laboratorio y en este sentido un esfuerzo importante tiene que ir encaminado a elaborar toda la documentación que se requiere: manual de calidad, procedimientos, registros, etc. Esta etapa es una de las más duras de todo el proceso ya que en los documentos que se generan se deben plasmar todos aquellos aspectos que se consideren dentro de la política de calidad que se pretende implantar como cualificación del personal, validación de métodos, participación en ejercicios de intercomparación, auditorías internas o evaluación de proveedores entre muchos otros aspectos. En esta etapa de elaboración de la documentación es clave que se consiga un elevado grado de flexibilidad para facilitar cualquier posible cambio por modificaciones técnicas por ejemplo.

Posteriormente llega el momento de enviar la solicitud de acreditación a ENAC quien procede a la evaluación. En esta fase hay la designación del equipo auditor y la "temible" auditoría que conlleva a la emisión del informe correspondiente y finalmente, una vez presentadas las posibles acciones correctoras a las desviaciones detectadas, se puede conseguir el certificado de acreditación.

En nuestro caso, la acreditación se consiguió en 2006, y cabe destacar que la tendencia a acreditarse por parte de los laboratorios especializados en la medida de la radiactividad ambiental queda claramente plasmada por el número de laboratorios acreditados hasta el momento que son 14, de los cuales la mitad son universitarios. De hecho cabe señalar que inicialmente las acreditaciones aparecieron principalmente en laboratorios de ámbito universitario (INTE, Universidad del País Vasco, ...) que realizaban ensayos de distintos parámetros radiactivos en muestras ambientales para los planes de vigilancia establecidos por el CSN y/o investigación, pero a medida que ha ido transcurriendo el tiempo y sobre todo con la entrada en vigor del RD140/2003, que establece la necesidad de analizar los parámetros de radiactividad en aguas de consumo, se han ido añadiendo otros laboratorios privados no especializados en el ámbito de radiactividad ambiental que ofrecen entro su cartera de servicios ensayos del RD (Labaqua, Iproma). En la figura siguiente se pueden observar los distintos campos de actividad a los que pertenecen los laboratorios acreditados hasta la fecha actual:

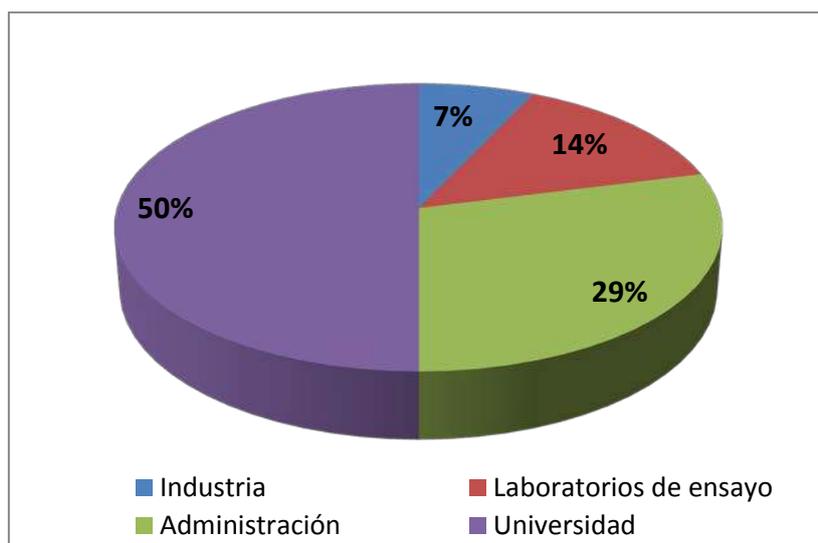


Figura 1. Ámbitos de actividad de los laboratorios acreditados por ENAC.

El hecho de acreditarse conlleva una serie de aspectos positivos, entre los que destacar entre otros:

- Aumento del reconocimiento y competitividad del laboratorio.
- Mejora de la documentación.
- Se potencia el espíritu de equipo y se aumenta la motivación del personal.
- Se promueve la concienciación de acciones correctoras y preventivas.
- Aumento de la satisfacción del cliente.

Por otro lado, también existen una serie de limitaciones de la acreditación que también es importante tenerlas en cuenta:

- Resistencia al cambio por parte del personal.
- Exceso de documentación que genera una estructura más "burocrática" y una pérdida de flexibilidad.
- En general hay poca formación del personal en temas de calidad.
- Costes económicos derivados excesivamente elevados .
- Bajo reconocimiento de la administración a los laboratorios acreditados.

No obstante, cabe destacar que a pesar que los aspectos negativos asociados a la acreditación son importantes y que, en algunos casos, pueden llevar a que muchos laboratorios desestimen iniciar el proceso de acreditación, las ventajas que conlleva son muchas y además desde el punto de vista del mercado existente, que cada vez es más competitivo, se hace muy necesario seleccionar laboratorios acreditados que garanticen unos resultados más fiables por parte de los clientes. Por todo ello, hoy en día, ser un laboratorio acreditado es un aval de confianza de cara a los clientes que requieren nuestros servicios. A pesar de ello, es importante que desde las distintas administraciones se haga un esfuerzo para mentalizar a los laboratorios de las bondades de la acreditación, de manera que por ejemplo se pueda "premiar" a los laboratorios acreditados dando a estos preferencia a la hora de participar en distintas actividades como el control de la radiactividad ambiental por el CSN, o que se potencie que desde ENAC se reduzcan los costes asociados a la acreditación y a su mantenimiento, y de este modo el hecho de ser un laboratorio pequeño o un laboratorio universitario no sea un inconveniente a la hora de plantearse iniciar el proceso de acreditación.

Sesión 5

Métodos rápidos en emergencias.

Moderador: Dña. Begoña Quintana.

P1 Control de alimentos en el caso de emergencias.

Dña. M^a Teresa López.

P2 Protocolos de actuación según el término fuente.

Dña. Carmen Rey.

P3 Rapid screening method for radioactivity in foods/foodstuffs after the Fukushima dai-ichi NPP accident in Japan. D. Takahiro Yamada.

RESUMEN DE LA PARTICIPACIÓN EN MESA REDONDA

Título	Control de alimentos en caso de emergencia		
Autor (joven investigador)	M ^a Teresa López Esteban		
Laboratorio/ Centro	Centro Nacional de Alimentación. Agencia Española de Consumo, Seguridad Alimentaria y Nutrición		
Dirección			
Teléfono		E-mail	mlopeze@msssi.es

Resumen (máximo 200 palabras)

El Reglamento 882/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 28 de abril de 2004, sobre los controles oficiales relativo a los controles oficiales efectuados para garantizar la verificación del cumplimiento de la legislación en materia de piensos y alimentos y la normativa sobre salud animal y bienestar de los animales regula todas las actividades de control oficial de alimentos y piensos, incluidas las actuaciones en caso de emergencia.

La Comisión Europea designa laboratorios de referencia europeos para cada referencia o contaminante, por ejemplo zoonosis (contaminación microbiológica, *salmonella*, *listeria*, *escherichia coli*, *campylobacter*, *staphilococcus aureus*, etc.) toxinas (micotoxinas, aflatoxinas, patulina, etc.), residuos de medicamentos veterinarios (antimicrobianos, corticosteroides, hormonas anabolizantes, etc.), plaguicidas, dioxinas, materiales en contacto con alimentos, y todos aquellos contaminantes que pudieran estar presentes en los alimentos y que pudiesen ser causantes de alertas o crisis alimentarias.

Los Estados miembros deben designar uno o más laboratorio de referencia para cada referencia, y además las CC.AA. tienen transferidas las competencia en materia de control oficial de alimentos y deben designar a los laboratorios que van a participar en este control. Estos laboratorios designados por las CC.AA pueden ser públicos o privados pero en cualquier caso tienen que estar designados para esta actividad, de manera explícita y concreta.

Palabras clave (maximo 5) : Control de alimentos. Laboratorios implicados

Salvar este fichero como:

PrimerApellido_SegundoApellido_Nombre_Resumen_MR.doc

y enviar antes del 15 de Abril de 2014 al Comité Organizador:

calidadhuelva2013@dfa.uhu.es

Métodos Rápidos en emergencias. Protocolos de actuación según el término fuente

Carmen Rey del Castillo ⁽¹⁾

(1) Consejo de Seguridad Nuclear (CSN)

1. Introducción

Cuando se produce un accidente nuclear u otro tipo de emergencia radiológica con posible liberación de material radiactivo que pudiera llegar a ser detectado en el territorio nacional, el CSN, con toda la información disponible sobre el suceso, deberá definir la estrategia de vigilancia más adecuada para llevar a cabo su seguimiento y garantizar la protección de la población que pudiera verse afectada.

Los laboratorios que colaboran con el CSN en las redes o programas de vigilancia son, como han demostrado en anteriores ocasiones, una herramienta fundamental para responder a algunos de los objetivos de la estrategia de vigilancia.

Se pretende identificar aquellos aspectos en los que es necesario definir procedimientos y protocolos de actuación previos, comenzando en la etapa de notificación y activación en distintos niveles de respuesta hasta la remisión de resultados, con el fin de sistematizar la respuesta más adecuada, en el menor tiempo posible y garantizando a la vez su máxima fiabilidad.

2. Objetivos de la vigilancia radiológica ambiental en emergencias

La vigilancia radiológica ambiental en emergencias debe proporcionar datos reales y precisos de los niveles de radiación y contaminación ambiental con radionucleidos, de forma que permita determinar la extensión y duración de las consecuencias radiológicas del suceso y así evaluar el posible impacto radiológico derivado de la situación de emergencia nuclear o radiológica. Así mismo los datos deben proporcionar información que ayude en la toma de decisiones para realizar intervenciones y adoptar medidas de protección a los trabajadores, a los actuantes de las organizaciones de respuesta y a la población potencialmente afectada. Se utilizarán también para verificar la eficacia de las acciones de remedio y recuperación de las zonas afectadas (descontaminaciones, ...) [1].

Los medios técnicos para realizar las medidas radiológicas en emergencia son también variados, empezando por todos aquellos que facilitan la información en tiempo real, como son las redes automáticas de vigilancia, con transmisión on-line de distintos parámetros radiológicos (tasa de dosis, concentración de actividad en aire, o en agua ..) o las unidades móviles de caracterización radiológica, que pueden disponer de equipos fijos o portátiles con distintas capacidades de medida y de transmisión de los resultados.

Pero aquí nos vamos a referir a la toma de muestras y su análisis en laboratorio, que requieren un tiempo mayor hasta la obtención de resultados, pero que a menudo proporcionan medidas de mayor sensibilidad mejorando los límites de detección que se pueden alcanzar. Aprovechando la infraestructura de laboratorios que participan en el programa nacional de la red de estaciones de muestreo (REM) así como la experiencia de su actuación en situaciones anteriores, y conociendo sus capacidades técnicas, se pretende desarrollar un protocolo de actuación que facilite la respuesta más adecuada y en el menor tiempo posible ante los posibles sucesos que se puedan presentar.

3. Definición estrategia de vigilancia

La definición de la estrategia de vigilancia presenta muchas incertidumbres porque dependerá de múltiples factores [2]. En primer lugar la naturaleza del accidente o suceso será función del tipo de instalación involucrada (**QUÉ**): centrales o instalaciones nucleares, instalaciones radiactivas o actividades con potencial riesgo radiológico, transportes, instalaciones no reguladas, o actos malintencionados, incluyendo la utilización de Dispositivos de dispersión de material radiactivo (DDR). Según ello conoceremos el término fuente y los parámetros a vigilar.

En instalaciones nucleares y radiactivas los tipos de accidentes y su término fuente están tipificados y podemos definir de antemano los parámetros analíticos a vigilar. Pero en el caso de instalaciones no reguladas o actos malintencionados habrá que comenzar por llevar a cabo un screening e identificar los isótopos involucrados.

Otro factor importante será **CUÁNDO** se produce el accidente y **en qué momento** se va a llevar a cabo la vigilancia, debiendo planificarse la actuación en función de una escala temporal. De acuerdo con diversa documentación [1, 2, 3] Se pueden considerar las siguientes fases:

- Fase previa a la liberación o amenaza. Durante esta fase es importante la obtención de información (término fuente, meteorología, posibles zonas afectadas, medios disponibles,..).
- Fase inicial o temprana: desde que comienza la emisión hasta que finaliza el paso de la pluma y la deposición en suelo. Existen Riesgos de exposición externa, inhalación y deposición y se deberán llevar a cabo medidas rápidas de tasa de dosis y concentración en aire. En esta etapa serán fundamentales las medidas con estaciones automáticas que proporcionen los datos on-line
- **Fase intermedia o posterior a la emisión:** desde que finaliza la deposición en suelo hasta que se vuelve a situación rutinaria, (aunque en ocasiones no sea posible volver a la situación de antes del accidente). La duración de esta fase es variable y la definición del final muy flexible. Se añaden riesgos por ingestión de alimentos y agua contaminados, por lo que interesará la recogida y análisis de muestras de suelo, alimentos y agua. Las medidas en laboratorio serán muy importantes en esta etapa, donde la obtención de resultados se deberá realizar en el menor tiempo posible y por ello en muchos casos se deberá recurrir a la utilización de **MÉTODOS RÁPIDOS**.
- Fase tardía o de recuperación: última fase del accidente, dura hasta que finalicen los efectos del accidente a largo plazo. Los límites con la fase anterior son muy flexibles. La recogida y análisis de muestra puede ser similar a la fase anterior, siendo por tanto importante las medidas en laboratorio, pero se dispondrá de tiempo para su planificación y se podrán aplicar los procedimientos habituales utilizados en situación normal.

Otro factor es **DÓNDE** se produce el suceso y por lo tanto qué características y extensión tiene la zona afectada. Debe considerarse la distancia a la que se produce (en territorio nacional, en países limítrofes o zonas próximas de la UE, en países alejados), las características demográficas (medio rural o urbano, distribución de la población, actividades agrícolas o ganaderas, ...), el medio afectado (emisión a la atmósfera, emisión líquida o ambas) y la temporalidad (estación en que se produce la emisión, época de cosecha, ..).

Con todo ello y la información disponible sobre meteorología (categoría de estabilidad, dirección principal del viento, ..) y las estimaciones realizadas utilizando los códigos de cálculo

de modelos de dispersión (Rascal, Rodos, ...) se deberá definir la estrategia de vigilancia más adecuada a cada situación (**CÓMO**) y solicitar a los laboratorios su colaboración para llevarla a cabo. Pero el abanico de posibilidades es tan grande que para facilitar la respuesta se debería disponer de un programa marco de actuación, a partir del cual cada laboratorio y de acuerdo a sus capacidades técnicas tuviera definido su nivel de respuesta, y diseñara su plan de respuesta al incidente.

4. Programa genérico de vigilancia en emergencias

En el caso de que se produzcan emisiones atmosféricas, el programa de muestreo para centrales o instalaciones nucleares se encuentra definido en muchos documentos (OIEA [3, 4], EPA [5]) y en general considera la recogida de muestras de aire, deposición y alimentos. Para emisiones gaseosas de otro tipo de instalaciones o actividades, y de acuerdo a su alcance, los tipos de muestra no serán diferentes:

Tipo de muestra	Frecuencia	Observaciones
Aire	Recogida continua, mediciones cada dos horas durante el paso de la nube, disminuyendo después la frecuencia	En zonas próximas y alejadas
Deposición seca o húmeda	Recogida continua, mediciones cada dos horas o	En zonas próximas y alejadas
Suelo	Una vez	Mapa de contaminación (radionucleidos de interés)
Hierba	Diaria	
Vegetales de hoja ancha	Diaria	Indicador para alimentos de origen vegetal
Leche	Diaria	Indicador para alimentos de origen animal
Otras verduras, frutas o cereales	En el momento de las cosechas	
Agua potable	Muestras representativas	
Carne	Muestras representativas	

Tabla 1. Programa de vigilancia radiológica en emergencia para emisiones gaseosas

Comparando los tipos de muestras con las incluidas en nuestro programa nacional, además de las muestras de aire, suelo, agua potable o leche se deberían completar con otras como deposición seca y húmeda, hierba, vegetales de hoja ancha, otras verduras, cereales o frutas y carne. Para todas ellas se deberían definir procedimientos de recogida de muestras, simplificando los procesos de preparación y acondicionamiento.

En el caso de que se produjeran vertidos líquidos, en general es más fácil delimitar las zonas y masas de agua que pueden estar afectadas por el vertido. Además de la recogida de muestras de agua superficial, incluida en nuestro programa nacional, se podría contemplar el muestreo y análisis de muestras de sedimentos, pescados o mariscos, estos últimos en el caso de que también estuvieran afectadas las costas (Tabla 2). En el caso de que pudieran verse afectados abastecimientos de agua de consumo o regadíos, se requeriría la recogida de muestras adicionales (agua potable, vegetales).

Tipo de muestra	Frecuencia
Agua superficial	Muestreo continuo o con la máxima frecuencia, mediciones diarias
Sedimentos	Semanal
Pescados	Muestreo selectivo
Mariscos	Muestreo selectivo

Tabla 2. . Programa de vigilancia radiológica en emergencia para vertidos líquidos

Los análisis a realizar en las muestras estarán dirigidos a detectar los radionucleidos presentes en la emisión y dependerán del suceso o tipo de instalación afectada, estando tipificados para cada tipo de instalación [6], pero generalmente se cumple que el análisis de espectrometría gamma permite identificar la mayor parte de los isótopos liberados en los accidentes. Cuando la naturaleza de la emisión es desconocida o se sospecha la presencia de emisores beta puros (^{90}Sr , ..) o alfa puros (^{239}Pu , ..), la determinación de los índices de actividad alfa total o beta total pueden ser útiles, o puede ser necesario la realización de análisis específicos: isótopos de uranio, de radio, ^{241}Am , Tritio, ^{14}C ,... Pero en todo caso, los procedimientos analíticos utilizados en situación normal pueden ser necesariamente sustituidos por MÉTODOS RÁPIDOS, debiendo también señalarse que en las primeras etapas de la emergencia no se aplican procedimientos radioquímicos, ya que requieren un periodo de tiempo largo hasta la obtención de resultados.

5. Actuación de los laboratorios REM: definición de distintos niveles de respuesta

A partir de toda la información disponible sobre el suceso, junto con la utilización de códigos de cálculo que permitan estimar su posible evolución, desde el CSN se deberá diseñar la actuación más adecuada de los laboratorios, requiriendo su colaboración que podría estructurarse en distintos niveles de respuesta. Desde un primer nivel que sólo implicara la remisión rápida de los resultados de vigilancia, sin modificar los programas; un segundo nivel en el que en función de los valores de actividad esperables se pudieran reducir los límites de detección a alcanzar en las medidas y permitieran modificar los tiempos y frecuencia de recogida de muestras, así como los tiempos de medida; y un tercer nivel en el que además se solicitará la recogida y análisis de distintos tipos de muestras y en distintos lugares.

El formato de notificación de la activación, que deberá ser elaborado, incluirá un resumen de la información disponible sobre el suceso y de los niveles de actividad esperados en las medidas. En función de las capacidades técnicas de los laboratorios se solicitarán diferentes niveles de respuesta a cada laboratorio, que deberán estar previamente definidos y desarrollados los correspondientes procedimientos de actuación.

- **Primer nivel de respuesta.** No se espera incremento en los niveles de actividad de las medidas del programa habitual, o el incremento sería mínimo. Por lo tanto no se requiere disponer de capacidades técnicas adicionales

El tipo de actuación que se solicita permitirá continuar desarrollando el programa habitual de vigilancia pudiendo priorizarse la realización de determinadas muestras y análisis pero sin modificar procedimientos. La transmisión de los resultados obtenidos deberá realizarse tan pronto como estén disponibles.

- **Segundo nivel de respuesta.** Es posible la detección de radionucleidos artificiales emitidos durante el accidente por lo que el laboratorio debe disponer de equipamiento que le permita procesar un mayor número de muestras, modificando procedimientos, aplicando MÉTODOS RÁPIDOS. Será de gran importancia la realización de chequeos radiológicos de las muestras para evitar contaminación de equipos y material de laboratorio.

En este caso el **tipo de actuación que se solicita requiere la selección** de muestras y análisis de interés, dentro de las incluidas en el programa habitual de vigilancia. La recogida de las muestras se realizará en los puntos habituales del programa, pero puede ser necesario aplicar métodos rápidos de preparación y medida de las muestras. La transmisión de los resultados obtenidos se realizará también tan pronto como estén disponibles.

- **Tercer nivel de respuesta.** Se espera la detección de radionucleidos artificiales emitidos durante el accidente, que el laboratorio puede analizar en distintos tipos de matrices. Su capacidad técnica y disponibilidad de equipos permita procesar un mayor número de muestras y realizar tipos de análisis adicionales y en distintos tipos de matrices, aplicando MÉTODOS RÁPIDOS. Podría solicitarse la recogida de tipos de muestras adicionales al programa habitual de vigilancia, en nuevos puntos de muestreo, sobre las que realizar análisis adicionales aplicando en muchos casos métodos rápidos de preparación y medida de las muestras. Por supuesto en este caso también la transmisión de los resultados obtenidos se realizará tan pronto como estén disponibles.

6. Identificación aspectos a desarrollar

La preparación de un laboratorio para responder a incidentes tiene que comenzar con la identificación de los factores que pueden verse afectados por el aumento del flujo de recepción de muestras, que además pueden presentar actividades de radionucleidos potencialmente más elevadas, debiendo obtener los resultados en un plazo de tiempo menor que deberán ser comunicados de forma inmediata [6, 7].

Para definir el nivel de respuesta que podría prestar cada laboratorio y preparar la respuesta adecuada a las distintas situaciones que se puedan presentar, será necesario desarrollar los siguientes aspectos:

- Definición de capacidades técnicas de los laboratorios, incluyendo entre otros la relación de equipos disponibles, la duplicidad de espacios, equipos y material de laboratorio para utilización en caso de actividades elevadas, y las disponibilidades de personal.
- Definición del programa de muestreo y análisis. Entre las tipos de muestras no incluidas en el programa habitual de la red nacional se podrían añadir muestras de deposición seca o húmeda, hierba, vegetales de hoja ancha y otros alimentos como frutas, cereales, carne, peces y mariscos. Para todas las nuevas matrices habría que desarrollar procedimientos de muestreo y análisis, incluyendo métodos rápidos de medida que pueden requerir la preparación de calibraciones en distintas geometrías, y será imprescindible que los métodos estén validados y en la programación del laboratorio se incluya el entrenamiento de su personal en dichos métodos.
- Definición de nuevos puntos de muestreo: la recogida de muestras en puntos no habituales tiene que ser identificada preferentemente por sus coordenadas geográficas o municipio en el que se encuentran. Actualmente cada laboratorio tiene definidos entre 1 y 6 puntos de muestreo y podría establecerse la definición de nuevos códigos a partir del

código 10 en adelante. En todo caso, las fichas de muestreo tienen que recoger información completa sobre su procedencia.

- Definición del proceso y formato de remisión de resultados, es necesaria en todos los niveles de activación. La remisión de resultados deberá realizarse según vayan estando disponibles siendo las vías más adecuadas el correo electrónico o el envío telemático a través de internet. Se podría utilizar el modelo existente de remisión de datos a la base Keeper, lo que permitiría aprovechar todas las funcionalidades de dicha aplicación. En el modelo actual de fichero plano, la información sobre cada resultado analítico está contenida en un registro de 17 campos, estrictamente definidos (formatos, unidades de expresión de resultados,..), que se amplía hasta 24 campos en el modelo utilizado en la red espaciada (tiempo de medida, cantidad de muestra recogida y analizada,) y que podría adaptarse a la información necesaria para situaciones de emergencia, con la posibilidad de definición de nuevos códigos (motivo de muestreo, puntos de muestreo..).
- Elaboración de un Plan de Respuesta al incidente. El desarrollo de todos los aspectos descritos en los anteriores puntos permitiría a los laboratorios disponer de un modelo de Plan de respuesta al incidente [5] en el que se incluyeran: aspectos administrativos, responsabilidades y funciones del personal, plan de garantía de calidad específico, recepción y seguimiento de muestras en respuesta al incidente, procesamiento de muestras, programa de control radiológico y evaluación y gestión de recursos.
- Comunicación de datos a las autoridades y al público, para lo que se podría aprovechar la nueva aplicación web que próximamente se pondrá a disposición del público, adaptándola para la comunicación de los datos de vigilancia radiológica ambiental en situaciones de emergencia.

7. Conclusiones

La definición de un protocolo de actuación de los laboratorios ante situaciones de emergencia, de forma que se sistematice su respuesta más adecuada, en el menor tiempo posible y con la máxima fiabilidad, requiere de unos desarrollos previos, que se han tratado de identificar en esta ponencia, y que deberán resolverse con la participación del CSN, de los laboratorios y con la colaboración de ambos, presentándose como posible (o única) opción la constitución de Grupos de trabajo que aborden su resolución.

8. Referencias

- [1] OIEA. Generic procedures for monitoring in a nuclear or radiological emergency. IAEA-TECDOC-1092, OIEA. Viena.1999.
- [2] OECD/NEA. Monitoring and Data Management Strategies for Nuclear Emergencies. Radiation Protection. Paris, 2000.
- [3] OIEA. Programmes and Systems for Source and Environmental Radiation Monitoring. Safety Reports Series Nº 64. 2010.
- [4] OIEA. Monitorización del medio ambiente y de las Fuentes de radiación con fines de protección radiológica. IAEA. Guía de seguridad Nº RS-G-1.8. Viena.2010.
- [5] EPA. 402-R-10-002. Guide for Laboratories – Identification, Preparation, and Implementation of Core Operations for Radiological or Nuclear Incident Response. Montgomery. June 2010.
- [6] IRSN. Rapport IRSN DEI/STEME nº 2011-02. Guide de bonnes pratiques des laboratoires de mesure de radioactivité en situation post-accidentelle.

[7] NKS. J. Lahtinen. Emergency Monitoring Strategy and Radiation Measurements. Working Document of the NKS Project Emergency Management and Radiation Monitoring in Nuclear and Radiological Accidents (EMARAD). NKS-142. April 2006.

Rapid screening method for radioactivity in foods/foodstuffs after the Fukushima dai-ichi NPP accident in Japan

Takahiro YAMADA

In case of emergency due to nuclear accident, a huge number of samples should be measured to ensure the safety of publics from the unexpected radioactivity contamination in foods/foodstuffs. After the Fukushima dai-ichi NPP accident, we were faced to such a situation. Most reliable means might be gamma-ray spectrometry using a Ge detector. It is not easy, however, to respond for measuring many samples efficiently in a limited time only by such sophisticated method, since the number of Ge spectrometers employed in that stage was not enough as compared with the number of samples to be monitored. Furthermore, well trained staffs were needed for the adequate use of the Ge spectrometer to meet such requirements. As one of the alternatives, a number of portable meters with a NaI(Tl) detector were come into wide use in every end of local area in east Japan. Actually, just after the accident, screening for radio-iodine (2000 Bq/kg) by use of portable meters was required in many places. As for radio-caesium, Japanese government first decided the provisional limit of 500 Bq/kg, and successively released a regulations including much lower limit, 100 Bq/kg. In addition, a specific technical guideline for screening of radio-caesium in foods/foodstuffs by use of a NaI(Tl) gamma-ray spectrometer was issued. Even after the reduction of the limit to 100 Bq/kg, this screening method is still useful, and efficiently used for radio-caesium monitoring. I would like to introduce this screening guideline released by the Japanese regulatory agency, and our related experiences will be touched upon. I will also show various types instruments some of which were newly developed in this urgent situation. In connection of these experience, the International Organization for standardization (ISO) has launched a project to establish the new standard for rapid test method using NaI(Tl) gamma spectrometry in the emergency. A brief discussion on this matter will be made.

Jóvenes Investigadores. Sesión 1.

1. Estudio de la variabilidad asociada a las incertidumbre y los AMD en el análisis de muestras ambientales mediante espectrometría gamma en los laboratorios de baja actividad. José Manuel Caballero Andrada.
2. Disminución del Radón efectivo inhalado mediante el uso de mascarillas. Vanesa Delgado Belmar.
3. Determinación de emisores alfa y beta mediante centelleo líquido y calibración multivariante (PLS). Jordi Fons, Montserrat Llauredó.
4. Método rápido para la medida secuencial de isótopos de Am y Pu en matrices líquidas por espectrometría alfa. Juan Mantero Cabrera.
5. Análisis de la capa inactiva de un detector de Germanio hiperpuro mediante el sistema de caracterización SALSA y su aplicación en simulaciones Monte Carlo. S. Martín , B. Quintana.
6. Desarrollo y puesta a punto de una estación de radiactividad atmosférica; medida de radón y descendientes. Manuel Pérez Mayo.
7. Estudio de los datos obtenidos mediante espectrometría gamma en tiempo real por un monitor de agua con detectores de centelleo de NaI(Tl) y LaBr₃(Ce). E. Prieto, R. Casanovas, M. Salvadó.
8. Análisis rápido y automático de ⁹⁹Tc en muestras de interés ambiental con detección por ICP-MS. Rogelio Rodríguez, Luz Leal, Jessica Avivar, Antonio Borràs, Laura Ferrer, Víctor Cerdà.
9. Aplicación de un método analítico para la determinación de la concentración de actividad de los descendientes del Rn en aire a partir de medidas gamma. Saroa Rozas Guinea, Fernando Legarda Ibáñez.
10. Determinación de actividad de ²¹⁰Pb por centelleo líquido usando TDCR como parámetro de atenuación. Raquel Sorribas Brenes (Supervisor: Guillermo Manjón Collado).

Estudio de la variabilidad asociada a las incertidumbre y los AMD en el análisis de muestras ambientales mediante espectrometría gamma en los laboratorios de baja actividad.

José Manuel Caballero Andrada⁽¹⁾

*(1) Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de Extremadura (LARUEX).
Facultad de Veterinaria. Avda. de la Universidad s/n. 10003-Cáceres*

• RESUMEN.

La técnica de espectrometría gamma, ampliamente utilizada para el análisis de muestras medioambientales en los laboratorios de baja actividad, es una técnica multi-isotópica que permite identificar simultáneamente la presencia de diversos radioisótopos en las muestras y evaluar sus correspondientes actividades. Los procesos físicos involucrados en la medida son complejos, si bien las aplicaciones informáticas que han sido desarrolladas en los últimos años para la determinación de las actividades, han simplificado enormemente los procesos de cálculo requeridos por la propia técnica, pudiendo alcanzar un elevado grado de automatización, que ha permitido que la técnica de espectrometría gamma se aplique de forma rutinaria en la mayoría de laboratorios a un enorme volumen de muestras.

No obstante, el adecuado uso de esas aplicaciones informáticas requiere un amplio conocimiento de las mismas por parte del analista, así como su continua comprobación a través del análisis de muestras de actividad conocida y la participación en ejercicios de intercomparación cuando esto sea posible, para así poder garantizar la calidad de los resultados que se aportan por parte de cada laboratorio. Esas aplicaciones tienen una dificultad intrínseca basada, principalmente, en la necesidad de establecer por parte del analista el valor de una serie de parámetros configurables para la ejecución de los complejos algoritmos de cálculo y que pueden suponer una fuente importante de variabilidad, principalmente, en los valores de los Límites de Detección (LID) que proporcionan.

Por todo ello, este trabajo ha tenido como objetivo el realizar un estudio preliminar de las principales fuentes de variabilidad asociadas al uso de las aplicaciones comerciales más ampliamente utilizadas en nuestro país, Genie 2000 [1] y Gamma Vision-32 [2], de las empresas Canberra y Ortec, respectivamente, tal y como se ha puesto de manifiesto a partir de una encuesta previa realizada a los principales laboratorios.

Los resultados obtenidos evidencian por un lado, la elevada complejidad de la adecuada configuración de los parámetros de análisis en dichas aplicaciones informáticas y, por otro lado, el importante peso que tiene la experiencia del analista en el adecuado análisis del espectro gamma de muestras ambientales.

- **Introducción.**

Hoy en día, la mayoría de los laboratorios de radiactividad ambiental tienen un Sistema de Gestión de Calidad implantado que está acreditado o está en el proceso de acreditación mediante la norma 17025 [3], la cual, requiere el cumplimiento de una serie de requisitos para demostrar la competencia del trabajo realizado, tanto a nivel técnico como de gestión de la información.

Además del uso de métodos validados para la ejecución de los ensayos, en todo sistema de gestión, deben existir actuaciones basadas en la evaluación sistemática y continua de las actividades implicadas en el control de calidad del trabajo realizado en el laboratorio, así como sobre los resultados generados. Entre ellas, destacan la comparación de los resultados proporcionados por el método utilizado con otro de referencia, el uso de materiales de referencia certificados, la realización de ensayos de aptitud y la participación en ejercicios de intercomparación con otros laboratorios.

En los laboratorios de radiactividad ambiental, la espectrometría gamma es una de las técnicas más ampliamente empleadas para la identificación de isótopos radiactivos y para la determinación de su correspondiente actividad en muestras medioambientales. Dada la extensiva práctica de esta técnica en la mayoría de los citados laboratorios y el creciente interés por implantar en los mismos sistemas de gestión de la calidad, resulta necesario garantizar la validez de los resultados analíticos generados y buscar su continua mejora. Para alcanzar ese objetivo, es sumamente útil el participar en ejercicios de determinación del contenido radiactivo en muestras ambientales mediante su medida por espectrometría gamma promovidos tanto por parte del Consejo de Seguridad Nuclear, como otros organismos internacionales (IAEA, IRSN,...). La finalidad de estos ejercicios no es otra que la de comparar las

capacidades técnicas de los laboratorios participantes a través de los resultados proporcionados por la espectrometría gamma para la determinación de la actividad de los radionucleidos, sus incertidumbres asociadas y el LID de los mismos. Al mismo tiempo, son una excelente oportunidad de análisis de las discrepancias detectadas, para mejorar las rutinas de trabajo llevadas a cabo en los distintos laboratorios.

Una regla casi general de estos ejercicios, cuando participan laboratorios calificables de expertos en el uso de la técnica de espectrometría gamma es que los resultados suelen ser altamente satisfactorios. Sin embargo, aún en tales circunstancias en un análisis global de estos resultados se pone de manifiesto la existencia de una amplia variabilidad, tanto en la determinación de las incertidumbres expandidas, como en los valores de los límites de detección LID proporcionados por cada laboratorio participante. Esta variabilidad puede tener su origen en las características de los diferentes equipos de detección, en la geometría de la medida, en los métodos de calibración utilizados en cada laboratorio, en los fondos radiactivos ambientales o en los distintos tiempos de medida empleados. Sin embargo, hay un factor que no suele ser considerado y que juega también un papel importante en esta variabilidad: el uso de los distintos paquetes de análisis de espectros gamma. La complejidad de los algoritmos en ellos implementados y los numerosos parámetros de configuración que éstos poseen pueden suponer una fuente de variabilidad añadida en la determinación, no ya sólo de la actividad específica de un radionucleido, sino en la de su incertidumbre y de su LID. Es por ello que, en el presente trabajo, se ha realizado un estudio preliminar de las principales fuentes de variabilidad existentes en el análisis de espectros gamma. Para ello, inicialmente se ha realizado una encuesta a los diferentes laboratorios de medida de la radiactividad existentes en España para conocer los sistemas y los métodos de análisis por ellos empleados en la determinación de la concentración radiactiva en muestras ambientales mediante espectrometría gamma. Del resultado de esta encuesta se observa, el uso mayoritario de los laboratorios encuestados de paquetes comerciales para el análisis de espectros gamma de muestras medioambientales. Por ello, se ha realizado a continuación un estudio comparativo de los dos paquetes comerciales de análisis de espectros gamma más utilizados por los laboratorios existentes en España.

- **Materiales y métodos.**

Para realizar un adecuado enfoque del estudio de la variabilidad presente en las incertidumbres y en los LID resultantes de un análisis gamma por cada laboratorio, en primer lugar, se consideró necesario tener de un conocimiento previo de las herramientas de análisis empleadas por los diferentes laboratorios de medida de la radiactividad existentes en España. Para ello, se elaboró una encuesta, en la que, entre otras cuestiones, se interrogaba por: el tipo de detector y electrónica empleados en la medida de muestras, los métodos de calibración empleados, los sistemas de análisis y de adquisición de espectros utilizados, así como los métodos numéricos usados para búsquedas de fotopicos y para el cálculo de los LID. La encuesta fue ampliamente por 14 de los laboratorios interrogados.

Los resultados de la encuesta, ponen de manifiesto que de forma mayoritaria se utilizan programas comerciales. Concretamente, en un 61% de los laboratorios encuestados se utilizan como programa de análisis gamma Genie 2000 y/o GammaVision-32. En el Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de Extremadura (LARUEX) se utilizan de forma rutinaria ambos programas para el análisis espectrométrico gamma de muestras con contenidos radiactivos calificables de ambientales. Estos programas de análisis no presentan una metodología única para la cuantificación de resultados, sino que ofrecen distintas alternativas a elección del usuario, principalmente, en lo referente a: la localización y determinación del área de los fotopicos y multipletes en el espectro y el método para el cálculo del LID. Dicha disponibilidad, ha permitido la realización de distintos test de ejecución de los mismos variando, los parámetros que más influyen en los cálculos, tal y como se detallarán más adelante.

En la realización de este estudio, se utilizó un detector coaxial de Germanio intrínseco tipo P, con una eficiencia relativa del 45 %, un poder de resolución de 1,90 keV y una relación pico-Compton de 64 a 1 para la emisión de energía de energía 1332,5 keV del ^{60}Co , siendo su volumen específico efectivo de 226,1 cm³. Dicho detector está alojado en el interior de un blindaje de hierro de baja actividad con dimensiones internas 70 x 44 x 57 cm³ y 25,5 cm de grosor de pared con objeto de reducir la contribución radiactiva debida al fondo ambiental durante la adquisición del espectro de la muestra problema.

Las muestras ambientales utilizadas para este estudio fueron dos: a) una muestra de 1,129 kg de suelo cribado a un tamaño de partícula inferior a 0.5 mm, desecado a 100°C e introducido en un recipiente de geometría Marinelli de 1L de volumen, b) una muestra de 5.1 L de agua potable de Cáceres, desecada en un soporte plástico, posteriormente doblado y encapsulado para su medida. La elección de estas muestras es debida a que, a priori, pueden presentar espectros gamma muy diferentes puesto que la concentración de los radionucleidos en ellas es significativamente diferente. Así, dado que las muestras de suelo contienen habitualmente una elevada presencia radionucleidos de origen natural, tanto presentes en la corteza terrestre como de origen cosmogénico, con concentraciones varios ordenes de magnitud superiores a los límites de detección habituales, las estadísticas de recuento y de resolución de los fotopicos son, en general, muy aceptables. Por otro lado, es también habitual la presencia del radionucleido artificial Cs-137 procedente de la precipitación atmosférica global 'fallout' con actividades también superiores al LID del método.

Por el contrario, en la muestra de agua potable, en principio, la concentración de radionucleidos de origen natural, para el volumen ensayado, se encuentra frecuentemente dentro del rango de AMD de 0.002 Bq/L (^{60}Co) hasta 0.07 Bq/L (^{40}K).

Para la adquisición de los espectros gamma de cada una de las dos muestras seleccionadas se utilizaron dos cadenas electrónicas digitales, Inspector 2000 y DSPEC jr 2.0 de las casas comerciales Canberra y Ortec, respectivamente, siempre conectadas al mismo detector y en el interior del mismo blindaje, descritos anteriormente, y empleando el mismo tiempo de medida, 172800 segundos. Así, las condiciones ambientales de medida son idénticas en todos los casos, puesto que únicamente se procede al cambio de la cadena electrónica.

Adquiridos los seis espectros gamma, 2 de fondo y 4 de las muestras ensayadas, se procedió a sus análisis empleando las aplicaciones informáticas comerciales GammaVision-32 y Genie 2000. Ambas aplicaciones disponen de una elevada variedad de parámetros para configurar adecuadamente la herramienta de análisis en función de las múltiples aplicaciones para las que pueden ser empleadas. Disponen de una serie de módulos tanto de análisis automáticos como manual, compuestos por un conjunto algoritmos configurables que permiten realizar diversas tareas. Algunas de estas tareas son la búsqueda e identificación automática de fotopicos gamma, la adecuada sustracción del fondo ambiental, la resolución de multipletes, las diferentes correcciones asociadas a los distintos fenómenos físicos presentes en la medida (desintegración radiactiva, suma de coincidencias, etc.) entre otros. Para la

determinación de los valores de LID estos paquetes comerciales disponen de diferentes métodos de cálculo como son el método de Currie [4], KTA [5], ISO11929 [6], etc

Ambas herramientas poseen una elevada versatilidad para el análisis de espectros gamma, de forma que son aplicables a variados tipos de muestras, como pueden ser por ejemplo muestras con significativa presencia de radionucleidos de periodo de semidesintegración muy pequeño. Así pues, en el presente estudio se han ajustado dichas herramientas para la medida particular de muestras con concentraciones calificables de ambientales para radionucleidos de origen natural y artificial y con periodos de semidesintegración mayores que el tiempo empleado en la medida de la muestra.

Si bien, estas aplicaciones encierran una alta complejidad que el usuario experto debe conocer para poder llegar a su adecuada configuración, a continuación nos centraremos en mostrar los diferentes resultados a los que se puede llegar modificando algunos de los parámetros de cálculo característicos de cada una de las aplicaciones:

- Identificación de radionucleidos. Asignación de errores. Tipo I y II
- Sensibilidad en los criterios de aceptación del fotopico.

Es importante destacar que en el caso de los LID, éstos son sólo parcialmente dependientes de la selección de parámetros realizada por el usuario, dado que son valores que dependen además del equipo de medida utilizado, de la geometría de adquisición del espectro, de las características propias de la medida (tipo de muestra, tiempo adquisición,...) y, evidentemente, del fondo ambiental presente en la medida.

• **Resultados.**

- **Resultados de la encuesta.**

El examen de los resultados de las encuestas recibidas, muestra que más del 50% de los laboratorios emplea un sistema de análisis de espectros comercial, como se muestra en la figura 1. Se observa además, que de forma unánime, los laboratorios encuestados realizan la calibración en eficiencia de los detectores de Ge(Hp) de forma experimental, es decir, utilizando muestras de actividad conocida. Por otro lado, el 66% de los laboratorios encuestados utilizan como método de cálculo del LID el método de Currie. Por último, el 50%

de los encuestados no utilizan métodos numéricos para la búsqueda de picos en los espectros adquiridos, si no que realizan la identificación de fotopicos mediante la utilización de librerías predefinidas por el usuario.

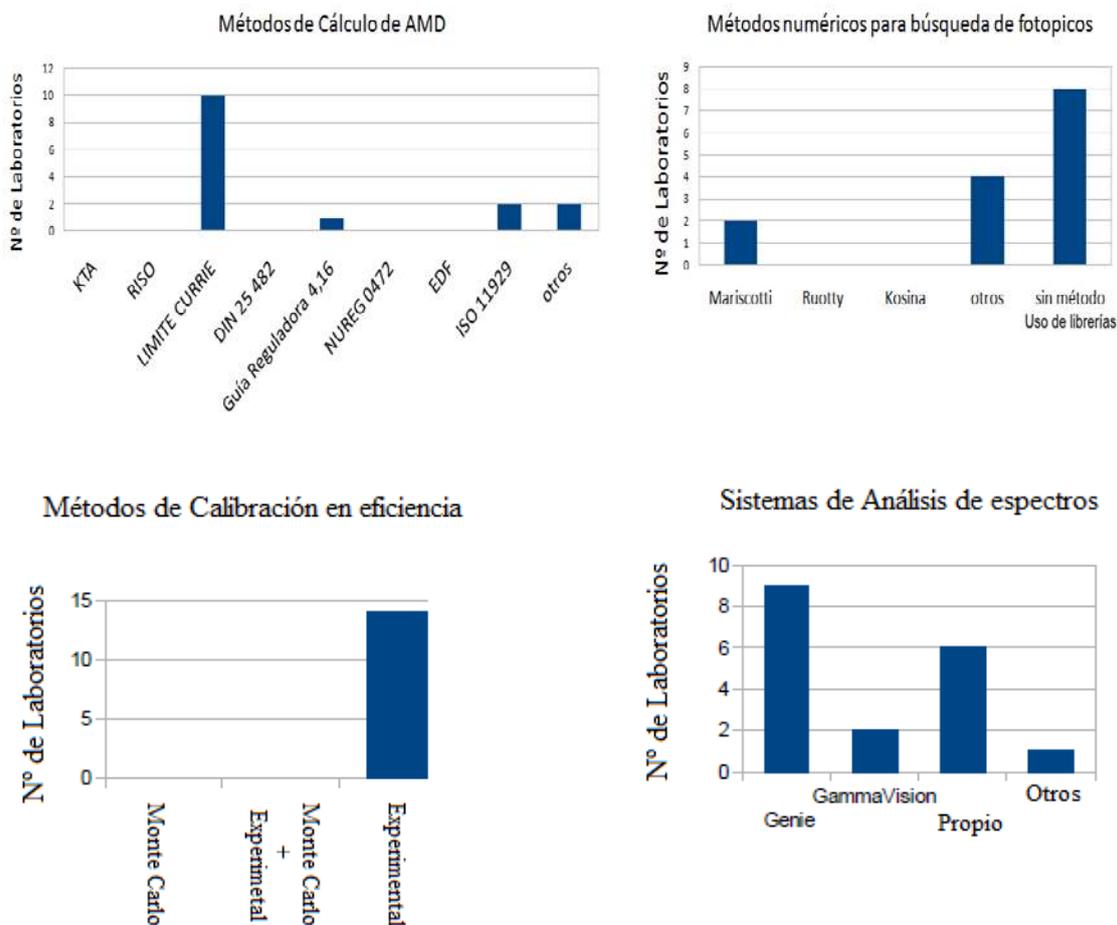


Figura 1.- Resultados obtenidos de la encuesta realizada a los laboratorios de radiactividad de baja energía.

- Comparación de los resultados obtenidos en los métodos de identificación de fotopicos.

En el análisis por espectrometría gamma de muestras medioambientales, se presentan dos dificultades. Una debido a la baja probabilidad de detección de la radiación gamma procedente de la muestra, y la segunda, al relativamente elevado fondo ambiental, reduciéndose por ambas causas la sensibilidad de detección. Por estos motivos, las aplicaciones informáticas, en el proceso de búsqueda de fotopicos, deben intentar evitar la

aparición de dos tipos de errores posibles [7]: (i) errores tipo I, que tienen lugar cuando los algoritmos reconocen la existencia de un fotopico a una energía a la cual no hay una señal procedente de una desintegración nuclear y, que por tanto, son picos espurios asociados a las fluctuaciones estadísticas de la componente continua del fondo del espectro, (b) errores tipo II, que consisten en la omisión de fotopicos reales existentes en el espectro.

La metodología utilizada por las aplicaciones informáticas para la detección de fotopicos, generalmente, puede basarse en dos procesos diferentes. En el primero de ellos, la búsqueda de fotopicos se realiza mediante el algoritmo Mariscotti [8] o de la segunda derivada, cuyo límite de detección se mantiene relativamente bajo para asegurar la máxima sensibilidad. Una vez identificado el fotopico potencial, se aplica un proceso específico de validación del mismo, que se basa en calcular el área del fotopico y compararla con su valor del límite crítico (L_c), el cual es función de la línea base del espectro gamma y de la resolución del detector. Generalmente, el cociente entre el área del pico y el límite crítico se denomina Sensibilidad del fotopico (S). Si $S > 1$ el fotopico se considera aceptado.

Por otra parte, los programas comerciales pueden seguir un proceso de búsqueda de fotopicos orientado al uso de librerías de radionucleidos, asumiendo que todos los fotopicos listados en una librería de radionucleidos previamente definida pueden existir en el espectro gamma. Comienza con la determinación de las posiciones de los fotopicos de la librería en el espectro. Seguidamente, cuando un número de éstos bien definido es identificado, realiza un reajuste de la calibración energía-canal y calcula todas las áreas de los fotopicos de la librería. El fondo se calcula como una línea entre los puntos inicial y final del fotopico. Estos últimos se definen por el ancho del fotopico y el fondo. Finalmente, valida cada fotopico en función de la sensibilidad del fotopico, S .

Para este trabajo se ha configurado la aplicación Gamma Vision32 de forma que el motor de análisis seleccionado está orientado al uso de una librería de radionucleidos y la aplicación Genie 2000 al uso del método de Mariscotti.

En base a esta descripción se ha realizado el análisis de la muestra de suelo y de agua con ambas aplicaciones. En las figura 2 se muestran algunos de los resultados más representativos de los niveles de actividad detectados en la muestra de agua con ambas aplicaciones y en la figura 3 se muestran dichos niveles para la muestra de suelo.

Muestra de Suelo

Análisis efectuado con Genie2000

```
*****
*****  N U C L I D E   I S O   1 1 9 2 9   R E P O R T   *****
*****
```

Nuclide Name	Energy (keV)	Decision Level (Bq /Kg)	Conf Int Lower Lmt (Bq /Kg)	Conf Int Upper Lmt (Bq /Kg)	Best Est Activity (Bq /Kg)	Best Est Act Uncert (Bq /Kg)
+ K-40	1460.81*	1.59E+000	-6.30E+042	6.30E+042	3.32E+002	2.39E+001
+ CS-137	661.65*	5.43E-002	-6.30E+042	6.30E+042	6.78E-001	6.31E-002
+ TL-208	583.19*	3.04E-001	-6.30E+042	6.30E+042	2.39E+001	1.95E+000
+ Pb210	46.54*	6.65E+001	8.72E-005	6.30E+042	6.30E+042	1.26E+002
+ BI-212	727.17*	6.30E-001	-6.30E+042	6.30E+042	1.62E+001	1.34E+000
+ PB-212	238.63*	1.36E-001	-6.30E+042	6.30E+042	3.29E+001	2.47E+000
+ BI-214	609.31*	1.88E-001	-6.30E+042	6.30E+042	2.77E+001	1.78E+000
	1120.29*					
	1764.49*					
+ PB-214	351.92*	2.15E-001	-6.30E+042	6.30E+042	3.14E+001	2.20E+000
+ RA-226	186.21*	2.79E+000	-6.30E+042	6.30E+042	7.31E+001	6.34E+000
+ AC-228	911.60*	3.71E-001	-6.30E+042	6.30E+042	2.73E+001	1.86E+000
+ PA-234M	1001.03*	1.06E+001	3.06E-004	6.30E+042	2.67E+001	7.91E+000
+ TH-234	63.29*	2.26E+001	2.01E-003	6.30E+042	1.25E+002	3.50E+001
+ U-235	143.76*	5.59E-001	5.75E-005	6.30E+042	1.93E+000	4.72E-001

Análisis efectuado con Gammavision 32

```
*****  S U M M A R Y   O F   N U C L I D E S   ( I S O   -   N O R M )   *****
```

All activity units are in Bq/kg
Uncertainty in activity units at 2 sigma.

Nuclide	Activity Act_Best	Corrected_Act Act_Low	Counting_Unc Act_High	Total_Unc Det_Thres.	Det_Limit Unc_Best
U-235 #	2.5866E+00	2.5866E+00	8.3071E-01	8.559E-01	1.359E+00
Ra-226p#	6.8716E+01	6.8720E+01	3.2464E+00	6.399E+00	5.014E+00
Pb-212	2.9353E+01	2.9353E+01	2.5558E-01	2.416E+00	3.072E-01
PB-214	2.9643E+01	2.9643E+01	3.5775E-01	2.432E+00	1.108E+00
TL-208	2.7913E+01	2.7913E+01	4.2261E-01	2.220E+00	4.370E-01
BI-214	2.7913E+01	2.7504E+01	2.8321E+01	2.169E-01	4.166E-01
CS-137	7.0957E-01	7.1198E-01	8.3460E-02	1.002E-01	2.187E-01
Bi-212	1.8589E+01	1.8589E+01	7.8922E-01	1.358E+00	1.273E+00
AC-228	2.8030E+01	2.8030E+01	9.1194E-01	2.359E+00	1.856E+00
K-40	3.0498E+02	3.0498E+02	3.2700E+00	2.399E+01	2.682E+00
	3.0498E+02	3.0196E+02	3.0800E+02	1.331E+00	3.079E+00

- All peaks for activity calculation had bad shape.

Figura 3.- Resultados de los análisis de la muestra de suelo utilizando los programas Genie 2000 y Gamma Vision-32.

Por lo que respecta a la muestra de suelo, en donde los fotopicos están bien resueltos, se puede apreciar que ambas aplicaciones con metodologías de análisis diferentes proporcionan valores muy próximos entre sí para los radionucleidos detectados.

En conclusión, por muy elevado que sea el grado automatización de la espectrometría gamma en la labor rutinaria de un laboratorio, siempre deberá ser el analista quien confirme la existencia o no de errores tipo I o tipo II, es decir, la presencia de falsos positivos en un espectro o la presencia de fotopicos no incluidos en la librería. Por lo demás, los valores de actividad de los isótopos coincidentes y calculados con ambas metodologías, intersectan entre sí, si se consideran las incertidumbres asociadas y, por otra parte, los LID también son similares.

- Variación del AMD en función del parámetro de tolerancia de asignación de fotopicos en la librería.

Dado que, la gran mayoría de laboratorios utiliza como metodología de análisis la búsqueda de fotopicos orientada al uso de una librería de radionucleidos, este apartado se centra en su estudio. Los motores de análisis orientados al uso de una librería de radionucleidos, están diseñados en función de un parámetro que comprueba la energía del fotopico identificado en el espectro gamma, frente a la energía del fotopico listado en la librería. Como es lógico este parámetro, denominado *Match Width*, en Gammavision32, y *Energy Tolerance*, en Genie2K, tiene una fuerte dependencia de la adecuada calibración energía-canal y FWHM-canal. El valor de este parámetro se multiplica por la FWHM (keV) del fotopico a evaluar, de forma que se obtiene el margen de desviación del centroide del fotopico identificado en el espectro gamma con respecto al listado en la librería. La asignación de valores pequeños de este parámetro pueden suponer que algunos fotopicos del espectro no se identifiquen y, por el contrario, valores grandes del mismo implican una identificación errónea para algunos de ellos.

La adecuada asignación de un valor óptimo para este parámetro depende de muchos factores, entre los que hay que destacar, el tipo de espectro gamma sobre el que se va a realizar el análisis, los radionucleidos incluidos en la librería, etc. Generalmente el valor estándar que las aplicaciones suelen asignar para la medida en detectores de Ge suele ser del orden de 2 keV de FWHM.

En la figura 4, se muestran los resultados de actividad, incertidumbre y AMD, obtenidos para los fotopicos bien definidos de ^{40}K y ^{212}Pb del espectro de la medida de la muestra de suelo cuando se modifica el parámetro "Match Width" en Gamma Vision-32.

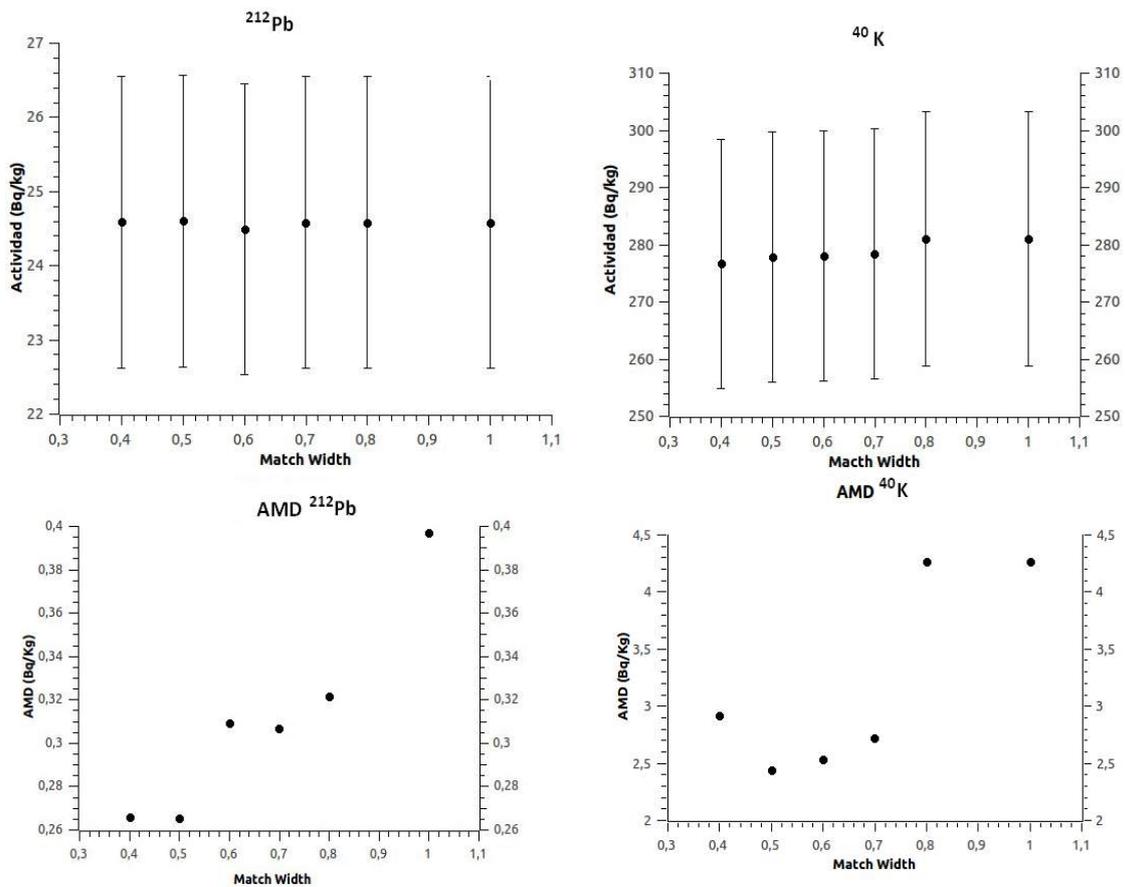


Figura 4.- Resultados de actividad, con su correspondiente incertidumbre, y AMD para el ^{40}K y el ^{212}Pb en el espectro de suelo, evaluados con Gamma Vision-32.

Como puede observarse, a medida que se incrementa el rango de FWHM alrededor del fotopico del espectro para su identificación en la librería aumenta, también el valor de AMD obtenido. El motivo es que al aumentar el Match Width aumentan las áreas asignadas al fotopico y al fondo correspondiente, incrementándose consecuentemente el LID y el AMD. Este incremento puede duplicar el valor del AMD para valores razonables del parámetro Match Width.

En conclusión, es recomendable que si se trabaja de forma rutinaria con motores de análisis gamma orientados a librería de radionucleidos este parámetro (match width o Energy tolerance) sea ajustado adecuadamente mediante diferentes muestras de actividad conocida, del mismo orden de magnitud que las a analizar.

- Variación de la actividad, incertidumbre y LID en función de las líneas de emisión detectadas y consideradas para un radionucleidos multiemisor.

En el análisis de muestras de contengan radionucleidos con múltiples emisiones gamma como, por ejemplo, los naturales ^{214}Bi y ^{214}Pb y el artificial ^{152}Eu , entre otros, uno de los principales problemas por parte del usuario es el de determinar cuáles son los fotopicos válidos de todos los que están presentes en el espectro gamma para calcular la actividad, incertidumbre y AMD. Las aplicaciones suelen tener una serie de criterios de validación de fotopicos, como el ya indicado anteriormente, basado en la determinación del cociente entre el área del mismo y el límite crítico (L_c). Generalmente estos criterios están asociados a uno o varios parámetros de configuración de la aplicación.

Para no elevar la complejidad que conlleva el estudio de estos criterios, tanto en la aplicación de la búsqueda de picos mediante el método Mariscotti o con motores de análisis orientados a librería, se ha reducido el estudio tan solo a la aplicación Gammavision32, seleccionado el modo de análisis orientado a la librería. Para este caso particular, el parámetro de sensibilidad y de validación del fotopico se denominan *Peak Sensibility* y *Peak rejection level*.

En la parte superior de la figura 5 se muestra la relación entre los valores introducidos de este parámetro frente al número de fotopicos de emisiones de ^{214}Bi identificados en el espectro y validados (número). En esta figura se pone de manifiesto que al aumentar la sensibilidad y la validación de dicho parámetro de sensibilidad, un mayor número de fotopicos del ^{214}Bi son detectados y, en consecuencia, utilizados para la determinación de la actividad, incertidumbre y AMD, incrementándose ésta última notablemente al aumentar dicho número de fotopicos.

Es importante destacar, que el usuario no debe limitar significativamente en la librería de radionucleidos el número de fotopicos a usar para un radionucleido, porque se puede incurrir en otro problema que es la identificación errónea de otros radionucleidos. A modo de ejemplo, si únicamente se limita la determinación del ^{214}Pb a las líneas de emisión de 351 y 295

keV, es probable que en muestras de suelo, en donde es muy habitual la presencia de éste en concentraciones muy superiores al LID, el programa, al realizar el análisis, identifique la línea de emisión de 839 keV, como debida a la presencia de ^{54}Mn .

De nuevo, es necesario llegar a un equilibrio a la hora de construir la librería de radionucleidos que el programa utilizará y de asignar unos valores de aceptación de fotopicos adecuados.

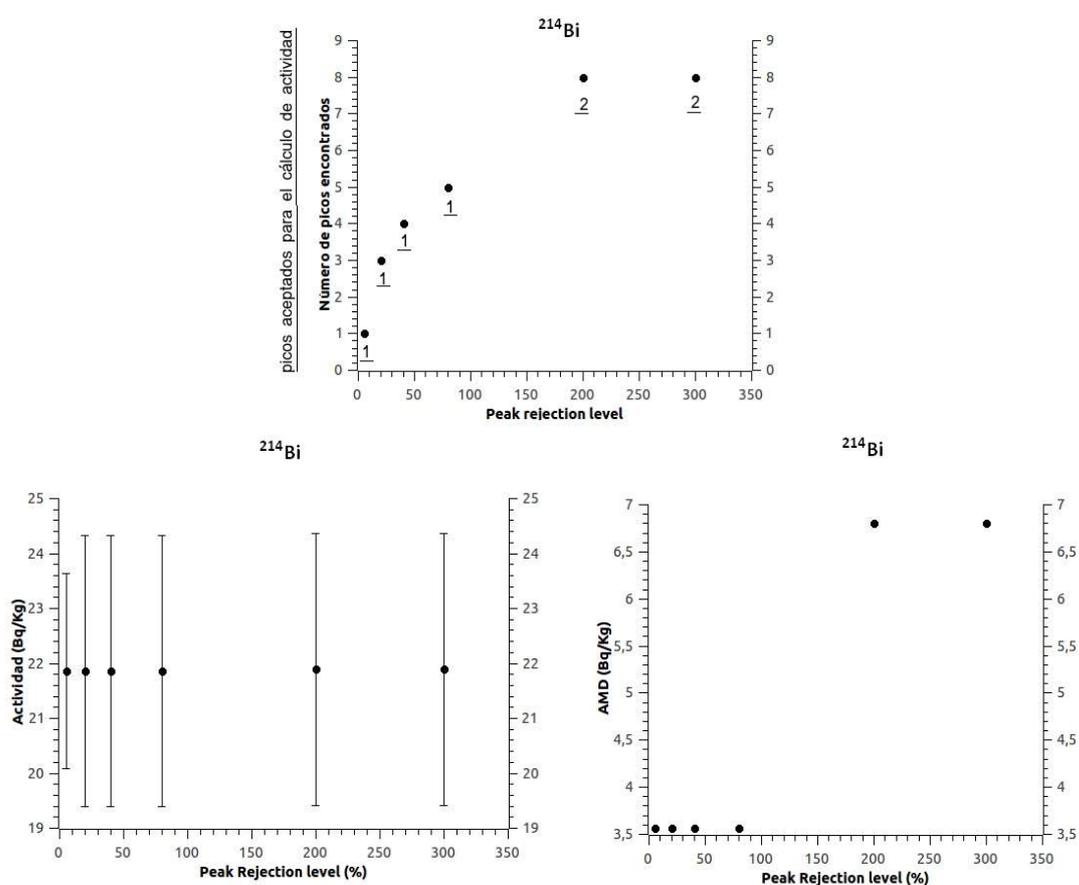


Figura 5. Número de picos identificados, actividad y LID para el radionucleido ^{214}Bi en función del parámetro Peak rejection level, utilizando GammaVision-32.

- Conclusiones.

Dada la significativa potencia y elevada complejidad de los programas comerciales de análisis de espectros gamma, es esencial realizar una adecuada configuración de los mismos para los análisis de muestras con contenidos radiactivos ambientales. En cualquier caso, cabe destacarse que el uso de motores de análisis orientados a una librería de radionucleidos proporciona un menor número de falsos positivos en la identificación de radionucleidos en el espectro gamma de este tipo de muestras.

En la definición de la librería de radionucleidos a utilizar, es importante encontrar un adecuado equilibrio entre la selección de las líneas de emisión de los radionucleidos multiemisores y los parámetros de sensibilidad y validación de fotopicos, para evitar, por un lado, la asignación incorrecta de fotopicos a un radionucleido y, por otro lado, el aumento de la incertidumbre y AMD como consecuencia del cálculo a partir del promedio de todos los picos validados.

• Referencias

- [1] Canberra Industries, 2009. Genie2000 Operations Manual.
- [2] ORTEC, 2001. Gamma Vision 32, Gamma-ray spectrum analysis and MCA emulation, Version 5.3, Oak Ridge, USA.
- [3] ISO/IEC, 2005. ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratory. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- [4] [Currie, L., 1968](#). Limits for qualitative detection and quantitative determination. Anal. Chem., 40 (3) (1968), pp. 586-593
- [5] KTA, March 2003. Überwachung der Ableitung gasförmiger und an Schwebstoffen gebundener radioaktiver Stoffe, Teil 1: Überwachung der Ableitung radioaktiver Stoffe mit der Kaminfortluft bei bestimmungsgemäßem Betrieb. Safety related rule (Sicherheitstechnische Regel), No. KTA 1503.1 of the German Nuclear Safety Standards Commission (Kerntechnischer Ausschuss – KTA) Salzgitter.
- [6] [ISO 11929, 2010](#). Determination of the Characteristic Limits (Decision Threshold, Detection Limit and Limits of the Confidence Interval) for Measurements of Ionizing Radiation— Fundamentals and Application. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- [7] Debertin, K., Helmer, R.G., 1988. Gamma and X-Ray spectrometry with Semiconductor Detectors. North Holland.

[8] Mariscotti, M.A., 1967. A method for automatic identification of peaks in the presence of background and its application to spectrum analysis. Nucl. Instrum. Meth. 50, 309-320.

Disminución del Radón efectivo inhalado mediante el uso de mascarillas.

Vanesa Delgado Belmar ⁽¹⁾

(1) Laboratorio Radiactividad Ambiental (LARAM-UV). Universidad de Valencia.

Dr.Moliner,50. Burjassot.46100. Valencia

En este trabajo se presentan el estudio de las concentraciones de radón en tres cuevas turísticas de la Comunidad Valenciana y la concentración efectiva de este que reciben sus trabajadores, calculada aplicando los factores de corrección debidos al factor de equilibrio y las horas de permanencia que se recomiendan en las Guía 11.01 sobre Directrices sobre la competencia de los laboratorios y servicios de medida de Radón en aire [1] y Guía 11.04 sobre Metodología para la evaluación de Radón en lugares de trabajo” [2] del CSN elaboradas para el cumplimiento del Real Decreto 783/2001, de 6 de Julio, y modificado por el Real Decreto 1439/2010, de 5 de Noviembre [3].

Una cueva es un sistema natural donde las medidas preventivas típicas, como aperturas de ventilación o cualquier tipo de obra que varíe las condiciones del lugar, no están permitidas. Por este motivo hemos investigado si es posible disminuir la concentración efectiva recibida por los trabajadores mediante el uso de mascarillas.

Introducción

La concentración de radón máxima permitida para trabajadores en lugares subterráneos, según la legislación española actual, es de $600 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$, límite a partir del cual la exposición a este se considera peligrosa para la salud.

El riesgo asociado al radón es principalmente debido a la inhalación de sus productos de desintegración de vida corta (^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi y ^{214}Po). El factor de equilibrio entre el ^{222}Rn y sus descendientes de vida corta es un tema debatido. En España se supone un factor de equilibrio de $F=0,4$ que es el recomendado por la ICRP 65 [4], sin embargo la literatura muestra valores de factor de equilibrios muy variables. En cuevas turísticas españolas se han

encontrado valores que abarcan desde 0,4 hasta 0,6 [5], mientras que en la literatura aparecen factores que van desde los 0,04 hasta 0,95 [6].

La guía CSN recomienda tomar $F=0,4$ cuando no se ha calculado. Cuando este se mide, se aplica un factor de corrección, F_c , para calcular la concentración efectiva a partir del factor de equilibrio medido.

La magnitud del riesgo ha sido cuantificada a partir de estudios epidemiológicos e incrementos del número de cáncer de pulmón alrededor de minas de uranio, basados en el factor de conversión de radón a progenie y 2000 suponiendo horas de permanencia anuales en el lugar de trabajo, (ICRP 65) [3].

Los cálculos de los límites están basados en los tiempos de exposición, en la formación de la progenie y las características físicas del aerosol formado y su deposición en el tracto respiratorio. Así la ICRP 65 recomienda un factor de conversión a dosis, DCF, único. [3]

En la publicación 66 de la ICRP [7] se describe un nuevo método de cálculo de dosis en el que la dosis efectiva por unidad de progenie depende del tamaño de las partículas y las condiciones del aerosol. Y describe el factor de conversión a dosis como suma de dos factores, el debido a la fracción libre de progenie, DF_{Cu} , más el debido a la fracción asociada a partículas, DF_{Ca} . Los resultados de este método muestran que la dosis, o el factor de conversión a dosis, de la fracción no asociada a partículas de la progenie del radón, de diámetros de 1-3nm, es 20 veces mayor que la correspondiente a diámetros de 100-300nm.

Los factores que afectan a la concentración de radón y la formación de su progenie en el ambiente de las cuevas son numerosos [8], [9],[10] y [11], y son de gran importancia a la hora de evaluar la dosis recibida por los trabajadores.

Metodología

1. Medidas de radón en cuevas.

El río subterráneo de las grutas de San José se encuentra situado en el parque natural de la Sierra de Espadán, en La Vall d'Uixó, término municipal ubicado en la provincia de Castellón.

El río tiene una longitud de 2.750 m, de los cuales solo 800 m corresponden al recorrido turístico, de los cuales 600 m se realizan en barca y otros 200 m andando por una galería seca. El recorrido dura aproximadamente 40 minutos. La temperatura de la cueva es de 20°C constantes durante todo el año y la humedad es del entorno del 80-90%. Llamaremos de ahora en adelante cueva 1 a esta cueva.

La Cueva del Rull se encuentra situada en el término municipal de La Vall d'Ebo, Alicante. Actualmente la cueva se explota turísticamente con un recorrido de una longitud de 220 m en circuito circular y con un desnivel de 19 m.

Las dimensiones reales de la cueva se desconocen puesto que parece ser de gran profundidad, ya que no ha sido completamente explorada por dificultades espeleológicas.

La cueva se encuentra durante todo el año a una temperatura casi constante que ronda los 20°C y una humedad aproximada casi al 100%. La denominaremos de aquí en adelante cueva 2.

La cueva de las Calaveras, se encuentra en el término municipal de Benidoleig, Alicante, y actualmente se explota sin guías turísticos. Es una cueva que tiene un recorrido seco de 440m de longitud hasta llegar a una zona sumergida de 500 m más conocidos. La denominaremos cueva 3 en lo que sigue.

Las medidas llevadas a cabo se han realizado durante todo el año 2013, y algunos estudios previos durante 2012. En las dos primeras cuevas, por tratarse de lugares con trabajadores expuestos, hemos realizado la medida continua y monitorizada de la concentración de radón

con equipos electrónicos, además de la utilización de detectores pasivos para corroborar lo registrado por los electrónicos y descartar posibles fallos en estos debidos a la elevada humedad.

Los diferentes equipos electrónicos que se han utilizado para medir la concentración de radón, son Radon Scout y Doseman, suministrados por SARAD GmbH.

2. Cálculos de factor de equilibrio y del factor de corrección.

Para la estimación del factor de equilibrio se han utilizado en conjunto el equipo Doseman, que mide la concentración de radón en aire, y el equipo Doseman Pro, que mide la concentración en el aire de descendientes del radón de vida corta a través de un sistema de bombeo continuo, que fija las partículas en un filtro que se mide por espectrometría alfa.

El factor de equilibrio se calcula a través del cociente, F , de las concentraciones de radón y descendientes mediante la expresión (1).

$$F = \frac{EEC}{[^{222}Rn]} \quad (1)$$

Las medidas de factor de equilibrio se han realizado un mínimo de 5 veces en diferentes épocas del año, para estudiar su variabilidad.

3. Cálculo de la concentración efectiva.

Para el cálculo de la concentración efectiva, se ha tenido en cuenta el factor de corrección debido al factor de equilibrio y las horas de permanencia en el interior de las cuevas, para lo que se ha realizado un registro riguroso de entrada y salida de los trabajadores en éstas, ya que el tiempo de permanencia en el interior depende del número de visitantes.

El factor de corrección, F_c , una vez calculado el factor de equilibrio, se obtiene dividiendo este entre 0.4, que es el valor supuesto en los cálculos de niveles de referencia, ecuación (2).

$$Fc = \frac{EEC}{[^{222}\text{Rn}]} \quad (2)$$

Igualmente el tiempo de permanencia, t , lo expresaremos como un factor de corrección, dividiendo las horas reales de permanencia entre las 2000 horas anuales supuestas en la legislación.

Con estas correcciones, la concentración efectiva, $[\text{Rn}]_{ef}$, se calcula como se indica en la siguiente expresión:

$$[^{222}\text{Rn}]_{ef} = [^{222}\text{Rn}] \cdot Fc \cdot \frac{t}{2000} \quad (3)$$

4. Estudio del empleo de mascarillas.

Para realizar el estudio sobre la posible disminución de radón efectivo mediante el uso de mascarillas hemos construido una cámara de radón, donde hemos introducido los diferentes equipos de medida, junto con minerales de uranio que emiten bajas concentraciones de radón y frascos con agua para generar humedad en el interior. En uno de los laterales se ha colocado una bomba de aspiración con dos mascarillas en paralelo, con la que realizamos aspiraciones de 500 litros de aire en 10 minutos (50 L/min).

Inmediatamente después de cada aspiración se mide la progenie emisora gamma (^{214}Bi y ^{214}Pb), simultáneamente durante 1 hora, en dos detectores de INa(Tl) 3x3" de la marca Scionix de las mismas características de eficiencia.

Hemos calculado la relación de descendientes acumulados en las mascarillas como relación, r , de cuentas netas entre ambas.

$$r = \frac{C_{netas\ m1}}{C_{netas\ m2}} \quad (4)$$

RESULTADOS

1. Concentración de Radón en las cuevas y Radón efectivo inhalado.

En las tres cuevas encontramos concentraciones de radón elevadas, con variaciones estacionales importantes, teniendo concentraciones máximas en verano y mínimas en invierno, como se ve en la tabla 1.

Tabla 1. Concentraciones de Radón en cuevas.

	²²² Rn INVIERNO (Bq·m ⁻³)	²²² Rn VERANO (Bq·m ⁻³)	²²² Rn media anual (Bq·m ⁻³)
Cueva 1	400 ± 80	12000 ± 2400	4600 ± 900
Cueva 2	900 ± 180	2900 ± 600	1830 ± 350
Cueva 3	260 ± 50	410±80	300 ± 60

Las dos primeras cuevas superan los 600 Bq·m⁻³ de media anual, por lo que hemos decidido tener en cuenta los factores de corrección para decidir si la concentración efectiva superaba la máxima permitida.

En la tercera cueva además de que no se supera el nivel de referencia, no tiene trabajadores en su interior, por lo que no se ha considerado necesario calcular factores de equilibrio ni factores de corrección debidos a la permanencia.

Los factores de equilibrio encontrados en las dos primeras cuevas abarcan desde los 0,10 hasta los 0,45 en diferentes épocas del año, por lo que son bastante diferentes del factor de equilibrio medio 0,4 que se utiliza en las referencias. Como los factores de equilibrio eran muy diferentes según las condiciones climatológicas, así como también el número de visitantes y las condiciones de las cuevas, hemos decidido utilizar un factor de equilibrio medio por estación

en lugar de un factor medio anual.

Los factores de equilibrio obtenidos y los factores de corrección deducidos son los que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Factores de equilibrio medidos en cuevas.

	Fechas	Factor equilibrio	Fc
Cueva 1	Enero-Abril	0,31 ± 0,03	0,8
	Mayo-Julio	0,10 ± 0,01	0,3
	Agosto-October	0,21 ± 0,02	0,5
	October-Diciembre	0,20 ± 0,02	0,5
Cueva 2	Enero-Abril	0,20 ± 0,06	0,5
	Mayo-Julio	0,34 ± 0,03	0,9
	Agosto-Septiembre	0,45 ± 0,04	1,1
	October-Diciembre	0,22 ± 0,02	0,6

Con estos factores de corrección y el total de horas anuales en el interior calculamos la concentración efectiva anual para los trabajadores mediante la ecuación 3. Las concentraciones efectivas calculadas pueden verse en la tabla 3.

Tabla 3. Concentraciones efectivas medias calculadas.

	Horas trabajadas	$\overline{[^{222}Rn]}$ efectiva anual Bq·m ⁻³
Cueva 1	600	800 ± 150
	1200	1600 ± 300
Cueva 2	350	320 ± 20

En la cueva número 2 hay dos trabajadores, el radón efectivo se ha calculado para el trabajador con mayor número de horas de permanencia, puesto que el segundo trabajador es sólo de apoyo y la permanencia dentro de la cueva es muy inferior al primero.

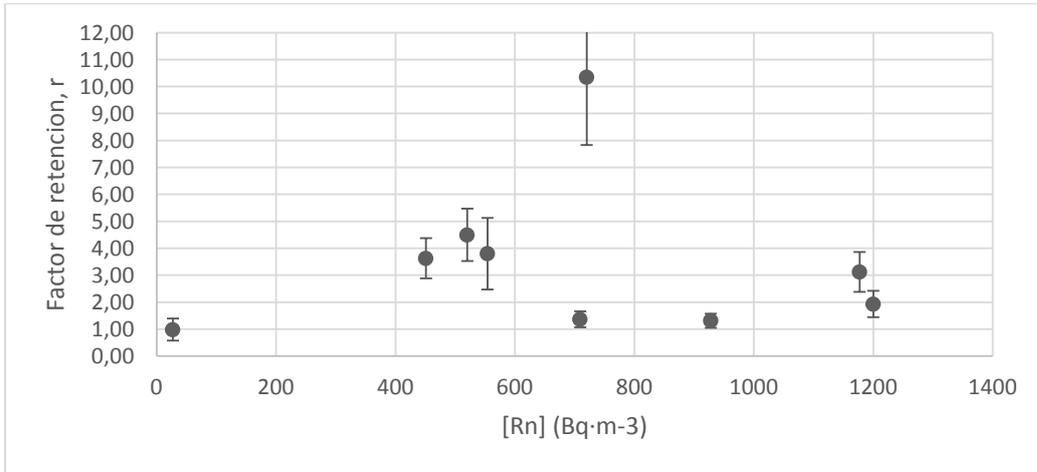
En la cueva 1 existe una plantilla mucho más amplia y se ha calculado el radón efectivo mínimo, para el trabajador con menos horas de permanencia, y máximo, para el trabajador con más horas de permanencia, en ambos se supera el nivel de referencia de $600 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$

2. Estudio del empleo de mascarillas.

Los valores del factor de retención en función de la concentración de radon pueden verse en la gráfica 1. La relación entre el la concentración de progenie acumulada en las mascarillas es siempre mayor que la unidad, lo cual quiere decir que como cabía esperar la máscara 1 retiene siempre más progenie que la máscara 2, suponemos que esto es debido a que la mascara 1 atrapa los descendientes asociados a partículas con tamaños superiores al tamaño de poro de la máscara. Sin embargo esta relación no es siempre la misma, sino que varía entre 1 y 10, esto es debido a que la retención depende de las condiciones ambientales y del número y tamaño de las partículas en suspensión.

Además vemos que esta retención no presenta una correlación clara con las concentraciones de gas radón, ya que a grandes concentraciones de radón la relación entre ambas mascarillas es similar a la relación de actividades para bajas concentraciones

Gráfica 1. Relación de la retención con la cantidad de ^{222}Rn



CONCLUSIONES

En las cuevas que se han estudiado existen grandes concentraciones de radón. Debido a que el factor de ocupación de estas y el factor de equilibrio medido son menores que los factores supuestos en la bibliografía la concentración efectiva de gas radón que están recibiendo sus trabajadores es inferior a la concentración real que hay en estas cuevas. A pesar de ello, se sigue, en algunos casos, sobrepasando los límites que marca la legislación y se deben realizar acciones de disminución de la dosis a estos, cuya única opción es la disminución de horas de permanencia en el interior de las cuevas.

Con respecto al experimento realizado para investigar si mediante el uso de las mascarillas disminuyen los efectos de la concentración de radón en casos en los que se superen los niveles de referencia, podemos concluir que en estas condiciones de radón y de velocidad de aspiración no podemos establecer un factor de retención en las mascarillas, ya que este es totalmente variable y por tanto diremos que la utilización de mascarillas no disminuiría, o

disminuiría muy poco, la dosis debida al radón que reciben los trabajadores, ya que estas sólo retienen la descendencia del radón asociada a partículas, y esta solo parcialmente

Además, según la ICRP 66 y su modelo de cálculo, la mayor dosis recibida es debida a la progenie no asociada a partículas de polvo, y esta penetra fácilmente a través de las mascarillas.

Bibliografía

[1] CSN Guía 11-01. "Directrices sobre la competencia de los laboratorios y servicios de medida de Radón en aire. Enero 2010.

[2] CSN. Guía 11-04. "Metodología para la evaluación de Radón en lugares de trabajo". Diciembre 2012.

[3] Reglamento de Protección Sanitaria contra las Radiaciones Ionizantes, aprobado por Real Decreto 783/2001, de 6 de Julio, y modificado por el Real Decreto 1439/2010, de 5 de Noviembre.

[4] ICRP, 1993. Protection Against Radon-222 at Home and at Work. ICRP Publication 65. Ann. ICRP 23

[5] L.Quindós, P.Fernández, C. Sainz, J. Gómez-Arozamena, M. Bordonaba. Radon Exposure in Uranium mining industry vs. Exposure in tourist caves. Radiation Protection Dosimetry, 2004, 111, 41-44.

[6] ISRN, 2009 b. Guide méthodologique de mesure de l'activité volumique du radon dans les cavités et ouvrages souterrains.

[7] ICRP, 1994. Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection. ICRP Publication 66. Ann. ICRP 24 (1-3).

[8] J.Porstendörfer. Influence of physical parameters on doses from radon exposures. International Congress series. Elsevier Science. 1225 (2002) 149-160.

[9] J.Porstendörfer. Behaviour of radon daughter products in indoor air. Rad. Prot. Dos. Nuclear 1984. 7 (1-4),107-113.

[10] C. Sainz, L.S Quindós, I. Fuente, J.Nicolas, L. Quindós. Analysis of the main factors affecting the evaluation of the radon dose in workplaces: The case of tourist caves. Journal of Hazardous Materials. 145 (2007) 368-371.

[11] A.Vargas Drechsler. Tesis Doctoral: Contribución a la caracterización de aerosoles radiactivos de radón. 2000. Instituto de Técnicas Energéticas de la Universidad Politécnica de Cataluña

DETERMINACIÓN DE EMISORES ALFA Y BETA MEDIANTE CENTELLEO LÍQUIDO Y CALIBRACIÓN MULTIVARIANTE (PLS)

Jordi Fons, Montserrat Llauradó.

Laboratori de Radiologia Ambiental (Universitat de Barcelona)

Introducción

En controles radiológicos ambientales, resulta de gran importancia disponer de métodos rápidos capaces de proporcionar una información útil que permita tomar decisiones con celeridad en caso de accidente. La mayoría de metodologías rápidas se basan en la determinación mediante espectrometría gamma de alta resolución. Aunque estas metodologías son muy útiles, podría ser que en algunos casos fuese necesaria más información respecto a emisores beta puros como podría ser ^{90}Sr . En este trabajo se presenta el estudio realizado para evaluar el potencial de complementar la información obtenida a partir de espectrometría gamma, con datos procedentes de la determinación mediante espectrometría de centelleo líquido aplicando una calibración multivariante mediante *Partial Least Squares* (PLS).

Objetivo

Se pretende estudiar la posibilidad de cuantificar distintos emisores (α y β) mediante espectrometría de centelleo líquido con el soporte de la calibración multilineal en matrices acuosas.

Metodología

Una alícuota de 100 mL de la muestra se evapora a sequedad. El precipitado obtenido se disuelve en 10 mL ácido clorhídrico diluido, a pH 1,5. 8 mL de la muestra así preparada se mezclan con 12 mL de coctel Ultima Gold AB en un vial de polietileno. En estas condiciones se ha comprobado que el *quenching* que presentan las muestras es constante. La medida se

realiza en un espectrómetro de centelleo líquido de muy bajo fondo Wallac QUANTULUS 1220 en el modo de discriminación alfa/beta con un valor 100 de PSA (*Pulse Shape Analyzer*). Se controla el *quenching* mediante el parámetro SQP[E], que para todas las muestras se mantiene en el intervalo 800 ± 10 .

Calibración

Para la calibración del modelo PLS se prepararon, para cada isótopo, tres patrones a distintos niveles de actividad que se analizaron por triplicado. Con los espectros alfa y beta obtenidos se construyó un modelo PLS con el objetivo de determinar la actividad de cada uno de los isótopos en mezclas.

Preparación muestras

Se han estudiado seis isótopos con características radiológicas distintas. Para cada uno de ellos se prepararon alícuotas de 500 mL para tres niveles de actividad. En la Tabla 1 se muestran las concentraciones de actividad de los 18 patrones preparados.

Tabla 1: Isótopos estudiados y actividad añadida para los tres niveles.

Isótopo	Actividad alta (Bq kg ⁻¹)	Actividad media (Bq kg ⁻¹)	Actividad baja (Bq kg ⁻¹)
⁴⁰ K	10,84 ± 0,54	8,49 ± 0,42	1,88 ± 0,09
⁶⁰ Co	53,10 ± 1,59	26,83 ± 0,81	10,14 ± 0,30
⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y*	42,83 ± 0,64	21,43 ± 0,32	8,18 ± 0,12
¹³⁷ Cs	41,99 ± 0,63	21,04 ± 0,32	6,62 ± 0,10
^{nat} U**	10,40 ± 0,62	5,19 ± 0,31	2,24 ± 0,13
²⁴¹ Am	12,74 ± 0,38	6,23 ± 0,19	1,25 ± 0,04

* Actividad de ⁹⁰Sr (la muestra contiene también ⁹⁰Y en equilibrio secular).

** Actividad of ²³⁴U + ²³⁸U (la muestra contiene también ²³⁴Th y ^{234m}Pa en equilibrio secular).

La metodología descrita se aplico, por triplicado, a cada una de las soluciones preparadas para, posteriormente, llevar a cabo el tratamiento quimiométrico.

Tratamiento quimiométrico

Para cada uno de los análisis realizados (54) se obtuvieron dos espectros, el alfa y el beta. En cada uno de ellos se eliminaron todos los canales en los que en el 95 % de los casos no se detectaban cuentas y se unieron en un mismo vector los valores correspondientes a las cuentas del espectro alfa y del espectro beta. De este modo la información correspondiente a cada medida quedó almacenada en un vector de 1196 posiciones; 825 correspondientes a canales del espectro beta y 371 correspondientes a canales del espectro alfa. Para todo el set de calibración (matriz de 54 filas por 1196 columnas) se realizó un centrado en la media (sustrayendo de cada canal el promedio de cuentas en ese canal para todos los espectros) y un suavizado aplicando el filtro Savitzky-Golay de grado uno con 31 puntos. En la Figura 1 se muestra el set de calibración antes y después del tratamiento matemático.

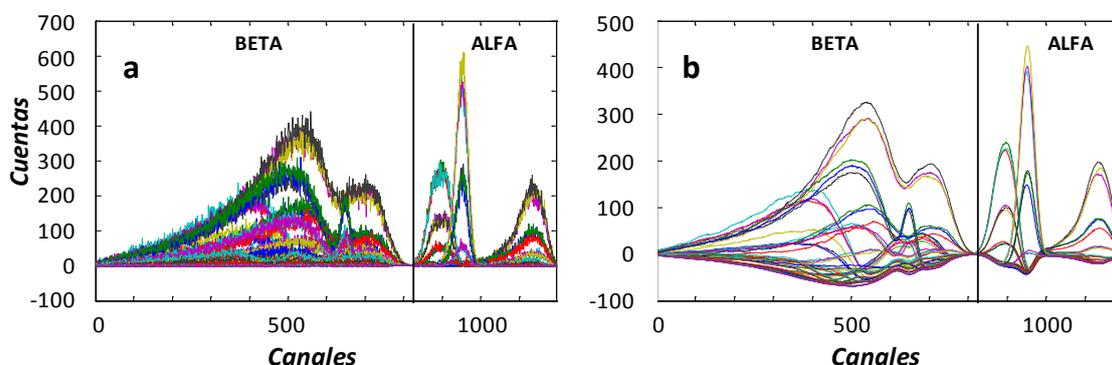


Figura 1: Set de calibrado antes (a) y después (b) del tratamiento de centrado en la media y suavizado

Por otra parte se calculó la actividad de cada isótopo en cada uno de los análisis realizados como se indica en la Ecuación (1). De este modo se obtuvo otra matriz de 54 filas (una por cada espectro) y 6 columnas, una por cada isótopo.

$$A_{vial}^i = \frac{A_v^i * m_m * m_v}{m_{dis}} \quad (1)$$

A_v^i , actividad del isótopo i en el vial de contaje en Bq.

A_m^i , actividad del isótopo i en la muestra corregido a fecha de medida en Bq kg⁻¹.

m_m , masa de muestra evaporada en kg.

m_{dis} , masa de solución después de disolver el precipitado en kg.

m_v , masa de muestra añadida al vial de contaje kg.

De este modo se obtuvieron las dos matrices que se pretende relacionar en el modelo PLS, aquella que contiene los espectros de los patrones y aquella que contiene la actividad de estos para cada uno de los isótopos.

Resultados

Para que un modelo PLS explique de la mejor forma posible tanto los datos de entrada como su correlación con los datos que se pretende evaluar (en nuestro caso las concentraciones de actividad de los cada uno de los isótopos), es muy importante definir correctamente el número de variables latentes (LV). Existen distintas formas de seleccionar el número de variables latentes (LV). En este trabajo, se ha escogido el criterio de minimizar el error cuadrático medio en la validación cruzada (*Root mean square error in cross validation* RMSECV). Se ha visto que el error cuadrático medio en la validación cruzada, para todos los isótopos, desciende al aumentar hasta 6 el número de variables latentes. A partir de aquí el error se mantiene constante. Por este motivo, se decidió construir el modelo con seis variables latentes obteniéndose una varianza capturada del 99,5% para los espectros y del 99,0% para la actividad.

El modelo fue validado con dos muestras mezcla de distintos isótopos. La primera muestra, *BETA* contiene los cuatro emisores beta estudiados. La segunda muestra, *MIX* contiene los dos emisores alfa junto a ⁹⁰Sr/⁹⁰Y y ¹³⁷Cs. Todos los isótopos se encuentran en concentraciones próximas a la intermedia de calibración.

Para ambas muestras se aplicó la metodología descrita anteriormente y se trataron los espectros de forma análoga a lo descrito para los patrones de calibración. En la Tabla 2 se muestran los valores de actividad añadida, los valores de actividad calculados mediante el modelo PLS y el error en la cuantificación.

Tabla 2: Actividad añadida, actividad calculada por el modelo PLS y error para cada uno de los isótopos estudiados en las dos muestras.

	<i>BETA</i>			<i>MIX</i>		
	Añadida (Bq)	Calculada (Bq)	Error	Añadida (Bq)	Calculada (Bq)	Error
⁴⁰ K	1,164 ± 0,058	1,293 ± 0,058	11,0%	-	0,041 ± 0,022	-
⁶⁰ Co	2,438 ± 0,073	2,732 ± 0,052	12,0%	-	-0,011 ± 0,031	-
⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y	1,850 ± 0,028	1,764 ± 0,046	-4,6%	1,895 ± 0,031	1,903 ± 0,022	0,4%
¹³⁷ Cs	1,311 ± 0,020	1,731 ± 0,082	32,0%	1,301 ± 0,020	1,607 ± 0,061	23,5%
^{nat} U	-	0,016 ± 0,010	-	0,487 ± 0,029	0,483 ± 0,012	-0,7%
²⁴¹ Am	-	0,016 ± 0,010	-	0,431 ± 0,013	0,425 ± 0,001	-1,3%

A partir de los resultados obtenidos cabe destacar:

- En aquellos casos en los que los isótopos no estaban presentes en la muestra, la cuantificación realizada por el modelo PLS proporcionó valores del mismo orden de magnitud que la incertidumbre asociada. Tal como puede observarse en la muestra *BETA* para el ^{nat}U y ²⁴¹Am, y en la muestra *MIX* para ⁴⁰K y ⁶⁰Co. Esto parece indicar una buena robustez del modelo frente a falsos positivos.
- En aquellos casos en los que los isótopos estaban presentes en la muestra, se observaron errores de cuantificación del orden del 1% en el caso de los emisores alfa (^{nat}U y ²⁴¹Am) estudiados. Los emisores beta (⁴⁰K, ⁶⁰Co y ⁹⁰Sr/⁹⁰Y) se cuantifican con errores del 10%, mientras que para el ¹³⁷Cs se obtuvieron errores del orden del 30%.

Conclusiones y perspectivas

El estudio realizado permite concluir que la determinación por espectrometría de centelleo líquido junto a una calibración multivariante mediante PLS parece ser un modelo robusto frente a los falsos positivos, y permite cuantificar con errores alrededor del 10% con la excepción del ¹³⁷Cs que se cuantifica con errores alrededor del 30%. Estos resultados animan a continuar la tarea incluyendo otros isótopos al modelo PLS. También se pretende combinar la información

obtenida con determinaciones por espectrometría gamma para reducir el error de cuantificación para ^{137}Cs .

Método rápido para la medida secuencial de isótopos de Am y Pu en matrices líquidas por espectrometría alfa

Juan Mantero Cabrera

Grupo Física Nuclear Aplicada. Departamento Física Aplicada II. Universidad de Sevilla.

Resumen

En situaciones de emergencia radiológica es muy común la necesidad de dar una respuesta rápida por parte de los laboratorios en la cuantificación de ciertos radionucleidos, de cara a la toma de decisiones. En estos casos, el tiempo de reacción es una variable fundamental a considerar (aunque obviamente sin dejar de lado la calidad en el resultado de la medida). En este trabajo se presenta un método para matrices acuosas que permite generar en una única jornada de trabajo, las fuentes de medida necesarias en la detección de isótopos de Pu y Am para ser medidas con posterioridad por espectrometría alfa

La metodología puesta a punto ha sido validada mediante su aplicación a muestras de referencia y mediante la participación en ejercicios de intercomparación, en ambos casos, con resultados satisfactorios. Queda así demostrada la validez de este método rápido que nos permite generar en 24 horas desde la recepción de la muestra, una medida en nuestros sistemas con una Actividad Mínima Detectable (AMD) de 0.004 Bq/L tanto para isótopos de Pu (^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$) como de Am (^{241}Am) en muestras acuosas.

Palabras clave: Métodos Rápidos, espectrometría alfa, Plutonio, Americio.

Abstract

In radiological emergencies it's necessary a fast response from the laboratories in the quantification of certain radionuclides, in order to take decisions. In these cases, is the reaction time the key parameter to consider (without neglecting the quality of the measurement). In

this work, it is shown a method for aqueous matrices that generates Pu and Am isotopes sources in one single day of work, to be measured subsequently by alpha spectrometry.

The developed methodology has been validated through its application to reference samples and also taking part in intercomparison exercises, having in both cases, satisfactory results. This way, we check the validity of this fast method that let us generate in 24 hours (since the sample arrives our laboratory), one measurement with a Minimum Detectable Activity (MDA) of about 0.004Bq/L for Pu and Am isotopes in liquid matrices.

Keywords: Fast methods, alpha spectrometry, Plutonium, Americium.

1. INTRODUCCIÓN

Ante una situación de emergencia, técnicas como la espectrometría gamma “in situ” representan una alternativa muy rápida para detectar posibles áreas afectadas por contribuciones antropogénicas si bien pocos son los laboratorios que disponen de dichos sistemas. Otros sistemas como detectores geiger también permiten dar una respuesta rápida en la detección de radiación externa (emisores beta principalmente), pero no permiten discriminar en energías. Ahora bien, dada la naturaleza de la interacción alfa con la materia, la medida de emisores alfa puros se hace complicada teniendo que recurrir al tratamiento de muestras en los laboratorios para poder aislar y medir dichos emisores, lo que alarga la respuesta de un laboratorio a la hora de discernir si existe o no una contribución externa mensurable de estos radionucleidos.

De las técnicas antes mencionadas, la que presenta una menor AMD es la espectrometría alfa, pero sin embargo, es la más lenta en responder. Pretendemos en este trabajo modificar la metodología ya implementada en algunos laboratorios para la determinación de Pu y Am en muestras acuosas y conseguir generar fuentes de medida en pocas horas de trabajo que hagan de la espectrometría alfa una posible herramienta de trabajo, incluso en situaciones de emergencia.

Dentro de los isótopos radiactivos del Pu, son fundamentalmente ^{238}Pu , ^{239}Pu y ^{240}Pu los que pueden requerir nuestro interés en alguna situación de emergencia. Estos tres isótopos, aunque no pueden ser considerados como emisores alfa puros, se caracterizan por poseer unas emisiones gamma de muy baja intensidad por lo que incluso en muy altas

concentraciones no pueden ser detectables mediante espectrometría gamma. En el caso del Am, es el ^{241}Am el isótopo radiactivo de interés, el cual puede ser considerado emisor alfa y gamma, y por lo tanto convencionalmente es determinado en matrices ambientales, bien por espectrometría alfa, o bien por espectrometría gamma.

Nos planteamos en este trabajo que el método rápido a desarrollar para la medida secuencial de Pu y Am por espectrometría alfa tenga un límite temporal de aplicación de 24 horas. Tras ese tiempo ¿qué respuesta podemos conseguir con el método aquí propuesto?.

2. MATERIALES Y SISTEMAS DE MEDIDA

La espectrometría alfa, se ha llevado a cabo en un equipo *Alpha-analyst* de Canberra. Este sistema en nuestro caso está compuesto por 8 cámaras independientes de las que cuatro se dedican exclusivamente al Am y la otra mitad a los isótopos de Pu. La distancia fuente-detector es de 5 mm y se tienen eficiencias de recuento que oscilan en torno al 35% en esa configuración geométrica teniendo un grado de vacío cada cámara inferior siempre a 0,01 torr. Estos detectores presentan fondos ultra bajos de 4/5 cuentas por día según el fabricante (Canberra), si bien nuestras medidas presentan un fondo algo más elevado debido al continuo uso que de estas cámaras se hace, tal y como se mostrará más adelante.

3. METODOLOGÍA

Esta técnica se basa en una variante de [1-2] para Pu y Am que requiere de una serie de etapas para la preconcentración y separación de cada uno de los elementos de interés en nuestra muestra. En particular, partiendo de una muestra acuosa se sigue el siguiente procedimiento:

- a) Se toman 0,5 L de muestra, y se cambia a pH 2 mediante el uso de HCl.
- b) Se añaden trazadores de Pu (^{242}Pu) y Am (^{243}Am) en cantidades que dependerá lo que se estime que pueda existir en la muestra.
- c) Se lleva la solución hasta casi sequedad a unos 70-80 °C
- d) Se añaden 15 mL de HNO_3 (8M) para disolver la muestra y una pequeña cantidad (~1g) de NaNO_2
- e) Se calienta 10 minutos a 60°C y posteriormente se espera a que se enfríe. Esta disolución forma el punto 1 de la Figura 1

En este momento se prepara una columna de 1 cm de diámetro con 5 cm de altura de resina AG1-X4 (unos 2.5g de resina) y se procede a su precondicionamiento con 25 mL de HNO_3 (8M).

- f) La disolución se filtra situando un embudo en la parte superior de la columna con la resina y sobre éste un filtro de fibra de vidrio GFA.
- g) Se pasan otros 30 mL de HNO_3 (8M) (20 mL lavando el filtro + 10 mL ya sin él) que serán colectados conjuntamente con lo eluído en f) ya que forman la fracción que contiene el Am (retomamos esta fracción en el punto m) de este proceso).
- h) Se lava de nuevo la columna con 30 mL de HCl (9M)
- i) Se prepara mientras pasan esos 30 mL anteriores otros 30 mL de $\text{HCl}(9\text{M}) + \text{NH}_4\text{I}$, para pasarlos inmediatamente por la columna, y proceder a su recolección pues contienen la fracción de Pu.

En este estadio del proceso, tenemos ya dos soluciones (resultados de las etapas g) e i) conteniendo una de forma aislada al Pu y la otra el Am con algunos interferentes. A la fracción conteniendo el Pu, se le aplica las siguientes etapas:

- j) Se le añade 2-4 mL de HNO_3 conc. para eliminar el I
- k) Se lleva posteriormente a sequedad, añadiendo justo antes 1 mL de Na_2SO_4 (0.3M) para evitar que el residuo secado se pegue a las paredes del vaso.
- l) Se aplica un proceso de electrodeposición durante 2 horas a 1,2 A sobre plancheta de acero de 2,2 cm de diámetro tal como se indica por ejemplo en [1] Tenemos así la fuente de Pu lista para su medida.

Independientemente, a la fracción que contiene el Am, se le aplica las siguientes etapas.

- m) Se evapora a sequedad.
- n) Al residuo resultante, se le añade 1 mL de HNO_3 concentrado y lo evaporamos hasta 0.2 mL (Repetir este paso una segunda vez).
- o) Se le añaden 7 mL de $\text{HNO}_3(1\text{M}) + 93\%\text{CH}_3\text{OH}$.

A esta disolución, se le añade un poco de resina AG1-X4 (~0.5 g) y se la deja en reposo durante 30 minutos tapada con vidrio de reloj, mientras que simultáneamente se prepara una columna similar a la primera utilizada (con la misma cantidad de resina) , la cual se acondiciona pasando 5 mL de $\text{HNO}_3(1\text{M})$ y posteriormente 15 mL de $\text{HNO}_3(1\text{M}) + 93\%\text{CH}_3\text{OH}$.

- p) Se pasa la solución del punto o) por la columna tras haber sido ésta acondicionada. Posteriormente, se pasan 30mL de $\text{HNO}_3(1\text{M}) + 93\%\text{CH}_3\text{OH}$ (punto 6 en la Figura 1), seguidos de 25 mL de la solución $\text{HCl} (0.1\text{M}) + 80\%\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_4\text{SCN}(0.5\text{M})$ y finalmente 30 mL (o más si fuese necesario hasta que el color rojo-rosa desaparezca de la columna) de $\text{HNO}_3(1\text{M}) + 93\%\text{CH}_3\text{OH}$. Todos los eluatos de esta fase p) se desechan.

- q) La fracción conteniendo el Am se eluye entonces de la resina con 40 mL de HCl (1.5M)+86%CH₃OH+NaCl 50mg/50mL aunque teniendo la precaución de no recoger el primer mL de esos 40 para evitar posibles trazas de otros interferentes. Se tienen así 39 mL aproximadamente, contiendo el Am purificado.
- r) A la solución purificada de Am se le añade 2-4 mL de HNO₃ concentrado y se lleva casi a sequedad tras añadir 1 mL de Na₂SO₄ (0.3M). Tras eso, se evapora por completo y finalmente, se procede a la electrodeposición de Am aplicando el mismo método aplicado previamente para el Pu.

Todo este procedimiento, realizado secuencialmente en una jornada de trabajo nos lleva 11 horas hasta tener las dos planchetas de Pu y Am electrodepositadas. Como se ha propuesto dar una respuesta en 24 horas, tenemos 13 horas de medida, análisis de espectros y preparación de informe.

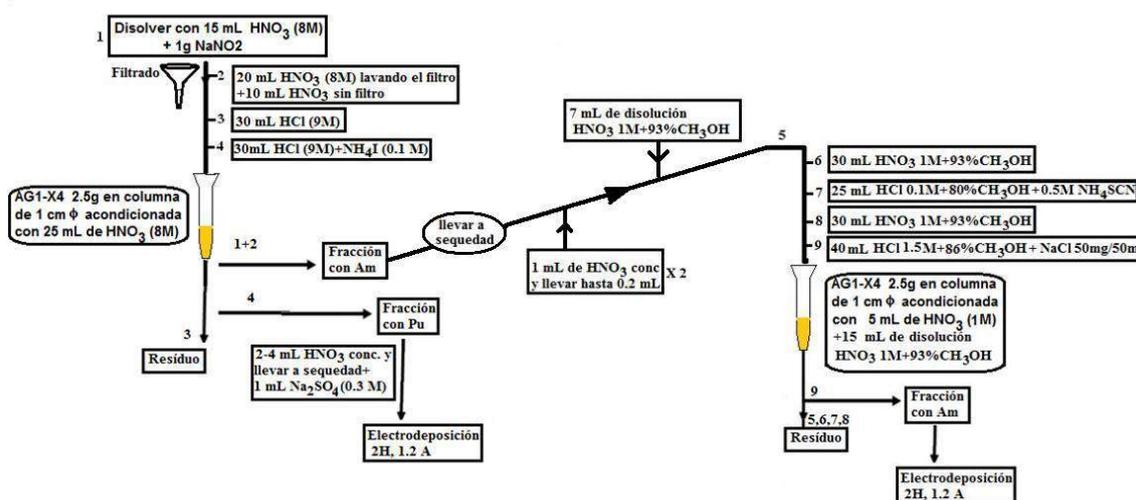


Figura 1. Esquema de la metodología rápida seguida en la preparación de fuentes para Pu/Am.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Toda la metodología descrita se ha aplicado a muestras de referencia o pertenecientes a ejercicios de intercomparación, y por ello generará unos valores que deberemos comparar con valores de referencia para su validación. En este sentido usaremos parámetros estadísticos comúnmente utilizados a la hora de analizar los resultados en ejercicios de interlaboratorios como son el Z-score y el U-score [3].

En general y tras 12 H de medida en nuestro sistema, tenemos una AMD de 0.006Bq/L tanto para isótopos de Pu como ²⁴¹Am.

4.1 Resultados en ejercicios de intercomparación y con muestras de referencia

Ejercicio de intercomparación CSN/CIEMAT 2011

En esta campaña [4], se repartió un agua desionizada y fortificada tanto con radionucleidos naturales como artificiales. Para la medida de ^{241}Am , se reportaron un total de 25 resultados de los cuales 18 fueron vía γ y los 7 restantes vía α . Para la medida de ^{238}Pu , sólo 9 laboratorios respondimos, todos evidentemente, por espectrometría α . La Tabla I muestra los resultados obtenidos en las tres alícuotas que se realizaron de esta matriz acuosa. Los valores de referencia son: ^{238}Pu 0.29 ± 0.05 Bq/L y ^{241}Am 0.24 ± 0.04 Bq/L.

Muestra	Masa(g)	Rendimiento de Pu (%)	^{238}Pu (Bq/kg)	Rendimiento de Am (%)	^{241}Am (Bq/kg)
CSN-1	30	81	0.27 ± 0.02	42	0.23 ± 0.02
CSN-2	30	82	0.28 ± 0.02	89	0.22 ± 0.01
CSN-3	17	94	0.31 ± 0.02	83	0.23 ± 0.02
IAEA12-2-1	0.25	-	-	83	117 ± 6
IAEA12-2-2	0.25	-	-	68	116 ± 6

Tabla I. Resultados de ^{238}Pu y ^{241}Am en ejercicios de intercomparación del CSN/CIEMAT 2011 y de la IAEA 2012. Incertidumbres con criterio 1-sigma.

Ejercicio de intercomparación IAEA2012

En esta ocasión, dos muestras de agua potable trazada podrían contener ^{241}Am pero no se garantizaba. Ambas muestras fueron medidas vía gamma para estimar el rango de actividad en el que nos movíamos y no se encontró nada en la muestra 1, así pues se reportó límite de detección vía γ para esta muestra. La muestra 2, en cambio nos daba valores por encima de 100 Bq/kg lo que nos permitía tomar muy poca cantidad de muestra para aplicar la metodología para espectrometría alfa. Se hicieron dos réplicas de esta agua tal y como indica la Tabla 2 aplicando el procedimiento sólo para Am. El resultado de referencia es ^{241}Am 121 ± 1 Bq/kg.

Muestra	Masa(g)	Rendimiento de Am (%)	^{241}Am (Bq/kg)
IAEA14-3-1	2.0	72	18.5 ± 1.2
IAEA14-3-2	2.0	79	17.5 ± 1.1

Tabla II. Resultados de ^{241}Am en dos alícuotas de la muestra acuosa de control de la intercomparación de la IAEA 2014.

4.2 Resultados en muestras de referencia

En un ejercicio de la IAEA de Junio de 2014, se incluye una muestra de control donde se indican los niveles de radionucleidos que contiene. Hemos tomado una pequeña fracción que hemos diluído hasta los 50 mL y hemos aplicado el procedimiento para el Am. El valor de control queda para el ^{241}Am en 20.0 ± 0.1 Bq/kg

Todos los resultados mostrados en las tablas I y II generan promedios que, comparados con los valores de referencia, dan lugar a la Figura 2 donde se representan tanto el Z-score como el U_{test} , pudiéndose comprobar cómo todas las muestras superan notablemente el test de Z-score, por lo que la reducción propuesta de la metodología Pu/Am se muestra consistente. También se supera el U_{test} en el 75% de los resultados.

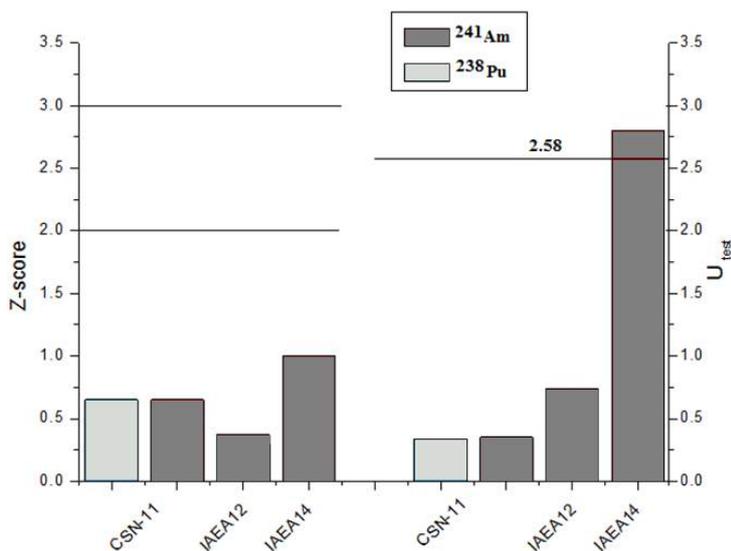


Figura 2. Z-score y U_{test} sobre los promedios de las alícuotas de cada una de las muestras líquidas medidas en este trabajo.

En cuanto al rendimiento químico para las muestras de este trabajo, se genera un promedio del 74% para el Am (sobre 7 muestras) y del 86% para Pu (sobre 3 muestras) lo que nos indica que es un método ciertamente robusto para las matrices bajo estudio.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha comparado cuál es la respuesta en 24 horas de dos equipos de medida, uno alfa y otro gamma de cara a la detección/medida de isótopos de Pu y Am. La espectrometría alfa se muestra como la más adecuada entre ambas y se describe en detalle el

protocolo resultante de modificar un método más extenso con el fin de poder responder rápidamente a una medida de isótopos de Pu y Am. Este protocolo simplificado, ha sido aplicado sobre diversas alícuotas de muestras acuosas que sirven como muestras de referencia a nivel nacional e internacional. Los resultados obtenidos nos permiten confiar en la metodología empleada siempre que estemos bajo las condiciones que enmarcan este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Antes de nada, mi agradecimiento a mi director de Tesis, el Dr. Rafael García-Tenorio por posibilitar mi estancia en la NRPA donde pude aprender esta metodología. También debo agradecer la orientación y aprendizaje impartido por el Dr. Elis Holm quien en 2011 me estuvo instruyendo durante ese tiempo en Oslo. Por último, muestro mi agradecimiento a D. José Díaz por hacerme fácil mi vida en nuestro laboratorio y al Dr. Guillermo Manjón por ser un magnífico gestor que hace que proyectos como este, puedan ir hacia delante.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Talvitie, N. A. (1971). Radiochemical determination of plutonium in environmental and biological samples by ion exchange. *Anal. Chem.*, 43, 1827.
- [2] Holm, E., Ballestra, S. & Fukai, R. (1979). A method for ion-exchange separation of low levels of americium in environmental samples. *Talanta*, 26,79.
- [3] IAEA 2008. World wide proficiency test: determination of naturally occurring radionuclides in phosphogypsum and water. IAEA-CU-2008-03.
- [4] CSN/CIEMAT. Intercomparación analítica entre Laboratorios de radiactividad ambiental 2011-2012 (agua).

Análisis de la capa inactiva de un detector de Germanio hiperpuro mediante el sistema de caracterización SALSA y su aplicación en simulaciones Monte Carlo

S. Martín⁽¹⁾ , B. Quintana⁽¹⁾

(1) Universidad de Salamanca

Introducción

El uso de simulaciones Monte Carlo en los programas de Radiactividad Ambiental, donde los niveles de radiación en muchos casos apenas superan los valores de fondo, no está muy extendido debido a que es complicado reproducir los resultados experimentales que se obtienen en los detectores. En el caso de los detectores de Germanio hiperpuro (HPGe, *Hyperpure Germanium*), utilizados en espectrometría gamma, una de las principales fuentes de desviación entre la simulación y un detector real es la zona inactiva del detector, donde los valores especificados por el fabricante son únicamente orientativos debido a la complejidad de creación de los contactos. Simular una capa inactiva uniforme es el método más empleado, dado que normalmente no se tiene información interna del cristal. Sin embargo, las simulaciones realizadas a diferentes energías demuestran que la respuesta no se corresponde con una capa de este tipo [1].

Los avances realizados en grandes experimentos, sobre todo en electrónica, nos permiten estudiar la respuesta del detector a la interacción de la radiación en cada uno de los puntos dentro del cristal. Esta capacidad nos abre la puerta para reproducir experimentalmente la zona activa del detector, y por tanto conseguir unas simulaciones mucho más realistas. En la Universidad de Salamanca, se ha desarrollado un sistema de caracterización de la respuesta eléctrica de detectores germanio, que permite estudiar la capa inactiva, dando como resultado una distribución no uniforme a lo largo del detector.

Sistema de caracterización SALSA

En primer lugar vamos a describir brevemente el sistema de caracterización SALSA (*SALamanca Lyso-based Scanning Array*) [2]. El sistema SALSA está diseñado para determinar la respuesta eléctrica en función de la posición de interacción dentro de detectores de HPGe, basándose en dos principios [3]. Por un lado, la señal eléctrica que se genera como consecuencia de la interacción de la radiación con el cristal es característica del punto donde se produce. Por otro lado, se usa el principio de tomografía por emisión de positrones (PET) para obtener imágenes del mismo. Para ello se hace uso de una fuente β^+ de ^{22}Na , cuya aniquilación con electrones del medio produce dos fotones de 511 keV colineales. Evento a evento, uno de los dos fotones es utilizado para formar la imagen del detector a escanear en una gamma cámara compuesta por cuatro cristales LYSO, acoplados a sendos PMT pixelados y situada enfrente del detector HPGe, con la fuente de ^{22}Na entre ambos. De esta forma, conociendo la posición de interacción en la cámara γ y la posición de aniquilación en la fuente, podemos determinar la dirección de fotón colineal que viaja hacia el detector de Ge.

Con el procedimiento indicado, únicamente se obtendrá la proyección del detector a escanear sobre nuestra cámara γ . Si queremos caracterizar en tres dimensiones nuestro detector, debemos obtener proyecciones desde distintas posiciones, para reconstruir el volumen del objeto. Generalmente estas técnicas de reconstrucción tridimensional utilizan múltiples

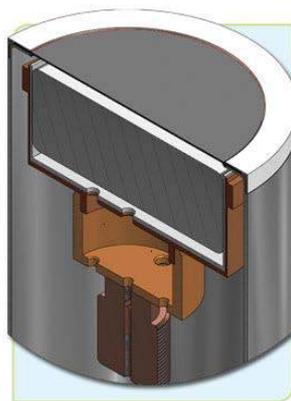


Figura 1: Esquema del detector BEGe (cortesía de Canberra)

imágenes para obtener un objeto nítido. Sin embargo, nuestro detector a escanear es un sistema activo, por lo que podemos combinar esta técnica con un método de comparación de las señales en el detector [4] y obtener una imagen nítida únicamente con dos posiciones de escaneado.

Caracterización de la zona activa de un detector HPGe

El detector a caracterizar es un detector HPGe coaxial de tipo P de la marca Canberra. Tiene forma de disco con un radio de 40 mm y una altura de 30 mm. Además, el contacto es puntual, situado en la parte inferior central. Las especificaciones de fábrica para las capas muertas son 0.5 mm en la capa p^+ y $0.3 \mu\text{m}$ para la capa n^+ (Figura 1).

El resultado que se obtiene en la caracterización es un mapa de intensidad de interacción de la radiación a lo largo de todas las posiciones dentro del detector. Únicamente nos quedamos con los eventos que se detectan en coincidencia en la cámara γ y el detector de germanio, ya sean de absorción completa del fotón de 511 keV o sean correspondientes únicamente a interacciones Compton. De esta manera podemos conocer los puntos del detector donde a pesar de tener cristal de germanio, no obtenemos señal eléctrica. Estos puntos se conocen como capas inactivas o muertas del detector.

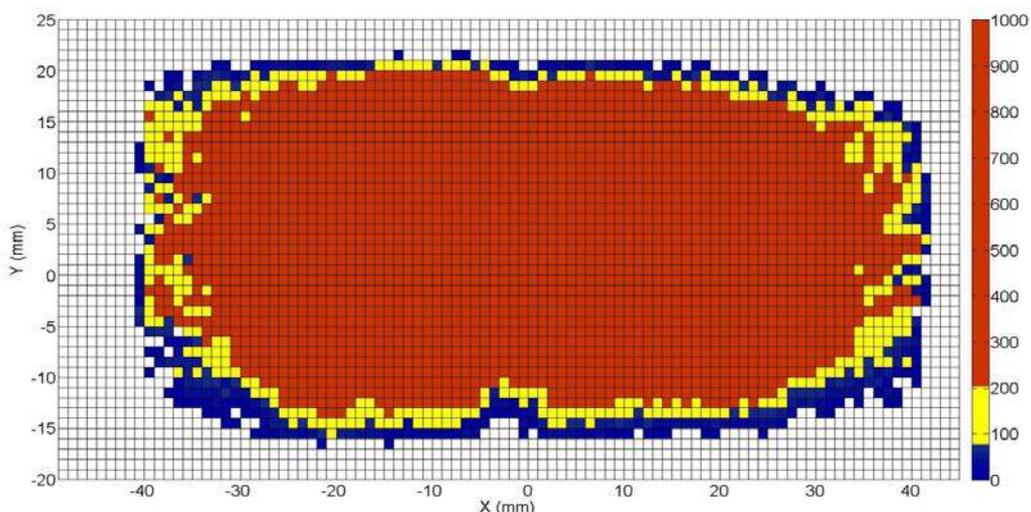


Figura 3: Mapa de intensidad de interacción de la radiación con el detector BEGe obtenido en la caracterización de capas muertas.

En la Figura 3 se observa el mapa de intensidades para el detector BEGe caracterizado, donde se destacan tres zonas en diferentes colores: el rojo simboliza la zona donde el detector es muy activo a la radiación; el amarillo, las zonas donde baja la intensidad al 20%; y el azul, donde la intensidad de radiación es menor al 10%. Por su baja intensidad, la zona azul se considera generada por señales de coincidencias no reales, al igual que ocurre en zonas no ocupadas por el cristal. Coincidencias no reales son aquellas producidas por coincidencias de tipo aleatorio que siguen el mismo proceso de reconstrucción que el aplicado a los dos fotones de 511 keV colineales, reconstruyéndose puntos en la cámara γ erróneos. Por lo tanto, se considerará como volumen activo las zonas englobadas por el color rojo y amarillo.

Definición de la geometría del cristal caracterizado en la simulación Monte Carlo

Las simulaciones se han realizado con el paquete Geant4 [5], ampliamente extendido en los cálculos numéricos de transporte a través de la materia de la radiación de alta y baja energía. Lo más importante a la hora de realizar simulaciones con el paquete Geant4 es, junto con escoger un buen generador de números aleatorios y la física del problema, definir la geometría de nuestro sistema, en este caso el detector de germanio tipo BEGe.

En el apartado anterior hemos obtenido un mapa de intensidades que nos da una idea del volumen activo, pero debemos obtener un modelo geométrico que implementar en las simulaciones. Partiendo del perfil de la zona amarilla para el detector de la Figura 1, se obtiene un modelo aproximado del volumen activo del detector. Sin embargo, hay que tener en cuenta que se realiza una proyección de un volumen sobre un plano a través de un punto (proyección cónica), por lo que se debe aplicar una transformación para corregir el aumento lateral (Figura 4). La fórmula del aumento lateral es:

$$y = \frac{d - \sqrt{r^2 - x^2}}{d} y' \quad (1)$$

donde $d = 189$ mm es la distancia fuente-cámara γ , x la distancia lateral sobre la imagen de proyección, $r = 40$ mm el radio del detector e y es la altura del perfil.

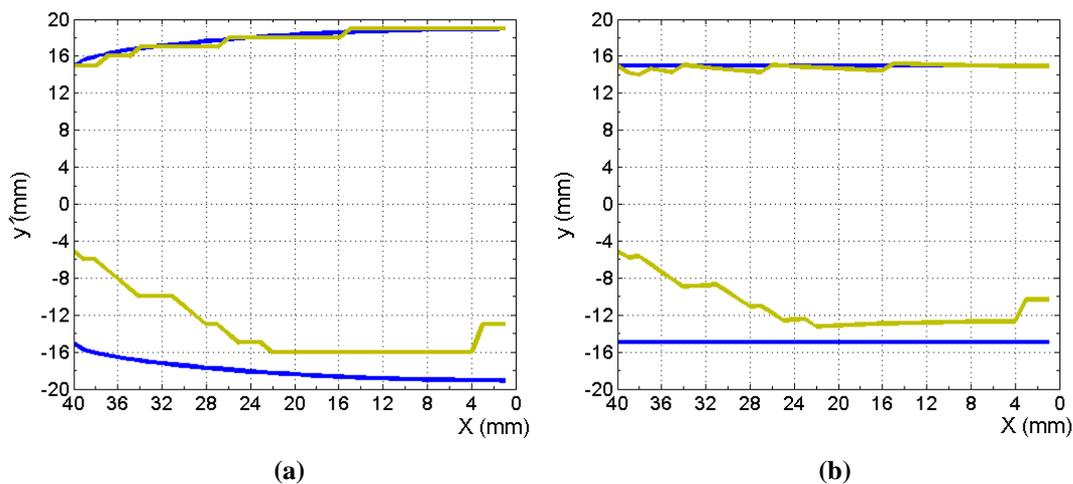


Figura 4: Perfil obtenido en la caracterización del detector BEGe (a) y su correspondiente perfil al aplicar la corrección geométrica producida por el aumento lateral (b). La línea azul simboliza el volumen activo teórico del detector y la línea amarilla el volumen activo obtenido en la caracterización del detector.

La geometría resultante mostrada en la Figura 4.b tiene un perfil bastante irregular en la parte inferior del cristal, destacando la pérdida de volumen en las esquinas y en la zona del contacto (parte inferior cercana a $x = 0$ mm). En la parte superior y lateral del cristal, la capa inactiva presenta un comportamiento más regular, y no se puede identificar separación entre el valor teórico y el experimental, por lo que se elige el valor de fábrica: $0,3\mu\text{m}$.

Resultados

Una vez definido el perfil del detector de forma precisa, ya podemos implementar la geometría en la simulación Monte Carlo. Para poder concluir si es adecuada, es necesario realizar la comparación de los valores que proporciona la simulación con diferentes medidas experimentales.

Las medidas experimentales realizadas corresponden a diferentes posiciones y energías. Las fuentes de medida utilizadas también tienen diferentes características geométricas. Las geometrías de medida empleadas son las siguientes (véase Figura 5):

- Fuente puntual sin colimar colocada en las posiciones (mm):
 - $x = 0$ $y = 11,5$ (código BTP)
 - $x = 0$ $y = 186$ (TTP)
- Fuente eppendorf 0,2 ml sin colimar en las posiciones (mm):
 - $x = 0$ $y = 184$ (A)
 - $x = 0$ $y = 34$ (B)
 - $x = 0$ $y = 114$ (C)
- Fuente eppendorf 0,2 ml colimada en las posiciones (mm):
 - $x = 10,2$ $y = 34$ (5)
 - $x = 14,9$ $y = 34$ (6)
 - $x = 20,0$ $y = 34$ (7)
 - $x = 25,2$ $y = 34$ (8)
 - $x = 35,2$ $y = 34$ (9)

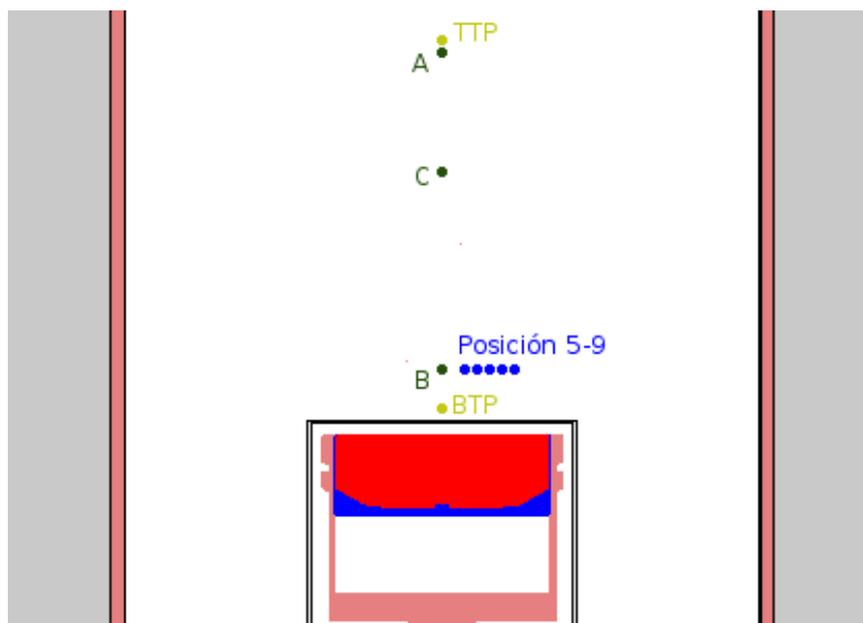


Figura 5: Esquema del detector junto con las diferentes posiciones de la fuente de radiación.

Las fuentes en todos los casos han sido preparadas a partir de una disolución multigamma compuesta por ^{241}Am , ^{137}Cs y ^{60}Co , la cual cubre un amplio rango de energía. Los resultados experimentales de la eficiencia del detector obtenidos para cada una de las posiciones y emisiones se presentan en la Tabla 1.

Código	^{241}Am (59,5 keV)	^{137}Cs (661,7 keV)	^{60}Co (1173,2 keV)	^{60}Co (1332,5 keV)
BTP	$(3,07\pm 0,04)\times 10^{-1}$	$(6,56\pm 0,16)\times 10^{-2}$	$(3,25\pm 0,02)\times 10^{-2}$	$(2,88\pm 0,02)\times 10^{-2}$
A	$(1,04\pm 0,02)\times 10^{-2}$	$(1,96\pm 0,04)\times 10^{-3}$	$(1,14\pm 0,02)\times 10^{-3}$	$(1,05\pm 0,02)\times 10^{-3}$
B	$(1,96\pm 0,02)\times 10^{-1}$	$(3,54\pm 0,04)\times 10^{-2}$	$(1,89\pm 0,01)\times 10^{-2}$	$(1,67\pm 0,01)\times 10^{-2}$
C	$(2,66\pm 0,03)\times 10^{-2}$	$(4,79\pm 0,06)\times 10^{-3}$	$(2,79\pm 0,03)\times 10^{-3}$	$(2,53\pm 0,03)\times 10^{-3}$
TTP	$(1,00\pm 0,01)\times 10^{-2}$	$(1,90\pm 0,05)\times 10^{-3}$	$(1,17\pm 0,01)\times 10^{-3}$	$(1,02\pm 0,01)\times 10^{-3}$
5	$(2,3\pm 0,5)\times 10^{-4}$	$(2,0\pm 0,4)\times 10^{-3}$	$(2,4\pm 0,5)\times 10^{-3}$	$(2,3\pm 0,4)\times 10^{-3}$
6	$(2,2\pm 0,5)\times 10^{-4}$	$(2,0\pm 0,4)\times 10^{-3}$	$(2,4\pm 0,5)\times 10^{-3}$	$(2,3\pm 0,4)\times 10^{-3}$
7	$(2,1\pm 0,4)\times 10^{-4}$	$(1,8\pm 0,3)\times 10^{-3}$	$(2,3\pm 0,4)\times 10^{-3}$	$(2,2\pm 0,4)\times 10^{-3}$
8	$(2,2\pm 0,4)\times 10^{-4}$	$(1,7\pm 0,3)\times 10^{-3}$	$(2,2\pm 0,4)\times 10^{-3}$	$(2,1\pm 0,3)\times 10^{-3}$
9	$(2,0\pm 0,4)\times 10^{-4}$	$(1,6\pm 0,3)\times 10^{-3}$	$(2,1\pm 0,4)\times 10^{-3}$	$(2,1\pm 0,3)\times 10^{-3}$

Tabla 1: Valores experimentales de la eficiencia del detector BEGe

Las simulaciones realizadas corresponden a diferentes capas inactivas del detector de germanio, tres de ellas uniformes de diferente espesor, imitando el método tradicional de obtención de eficiencias mediante técnicas de simulación. La otra capa será la obtenida en la caracterización del detector desarrollada con el sistema SALSA. Los espesores de capa inactiva considerados en las simulaciones son 0,3 μm (valor nominal proporcionado por el fabricante), 0,7 mm y 1,4 mm. Los resultados obtenidos en las simulaciones realizadas para cada una de las geometrías de medida y las diferentes energías de emisión están presentados en la Tabla 2 (página 7).

La comparación de los datos experimentales y simulados se realiza calculando la diferencia de las eficiencias obtenidas según la expresión:

$$\Delta = \frac{\varepsilon_{sim} - \varepsilon_{exp}}{\varepsilon_{exp}} (\%) \quad (2)$$

Los datos obtenidos se presentan en la Figura 4 (página 8). Se puede observar que las capas inactivas uniformes solo se ajustan a los valores experimentales para una única energía. Por ejemplo, la capa de 0,3 μm reproduce los datos del ^{241}Am , pero se aleja en gran medida para los datos de ^{137}Cs y ^{60}Co .

Al observar los resultados obtenidos para la capa inactiva modelada con el sistema SALSA, estos difieren en menos de un 10% para la mayoría los datos correspondientes a las diferentes geometrías de medida y energías de emisión. Algunas fuentes presentan una mayor desviación, pero hay que tener en cuenta que también se introducen errores que son difícilmente computables al simular las fuentes de radiación, si no reproducen fielmente la realidad.

Conclusiones

Las simulaciones permiten obtener de forma directa la respuesta del detector ante cualquier geometría de medida, incluidas aquellas usadas en radiactividad ambiental. Con ellas se obtienen valores necesarios en el cálculo de actividades por espectrometría gamma como la eficiencia absoluta a cualquier energía y parámetros correctores como los factores de corrección por suma en coincidencia. El sistema de caracterización de detectores SALSA permite obtener un esquema del volumen activo y, por lo tanto, de las capas inactivas del detector de forma directa. Así, proporciona un método para definir la geometría interna del detector basándonos en medidas experimentales.

Bibliografía

- [1] J. Ródenas et al. Analysis of the influence of germanium dead layer on detector calibration simulation for environmental radioactive samples using the Monte Carlo method. NIMA 2003; 496: 390–399.
- [2] A. Hernández-Prieto, B. Quintana. Characterization of a High Spatial Resolution γ Camera for Scanning HPGe Segmented Detectors. IEEE Transactions on Nuclear Science 2013; 60: 4719–4726.
- [3] C. Domingo-Pardo et al. A novel g-ray method for the pulse-shape characterization of position sensitive semiconductor radiation detectors. NIMA 2011; 643: 79–88.
- [4] F.C.L. Crespi, et al. A novel technique for the characterization of a HPGe detector response based on pulse shape comparison. NIMA 2008; 593: 440.
- [5] Geant4: a toolkit for the simulation [Internet]. Suiza: European Organization for Nuclear Research (CERN). Available from: <http://geant4.cern.ch/>

	Código	²⁴¹ Am (59,5 keV)	¹³⁷ Cs (661,7 keV)	⁶⁰ Co (1173,2 keV)	⁶⁰ Co (1332,5 keV)
Capa uniforme 0,3 μm	BTP	2,10x10 ⁻¹	5,84x10 ⁻²	2,93x10 ⁻²	2,59x10 ⁻²
	A	9,46x10 ⁻³	2,29x10 ⁻³	1,36x10 ⁻³	1,21x10 ⁻³
	B	2,11x10 ⁻¹	4,31x10 ⁻²	2,27x10 ⁻²	2,02x10 ⁻²
	C	2,61x10 ⁻²	5,73x10 ⁻³	3,37x10 ⁻³	3,01x10 ⁻³
	TTP	1,08x10 ⁻²	2,14x10 ⁻³	1,25x10 ⁻³	1,12x10 ⁻³
	5	2,51x10 ⁻⁴	2,69x10 ⁻³	3,17x10 ⁻³	3,08x10 ⁻³
	6	2,50x10 ⁻⁴	2,60x10 ⁻³	3,08x10 ⁻³	3,00x10 ⁻³
	7	2,51x10 ⁻⁴	2,47x10 ⁻³	2,96x10 ⁻³	2,89x10 ⁻³
	8	2,50x10 ⁻⁴	2,32x10 ⁻³	2,80x10 ⁻³	2,76x10 ⁻³
	9	2,51x10 ⁻⁴	2,14x10 ⁻³	2,64x10 ⁻³	2,58x10 ⁻³
Capa uniforme 0,7 mm	BTP	1,07x10 ⁻¹	6,36x10 ⁻²	3,15x10 ⁻²	2,80x10 ⁻²
	A	4,37x10 ⁻³	2,03x10 ⁻³	1,20x10 ⁻³	1,06x10 ⁻³
	B	7,68x10 ⁻²	3,81x10 ⁻²	2,02x10 ⁻²	1,80x10 ⁻²
	C	1,85x10 ⁻²	5,07x10 ⁻³	2,98x10 ⁻³	2,65x10 ⁻³
	TTP	5,01x10 ⁻³	1,90x10 ⁻³	1,11x10 ⁻³	9,86x10 ⁻⁴
	5	1,23x10 ⁻⁴	2,41x10 ⁻³	2,81x10 ⁻³	2,73x10 ⁻³
	6	1,23x10 ⁻⁴	2,32x10 ⁻³	2,74x10 ⁻³	2,66x10 ⁻³
	7	1,22x10 ⁻⁴	2,21x10 ⁻³	2,62x10 ⁻³	2,55x10 ⁻³
	8	1,23x10 ⁻⁴	2,05x10 ⁻³	2,48x10 ⁻³	2,43x10 ⁻³
	9	1,23x10 ⁻⁴	1,90x10 ⁻³	2,34x10 ⁻³	2,29x10 ⁻³
Capa uniforme 1,4 mm	BTP	3,84x10 ⁻²	5,59x10 ⁻²	2,79x10 ⁻²	2,49x10 ⁻²
	A	2,02x10 ⁻³	1,79x10 ⁻³	1,05x10 ⁻³	9,33x10 ⁻⁴
	B	2,97x10 ⁻²	3,36x10 ⁻²	1,79x10 ⁻²	1,59x10 ⁻²
	C	5,39x10 ⁻³	4,48x10 ⁻³	2,61x10 ⁻³	2,32x10 ⁻³
	TTP	2,32x10 ⁻³	1,67x10 ⁻³	9,74x10 ⁻⁴	8,63x10 ⁻⁴
	5	5,91x10 ⁻⁵	2,13x10 ⁻³	2,48x10 ⁻³	2,41x10 ⁻³
	6	5,88x10 ⁻⁵	2,06x10 ⁻³	2,41x10 ⁻³	2,34x10 ⁻³
	7	5,89x10 ⁻⁵	1,96x10 ⁻³	2,31x10 ⁻³	2,25x10 ⁻³
	8	5,88x10 ⁻⁵	1,82x10 ⁻³	2,19x10 ⁻³	2,13x10 ⁻³
	9	5,88x10 ⁻⁵	1,68x10 ⁻³	2,06x10 ⁻³	2,01x10 ⁻³
Capa no uniforme SALSA	BTP	3,15x10 ⁻¹	6,36x10 ⁻²	3,09x10 ⁻²	2,73x10 ⁻²
	A	8,77x10 ⁻³	1,90x10 ⁻³	1,09x10 ⁻³	9,73x10 ⁻⁴
	B	1,93x10 ⁻¹	3,78x10 ⁻²	1,95x10 ⁻²	1,73x10 ⁻²
	C	2,42x10 ⁻²	4,83x10 ⁻³	2,75x10 ⁻³	2,45x10 ⁻³
	TTP	1,00x10 ⁻²	1,78x10 ⁻³	1,02x10 ⁻³	9,02x10 ⁻⁴
	5	2,44x10 ⁻⁴	2,30x10 ⁻³	2,65x10 ⁻³	2,09x10 ⁻³
	6	2,41x10 ⁻⁴	2,22x10 ⁻³	2,57x10 ⁻³	2,03x10 ⁻³
	7	2,38x10 ⁻⁴	2,10x10 ⁻³	2,47x10 ⁻³	1,94x10 ⁻³
	8	2,34x10 ⁻⁴	1,97x10 ⁻³	2,33x10 ⁻³	1,83x10 ⁻³
	9	2,32x10 ⁻⁴	1,81x10 ⁻³	2,19x10 ⁻³	1,72x10 ⁻³
	Código	²⁴¹ Am (59,5 keV)	¹³⁷ Cs (661,7 keV)	⁶⁰ Co (1173,2 keV)	⁶⁰ Co (1332,5 keV)

Tabla 2: Valores simulados de la eficiencia del detector.

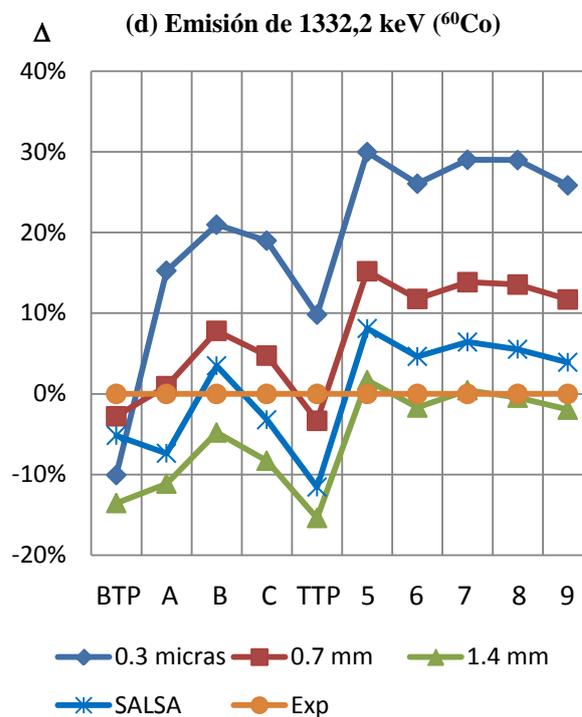
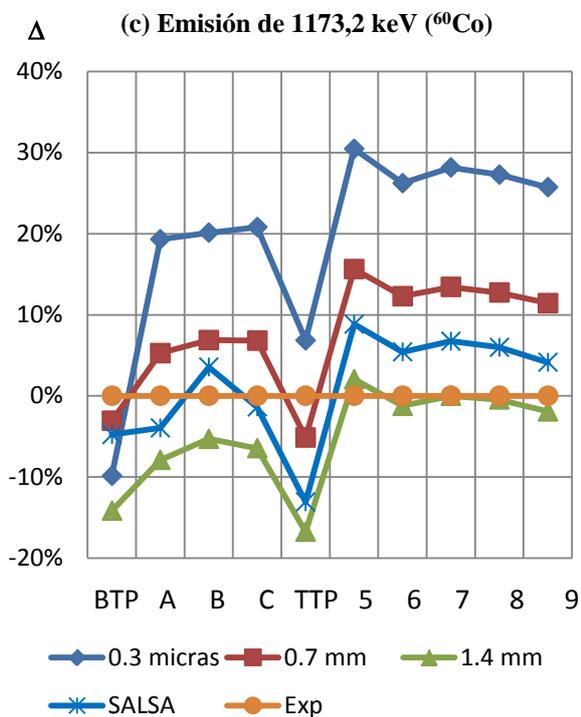
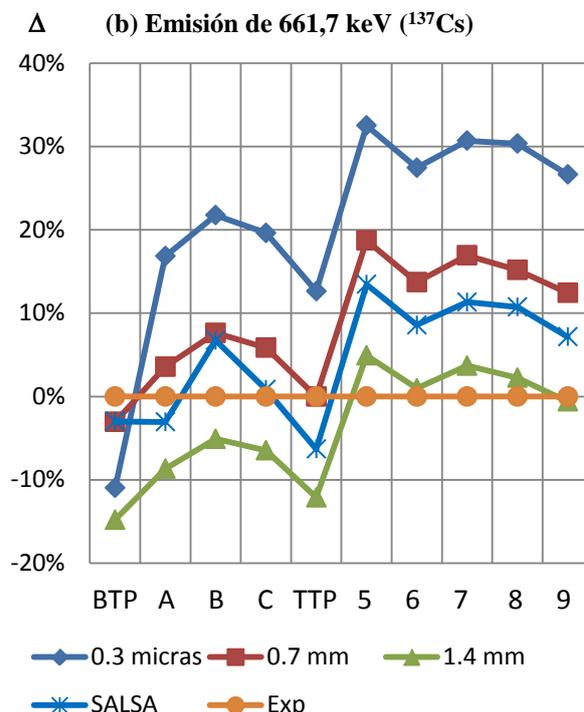
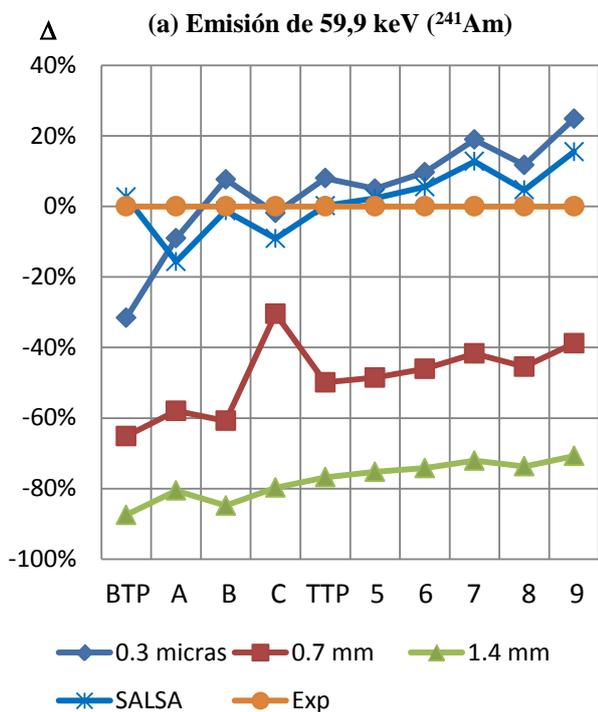


Figura 4: Desviaciones Δ de los resultados obtenidos en las simulaciones con respecto a los experimentales.

RESUMEN DE PONENCIAS DE JOVEN INVESTIGADOR

Título	Desarrollo y puesta a punto de una estación de radiactividad atmosférica; medida de radón y descendientes		
Title	Atmospheric radioactivity station for measuring of radon and progeny		
Autor (joven investigador)	Manuel Pérez Mayo		
Laboratorio/ Centro	Facultad de ciencias experimentales "Campus del Carmen".		
Dirección			
Teléfono		E-mail	Manuel.perez@dfa.uhu.es
Supervisor	Dr. Juan Pedro Bolívar - Dr. Arturo Vargas		

Resumen (máximo 200 palabras)

El objetivo del presente trabajo es la presentación de la estación de la Estación para Medida y Control de la Radiactividad Atmosférica que se está actualmente instalando en el Campus de El Carmen de la Universidad de Huelva, la cual está financiada por un proyecto de infraestructura (ref.: UNHU-10-1E-1129), del ministerio de ciencia e innovación (actual Ministerio de Economía y Competitividad). El proyecto está coordinado por la Universidad de Huelva, contando con la colaboración del INTE/UPC.

En la estación se pretende llevar a cabo medidas de radionucleidos de alta precisión en el aerosol atmosférico, tales como descendientes de radón, emisores gamma y alfa. Para la medida de aerosoles radiactivos se está instalando una estación de muy alto volumen (unos 800 m³/h), tres muestreadores con cabezales de distinto tamaño de grano (PM10, PM2.5 y PM1.0), un impactador en cascada y un muestreador automático para recogida del depósito seco o húmedo según las condiciones meteorológicas. En relación al radón, se acaban de instalar un medidor en continuo de gas radón ARMON (Atmospheric Radon Monitor) y otro para medida de los diferentes descendientes, denominado ARDMON (Atmospheric Radon Daugther Monitor). En la presentación se mostrarán los resultados preliminares obtenidos hasta la fecha. Consideramos que este tipo de estación es de gran interés en el control de las emanaciones de radón procedentes de las balsas de fosfoso de Huelva, o de cualquier otra localización similar donde se almacenen grandes cantidades de residuos NORM enriquecidos en ²²⁶Ra.

Palabras clave (máximo 5) : Aerosoles. radón. control atmosférico. radionúclidos.

Abstract (maximum of 200 words)

The objective of this work is the presentation of a station for Measurement and Control of Atmospheric Radioactivity, which is currently installed in the Campus El Carmen, University of Huelva, which was funded by an infrastructure project (ref. : UNHU -10-1E-1129) of the Ministry of Science and Innovation (now Ministry of Economy and Competitiveness). The project is coordinated by the University of Huelva, with the collaboration of INTE / UPC.

The station try to carry out measurements of radionuclides in atmospheric aerosol samples with high precision, such as radon progeny, gamma and alpha -emitting radionuclides. For the measurement of radioactive aerosols is installing a very high volume sampler (about 800 m³/h), three samplers with different heads grain size (PM10 , PM2.5 and PM1.0), a cascade impactor and an automatic sampler for collection of dry and wet deposition depending on the weather (rain or not rain). In relation to radon an its progeny, a meter continuous radon ARMON (Atmospheric Radon Monitor), and another one to measure the various descendants, called ARDMON (Daugther Atmospheric Radon Monitor) haave been installed. The preliminary results obtained will be shown, related to the background station of the INTA. We believe that this type of station is of great interest in controlling the emission of radon from phosphogypsum stacks, or any other similar site where large amounts of NORM residues enriched in ²²⁶Ra are stored.

Keywords (maximum 5) : Aerosol. radon. Atmosoheric control. radionuclide

Salvar este fichero como:

PrimerApellido_SegundoApellido_Nombre_Resumen_JI.doc

y enviar antes del 1 de Abril de 2014 al Comité Organizador:

calidadhuelva2013@dfa.uhu.es

Estudio de los datos obtenidos mediante espectrometría gamma en tiempo real por un monitor de agua con detectores de centelleo de NaI(Tl) y LaBr₃(Ce)

E. Prieto^{1*}, R. Casanovas¹, M. Salvadó¹.

¹Unitat de Física Mèdica, Facultat de Medicina i Ciències de la Salut. Universitat Rovira i Virgili, Reus (Tarragona), España.

*elena.prieto@urv.cat.

Resumen

El objetivo final de este estudio es la puesta a punto del monitor de espectrometría gamma de agua de río con detector de LaBr₃(Ce) de la Red de Estaciones Automáticas (REA) de Cataluña para la obtención de medidas en tiempo real. En el presente trabajo se aborda la motivación por la cual se ha elegido un detector de LaBr₃(Ce) y se presenta la calibración del equipo en energía, en resolución y en eficiencia; se exponen valores de la Concentración de Actividad Mínima Detectable (MDAC) para distintos isótopos de interés y se compran los puntos anteriores con los obtenidos en un estudio previo para un monitor de espectrometría gamma de agua con detector de NaI(Tl).

1 Introducción

Desde 2006, la Unidad de Física Médica de la Universitat Rovira i Virgili se encarga de la gestión, el control y el análisis de datos de la Red de Vigilancia Radiológica ambiental en tiempo real de Cataluña. La red consta, por una parte, de la Red General con detectores de partículas alfa, beta, radón y radioyodos sobre filtro de papel situados entorno al perímetro de Cataluña.

Por otra parte, la Red de Vigilancia está formada por detectores ubicados alrededor de las centrales nucleares de Vandellòs y Ascó. Esta red la componen ocho detectores Geiger y dos monitores de agua de río que proporcionan la tasa de dosis antes y después del paso del Río Ebro por la central nuclear de Ascó [1].

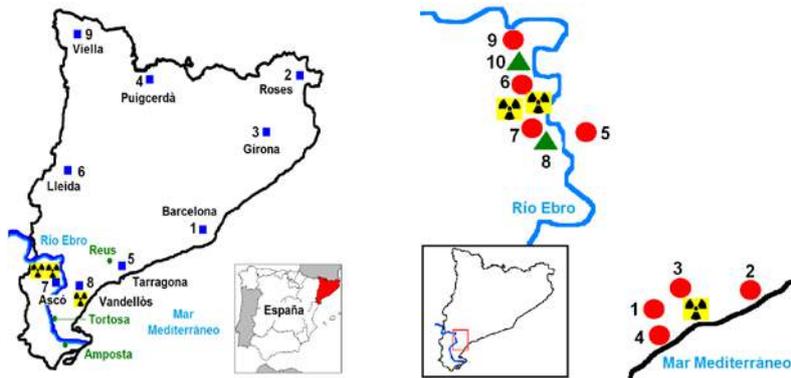


Figura 1. Situación geográfica de los monitores que componen la Red General y la Red de Vigilancia de la Generalitat de Cataluña.

En diciembre de 2007, hubo un incidente catalogado como nivel 2 de la escala INES en la central nuclear de Ascó, donde se encontraron partículas radiactivas dentro y fuera del recinto de la central. La Figura 2, muestra la evolución de la tasa de dosis junto con la precipitación. En ella, se observa que el aumento de tasa de dosis no está correlacionado temporalmente con el episodio de lluvia del día 17. Después de un análisis exhaustivo de los datos, se descartó que el aumento fuese debido a causas naturales o a fallos técnicos del equipo.

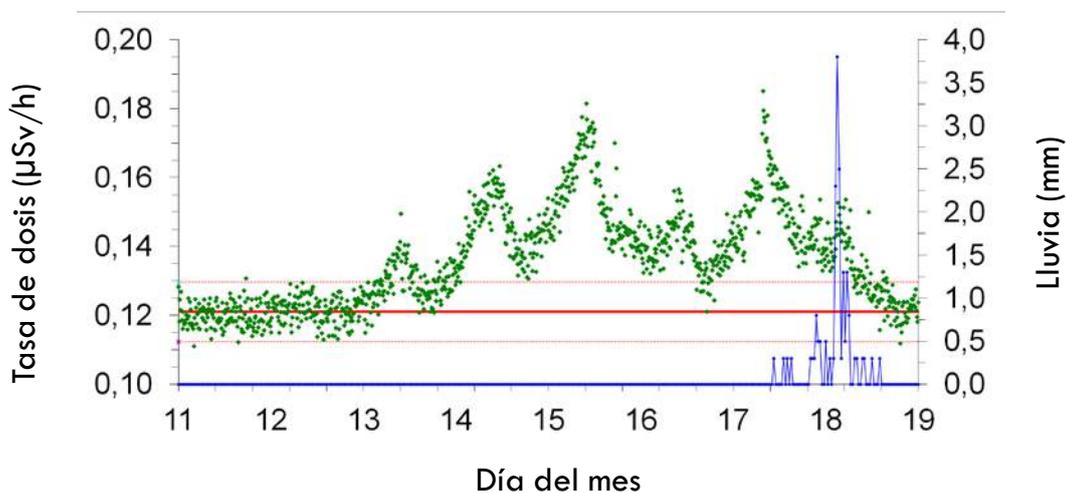


Figura 2. Tasa de dosis (puntos) registrada entre el 11 y el 19 de diciembre de 2007. En rojo, se presenta la media de tasa de dosis calculada para un año y, en azul, la precipitación registrada. Se observa que no hubo precipitación antes del día 17. Los valores por encima del intervalo de confianza fueron debidos al incidente en la central nuclear de Ascó.

En consecuencia, se detectó la necesidad de disponer de más información radiológica en tiempo real para poder determinar el origen de un incremento de dicha índole. De este modo,

se inició el desarrollo y la implementación de equipos de medida mediante espectrometría gamma en equipos de la Generalitat de Catalunya. Éste proyecto se está llevando a cabo por la Universidad Rovira i Virgili conjuntamente con la Universidad Politécnica de Catalunya y la empresa Raditel Serveis.

Así, se desarrollaron 3 tipos de equipos de espectrometría gamma: un monitor de agua de río con detector de NaI(Tl), monitores de aerosoles sobre filtro de papel, uno con detector de NaI(Tl) y otro con LaBr₃(Ce), y los monitores de medida directa con doble detector, que miden el semiplano superior y el semiplano inferior, también en dos versiones, con detectores de NaI(Tl) y detectores de LaBr₃(Ce).

Recientemente se ha instalado un detector de LaBr₃(Ce) en el monitor de agua de río. La puesta a punto de este último monitor se abordará en este trabajo.

2 Material y métodos

2.1 Sistema

El monitor de agua de río consta de una vasija que se llena de agua en la que se encuentra el detector de centelleo. La vasija y el detector están rodeados por un blindaje de plomo para minimizar las contribuciones provenientes del exterior. Además, el sistema está conectado a dos recipientes para el muestreo de agua que se pueden llenar automáticamente si se rebasa cierto umbral de tasa de dosis establecido. Las medidas obtenidas por este monitor tienen un tiempo de integración de 10 minutos.



Figura 3. Imágenes del monitor de agua de río. Blindaje de la vasija y recipientes de muestreo de agua (izquierda) y interior de la vasija donde se coloca el detector (derecha).

En el sistema del monitor de agua de río con detector de NaI(Tl) de 2"x2", el proceso de adquisición empieza cuando el agua de río es conducida hacia la vasija mediante una bomba de aspiración. En este punto, se adquieren medidas mediante el detector de NaI(Tl) conectado en paralelo con dos tarjetas de adquisición analógicas (mono y multicanal) que a su vez están conectadas a sus respectivos ordenadores. Todos los datos obtenidos se transfieren a un servidor externo y son almacenados mediante una base de datos SQL. Además, un ordenador externo está acoplado al sistema y puede controlar remotamente tanto el monitor como el servidor. Los recipientes para el muestreo de agua pueden ser llenados automáticamente o mediante orden remota. También de manera remota, es posible insertar una fuente radiactiva de test dentro del blindaje de plomo.

En este estudio, se ha intercambiado el detector de NaI(Tl) por otro de LaBr₃(Ce) 2"x2". Además, se ha mejorado el sistema instalando un Analizador Multicanal Digital (Digibase, ORTEC®) en lugar de las dos tarjetas mono y multicanal.

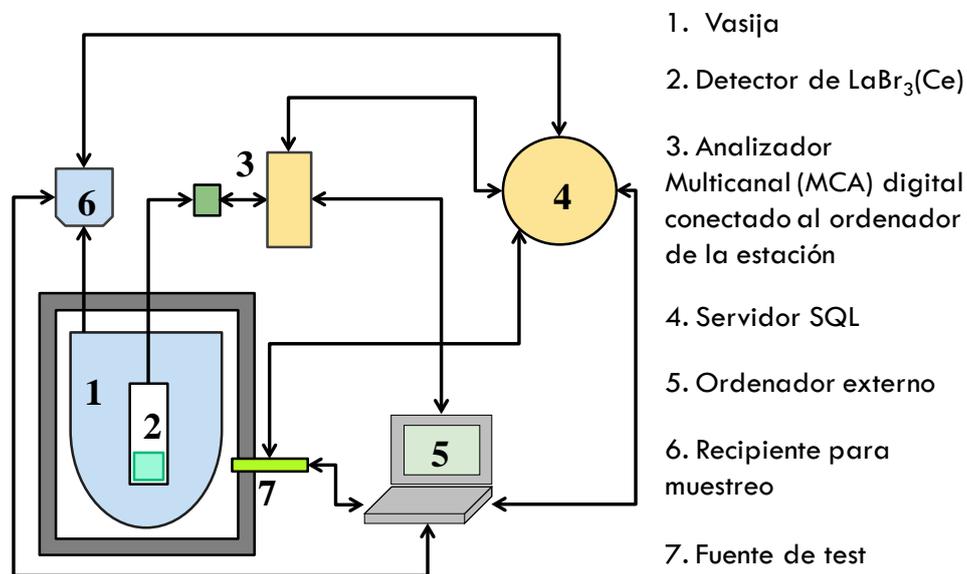


Figura 4. Esquema del sistema de medida del monitor de agua de río.

2.2 Calibración en energía, resolución y eficiencia

El cálculo de la calibración en energía del equipo con detector de LaBr₃(Ce), para poder relacionar la posición de los picos con su energía correspondiente, se ha realizado mediante fuentes certificadas de ¹⁵²Eu, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co y ¹³³Ba. Para ello, se ha ajustado un polinomio de segundo grado tal y como concluyó un estudio de nuestro grupo de investigación [2]:

$$E = a_0 + a_1 \cdot C + a_2 \cdot C^2 \quad (1)$$

donde C es el número de canal, E la energía y a_k los coeficientes del ajuste.

Para tener en cuenta la respuesta lumínica no proporcional de los detectores de centelleo es necesaria la calibración en resolución, que relaciona la energía con la anchura de los picos. Dicha anchura ha sido medida como la anchura a media altura, *FWHM* (*Full Width at Half Maximum*). Así, la calibración en resolución se ha determinado con la función *FWHM*(*E*) ajustada a un polinomio de segundo grado [2]:

$$FWHM(E) = b_0 + b_1 \cdot E + b_2 \cdot E^2 \quad (2)$$

donde *C* es el número de canal, *E* la energía y *b_k* los coeficientes del ajuste.

Se ha determinado la eficiencia, para poder obtener la concentración de actividad a partir de las medidas primarias, utilizando simulaciones de MonteCarlo con el código EGS5. Para ello, se implementaron las características del detector de LaBr₃(Ce) de 2"x2" y la geometría del sistema de adquisición.

2.3 MDAC

La Concentración de Actividad Mínima Detectable (MDAC) es la concentración de actividad medida a partir del límite de detección, *L_D*, del sistema.

Para calcular la MDAC se ha utilizado la siguiente expresión:

$$MDAC = \frac{L_D}{\varepsilon_v \cdot t \cdot p_\gamma} \quad (3)$$

donde *L_D* es el límite de detección, *ε_v* es la eficiencia volumétrica, *t* el tiempo de conteo y *p_γ* la probabilidad de la emisión gamma.

El límite de detección para varios isótopos se ha determinado utilizando la expresión de Currie [3]:

$$L_D = 2.71 + 4.65\sqrt{B} \quad (4)$$

donde *B* es el número de cuentas producido en la Región de Interés (*ROI*) de la emisión gamma estudiada de un espectro de fondo.

La anchura de la ROI ha sido determinada a partir de la anchura de los picos, que es proporcional a la función *FWHM*(*E*):

$$n = n(E) = k \cdot FWHM(E) \quad (5)$$

donde *k* es la constante de proporcionalidad que regula la cobertura de pico deseada. Por ejemplo, *k* = 2.548 corresponde al 99.73% del área del pico.

3 Resultados y Discusión

En la Figura 5, se presenta la calibración en energía obtenida para el detector de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$. Además, se adjunta la calibración obtenida en el trabajo previo sobre el monitor de agua de río con detector de $\text{NaI}(\text{TI})$ [4].

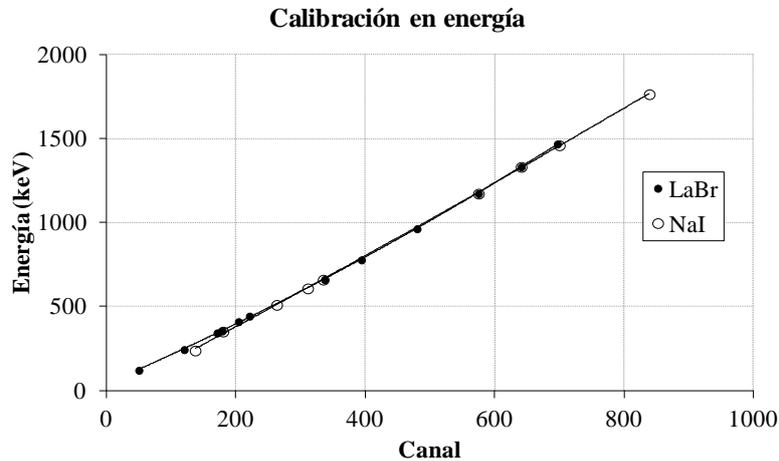


Figura 5. Calibración energética del monitor con detector de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ y con detector de $\text{NaI}(\text{TI})$.

También se presenta el resultado de la calibración en resolución del detector de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ comparándola con la del $\text{NaI}(\text{TI})$, Figura 6. La gráfica muestra la anchura a media altura de los picos en función de su energía. Se puede observar que, para una misma energía, la anchura de los picos es menor para el $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ y por tanto tiene una mejor resolución. Así, utilizando detectores de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ es posible distinguir emisiones gamma cercanas, como por ejemplo la emisión de 609 keV del ^{214}Bi del de 661 keV del ^{137}Cs , que aparecen como un único pico en espectros tomados con un detector de $\text{NaI}(\text{TI})$.

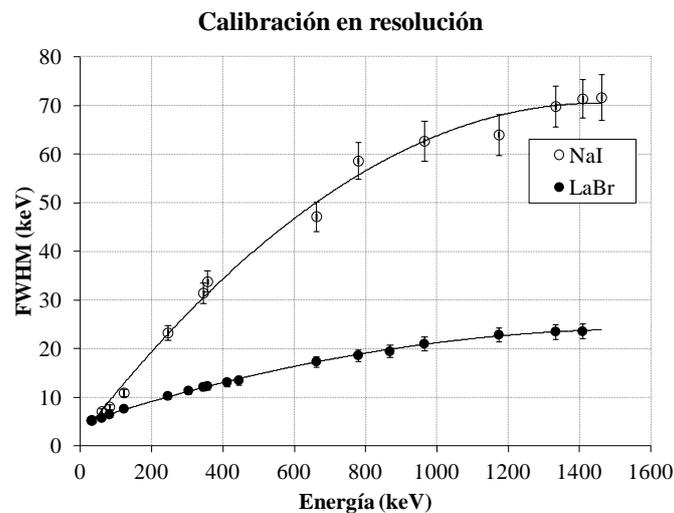


Figura 6. Calibración en resolución del detector de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ y del detector de $\text{NaI}(\text{TI})$.

La Figura 7 muestra la eficiencia calculada por simulaciones de MonteCarlo para el monitor con los dos tipos de detectores. Los resultados para el detector de NaI(Tl) fueron validados en un estudio previo contrastándolos con medidas experimentales [4].

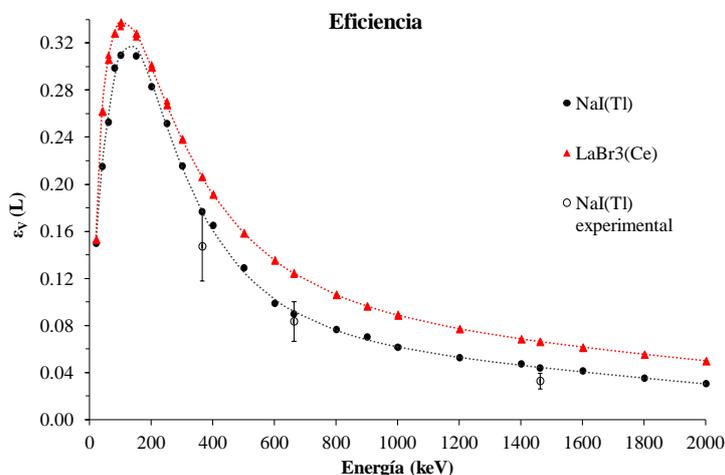


Figura 7. Eficiencia calculada para el monitor de agua de río con detector de LaBr₃(Ce) y detector de NaI(Tl).

La Tabla 1 muestra las MDAC típicas calculadas a partir de un promedio de espectros de fondo, tanto para el detector de LaBr₃(Ce) como para el de NaI(Tl). Se presentan las MDAC del ¹³¹I, ¹³⁷Cs y para el detector de NaI(Tl), también la MDAC del ⁴⁰K. En los espectros gamma obtenidos mediante LaBr₃(Ce), la emisión gamma del ⁴⁰K (1460 keV) viene enmascarada por las emisiones de ¹³⁸La (1469 keV) del propio detector.

		MDAC LaBr ₃ (Bq L ⁻¹)				
Isótopo	Energía (keV)	10 min	1 h	4 h	12 h	24 h
¹³¹ I	364.5	1.50	0.25	0.06	0.02	0.010
¹³⁷ Cs	661.7	2.40	0.40	0.10	0.03	0.017

		MDAC NaI (Bq L ⁻¹)				
Isótopo	Energía (keV)	10 min	1 h	4 h	12 h	24 h
¹³¹ I	364.5	0.85	0.14	0.04	0.01	0.006
¹³⁷ Cs	661.7	1.16	0.19	0.05	0.02	0.008
⁴⁰ K	1460.8	14.28	2.38	0.59	0.20	0.099

Tabla 1. MDAC para distintos isótopos y tiempos de integración.

Cómo es de esperar, las MDAC obtenidas para el $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ son ligeramente más elevadas que para el $\text{NaI}(\text{Tl})$, debido a su alto fondo intrínseco. El siguiente paso del estudio será calcular las MDAC sustrayendo la aportación del propio detector obtenida en condiciones de muy bajo fondo. De este modo, se espera obtener valores más bajos de MDAC, debido a la mejor resolución de los detectores de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ respecto a la de los detectores de $\text{NaI}(\text{Tl})$.

Después de la caracterización y calibración del equipo, el monitor está en condiciones de adquirir en tiempo real. A modo de ejemplo, se muestran dos espectros obtenidos por el monitor de agua calibrado para los dos tipos de detectores (Figura 8).

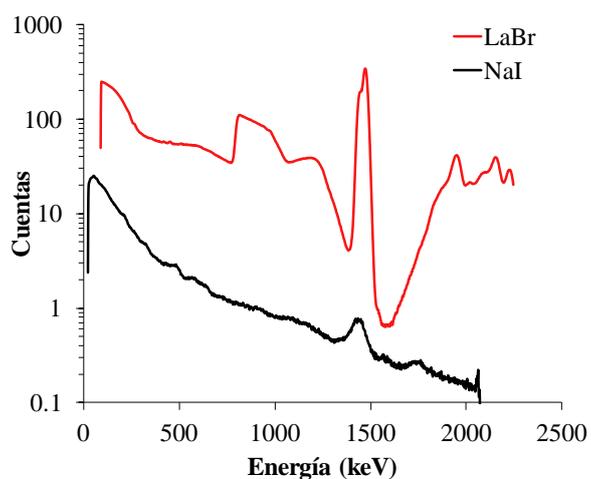


Figura 8. Espectros de fondo de agua de río obtenidos mediante los dos tipos de detectores, $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ y $\text{NaI}(\text{Tl})$.

Conclusiones

El monitor de agua de río con detector de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ se ha calibrado en energía, en resolución y en eficiencia mediante simulaciones de Monte Carlo. Además, se ha calculado la Concentración de Actividad Mínima Detectable para el ^{131}I y el ^{137}Cs y se han comparado los valores obtenidos con los obtenidos para el monitor de agua de río con detector de $\text{NaI}(\text{Tl})$.

De este modo, el monitor está listo para adquirir y sus mediciones podrán ser incorporadas a la siguiente fase del proyecto: el análisis de datos.

Agradecimientos

Este proyecto ha sido financiado parcialmente por el **Consejo de Seguridad Nuclear** a través de las ayudas para la realización de proyectos de I+D relacionados con la protección radiológica (BOE nº 178 de 26 de julio de 2012).

Referencias

- [1] Casanovas R, Morant JJ, López M, Hernández I, Batalla E, Salvadó M. Performance of data acceptance criteria over 50 months from an automatic real-time environmental radiation surveillance network. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2011; 102: 742-748.
- [2] Casanovas R, Morant JJ, Salvadó M. Energy and resolution calibration of NaI(Tl) and LaBr₃(Ce) scintillators and validation of an EGS5 MonteCarlo user code for efficiency calculations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2012; A 675: 78–83.
- [3] Currie LA. Limits for qualitative detection and quantitative determination. *Anal. Chem*. 1968; 40: 586-593.
- [4] Casanovas R, Morant JJ, Salvadó M. Implementation of gamma-ray spectrometry in two real-time water monitors using NaI(Tl) scintillation detectors. *Applied Radiation and Isotopes*. 2013; 80: 49–55.

Análisis rápido y automático de ^{99}Tc en muestras de interés ambiental con detección por ICP-MS

Rogelio Rodríguez^(1,2), Luz Leal⁽¹⁾, Jessica Avivar⁽²⁾, Antonio Borràs⁽²⁾, Laura Ferrer⁽²⁾, Víctor Cerdà⁽³⁾

(1) Departamento de Energía Renovable y Protección al Ambiente, Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) S.C., Chihuahua, Chih.31109, México.

(2) Laboratorio de Radiactividad Ambiental -LaboRA, Universidad de las Islas Baleares, Palma E-07122, España.

(3) Laboratorio de Química Analítica Ambiental, Universidad de las Islas Baleares, Palma E-07122, España.

Resumen

Se presenta un método automático y rápido para la extracción y preconcentración de ^{99}Tc en muestras de interés ambiental para su posterior determinación mediante un espectrómetro de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS). La automatización del sistema se lleva a cabo mediante la técnica de análisis en flujo Lab-on-valve (LOV) utilizando el software AutoAnalysis 5.0. La selectividad del método se basa en la extracción en fase sólida (Resina TEVA), que permite retener al ion pertecnetato simplemente acidificando las muestras. El sistema que se propone ofrece múltiples ventajas, dentro de las cuales destacan la mínima manipulación de la muestra, la reducción de los volúmenes de reactivos y muestra utilizados y la mejora de la reproducibilidad, lo que permite una reducción tanto en tiempo como en coste por análisis en comparación con otros métodos de extracción ya existentes, tanto manuales como basados en técnicas en flujo. El método ha sido aplicado con éxito en diferentes muestras de interés ambiental (agua y suelo) obteniéndose recuperaciones entre el 94 y 98%. El límite de detección del método desarrollado (LD 0,005 ng) junto con la durabilidad y la pequeña cantidad de la resina empleada (32 mg), su alta reproducibilidad (RSD 3,8 %), repetibilidad (RSD 2%) y elevada frecuencia de extracción (hasta 5 h⁻¹) hacen de este método una herramienta rápida, económica y de alta precisión para la determinación de ^{99}Tc en muestras ambientales.

Palabras clave: ^{99}Tc , automatización, muestras ambientales, resina TEVA, ICP-MS

1. Introducción

El tecnecio es el primer elemento radiactivo sintetizado artificialmente. Su isótopo más importante el ^{99}Tc , se distingue por poseer un largo periodo de semidesintegración ($T_{1/2} = 2,1 \times 10^5$ años) y porque se produce y se libera en cantidades significativas al medio ambiente, a través de las actividades antropogénicas como las pruebas de armas nucleares, el ciclo del combustible nuclear, los accidentes en centrales nucleares y en medicina, principalmente en pruebas de diagnóstico (por ej., gammagrafías renal, tiroidea, y cardíaca) [1,2]. La forma química predominante y más estable de este isótopo es el ion pertechnetato (TcO_4^-), que al ser altamente soluble en agua tiene gran movilidad en el medio ambiente. Todas estas características, incluyendo su largo periodo de semidesintegración, hacen de éste un radionúclido de alto interés, cuya correcta determinación en muestras ambientales se convierte en una tarea obligada en la vigilancia ambiental para la protección radiológica [1,3].

Debido a que el ^{99}Tc se encuentra a muy bajas concentraciones en muestras ambientales, el pre-tratamiento de la muestra se convierte en un paso elemental para asegurar tanto la extracción del analito, como la preconcentración, y la eliminación de la matriz de la muestra.

El largo periodo de semidesintegración junto con la baja actividad específica característica del ^{99}Tc ($0,64 \text{ Bq ng}^{-1}$), hacen de los detectores de espectrometría de masas (MS) instrumentos potencialmente sensibles para la determinación de este radionúclido [4-7]. Dentro de estas técnicas, el ICP-MS es el detector más utilizado en la medición de ^{99}Tc en una gran variedad de muestras ambientales debido a su rapidez y sensibilidad [8,9]. Sin embargo, una de las principales desventajas de esta técnica, es que la presencia de altas concentraciones de sólidos disueltos en la muestra podrían comprometer el buen funcionamiento del instrumento, por lo que es necesario extraer al analito de interés eliminando así el efecto matriz antes de realizar la medición en el ICP-MS. Otro de los retos presentes en el uso de este instrumento para medir el ^{99}Tc , es la eliminación de las interferencias tanto de tipo isobárica como molecular ocasionadas principalmente por el ^{99}Ru y el $^{98}\text{Mo}^1\text{H}$, respectivamente. Por lo que el uso de técnicas de separación química también ayuda a eliminar este tipo de interferentes que se caracterizan por tener una masa de 99 UMA [10,11].

La extracción en fase sólida (SPE) es una de las técnicas más populares para el pre-tratamiento de la muestra ya que permite reducir o eliminar completamente los posibles interferentes contenidos en la matriz de la muestra y al mismo tiempo permite la preconcentración del analito de interés. En la actualidad la SPE es la técnica de preconcentración más utilizada debido a que el consumo de disolventes orgánicos es reducido, los tiempos requeridos para la extracción son cortos y la manipulación de la muestra es pequeña [12]. Como material de SPE se empleó la resina TEVA, altamente selectiva para Tc, en forma de pertecnectato.

Como se mencionó en líneas anteriores, una correcta determinación mediante ICP-MS, requiere la extracción y preconcentración de ^{99}Tc . Dichas operaciones convencionalmente abarcan una gran cantidad de pasos analíticos que resultan en un alto consumo de muestra y de reactivos, elevando el coste y el tiempo por análisis, así como el riesgo para el analista por la manipulación de radionúclidos. La automatización de procedimientos radioquímicos mediante técnicas de análisis en flujo se ha empleado de forma satisfactoria para la determinación diferentes elementos radiactivos [13]. Particularmente la técnica lab-on-valve (LOV) [14,15], facilita de forma significativa la integración de unidades analíticas en una válvula y proporciona un gran potencial de miniaturización de toda la instrumentación. Cabe mencionar que esta técnica no sólo maneja disoluciones homogéneas sino también heterogéneas, de hecho su flexibilidad ha resultado muy útil a la hora de manipular partículas y así poder desarrollar métodos en los que la renovación de la fase sólida se lleva a cabo de una forma totalmente automática (*bead injection*).

Resumiendo, el principal objetivo de este trabajo ha sido el desarrollo un nuevo método automático de análisis en flujo lab-on-valve para la extracción y preconcentración de ^{99}Tc en muestras ambientales, previo a su detección por ICP-MS. De este modo, se presenta un sistema LOV, que permite reducir el número de pasos analíticos, ahorrar tiempo y reactivos, y sobre todo minimizar la intervención del analista en muestras potencialmente contaminadas con ^{99}Tc . Por lo tanto, todas estas características hacen del presente sistema una herramienta útil para la determinación de ^{99}Tc en muestras ambientales.

2. Experimental

2.1. Reactivos y disoluciones patrón

Todas las disoluciones fueron preparadas a partir de reactivos de grado analítico con agua Millipore. Las disoluciones patrón de ^{99}Tc se obtuvieron a partir del decaimiento del $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Un generador Elumatic III $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ (área de medicina nuclear del Centro Médico Internacional (CIMA) de la ciudad de Chihuahua, México) se usa para obtener la dosis suficiente de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ para realizar las exploraciones diarias programadas. Cada semana, con la llegada del generador, un volumen de 5 mL de una actividad promedio de 20 GBq era extraído y almacenado durante un mes, para asegurar que todo el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ había decaído al ^{99}Tc .

Una vez reunido el volumen suficiente de ^{99}Tc , se sometió a medición por medio de un contador proporcional de bajo fondo (Canberra LB4100) a 1600 voltios y con un tiempo de contaje de 1000 min. Dicha medición fue empleada para calcular la concentración del ^{99}Tc a partir de su actividad. Finalmente, las disoluciones de trabajo se preparaban en $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 .

Para corregir la deriva instrumental del ICP-MS durante la detección del ^{99}Tc , una disolución de $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ de ^{106}Pd (High-Purity Standards, 1000 mg L^{-1} , USA) se añadió como patrón interno.

También se emplearon como reactivos y materiales de trabajo HNO_3 65% (J.T. Baker, USA), resina-TEVA con tamaño de partícula 50–100 μm (Triskem Industries, France) y pre-filtros de fibra de vidrio (Millipore, USA).

Toda el material de vidrio empleado fue sometido a un proceso de limpieza de 24 h con HNO_3 al 10% (v/v) enjugando con agua de calidad Millipore antes de su uso.

2.2. Muestras

Todas las muestras de agua (mineral, pozo, presa y grifo) fueron acidificadas hasta una concentración final de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 . Tanto el agua de pozo como la de presa fueron filtradas a través de una membrana de $0,45 \mu\text{m}$.

Las muestras de suelo fueron sometidas a un proceso de digestión por microondas, tal y como lo indica el procedimiento SW 846 – 3051, recomendado por la Agencia de Protección

Ambiental (EPA, USA) [16]. Para esto, se pesaron 0,5 g de suelo y se añadieron 10 mL de HNO₃ al 65%. La mezcla resultante se sometió a una digestión por microondas (350 psi, 175 °C, 400 W) durante 5 min. El extracto digerido se evaporó a sequedad y se disolvió hasta obtener una disolución de 25 mL en 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ y finalmente, la solución se filtró con una membrana de 0,2 µm.

2.3. *Manifold y software*

El sistema LOV utilizado se muestra de forma esquemática en la figura 1. La pieza que lo conforma (Sciware Systems, Palma de Mallorca, España) está hecha de metacrilato con 8 microcanales integrados (1,5 mm de diámetro interno (d.i.)/16 mm largo, exceptuando el canal de la columna con un d.i. de 3,2 mm). Esta pieza se monta sobre una válvula de selección de 8 puertos (Crison Instruments, Barcelona, Spain), donde el puerto central se conecta a una jeringa de vidrio de 10 ml (Hamilton, Suiza) a través de un bucle de carga. La jeringa desempeña la función de impulsor de fluidos, mientras que el LOV permite direccionarlos a los diferentes puertos periféricos (1-8) que lo integran. Uno de los canales del LOV (puerto 1) hace la función de microcolumna, conteniendo la resina TEVA. Esta columna se rellena con una cantidad adecuada de resina (0,032 g) evitando su compactación y así posibles sobrepresiones [17]. Para contener la resina en la columna se coloca un prefiltro de fibra de vidrio (Millipore) a la salida de la misma, quedando así la resina retenida y dejando fluir libremente a las disoluciones. La resina en solución está contenida en una jeringa de plástico de 5 mL (reservorio de resina) montada sobre el puerto 5 del microsistema integrado. Por lo tanto, la configuración de los puertos periféricos es la siguiente: la columna en el puerto 1, disolución para eliminar interferencias en puerto 3 (2 mol L⁻¹ de HNO₃), disolución para acondicionar la resina en el puerto 4 (0,1 mol L⁻¹ de HNO₃), el reservorio de la resina en el puerto 5, disolución de elución en el puerto 6 (6 mol L⁻¹ de HNO₃), desechos en el puerto 7 y la muestra en el puerto 8.

La salida del puerto 1 está unida a una válvula solenoide de conmutación externa (V) (MTV-3-N KG; Takasago, Japón), que ayuda a conducir el flujo al destino deseado (On: el flujo hacia el colector de muestras; Off: hacia el desecho).

La jeringa de vidrio es empleada como una bomba tipo pistón para impulsar los líquidos (BU4S, Crison Instruments, Barcelona, España) con flujo programable y una válvula solenoide de

El ^{99}Tc fue determinado mediante un ICP-MS (Thermo Scientific X SERIES II) equipado con una bomba peristáltica multicanal, un nebulizador de flujo cruzado (Thermo Scientific) y una cámara de Scott de rociado. La configuración instrumental se muestra en la tabla 1. Todas las mediciones fueron realizadas por triplicado.

Tabla 1. Configuración instrumental del ICP-MS

Frecuencia de radio Caudal de gas	Forward	1100 W
	Plasma	15 L min ⁻¹
	Auxiliary	1.2 L min ⁻¹
	Nebulizer	0.95 L min ⁻¹
Parámetros de adquisición	Dwell time	0.05 s
	Scan mode	Peak-hop transient
	Sweeps per reading	20
	MCA channels per spectral-peak	1
	Resolution/AMU 10% peak maximum signal processing	0.7
	Signal processing	Steady state: average
	Reading per replicate	1
	Replicates	3
	Baseline readings	0
	Isotopes measured	^{99}Tc
	Internal Standards	^{106}Pd
	Cones	Xt
	Spray chamber	Quartz impact bead
Chamber temperature	3 °C	

2.4. Procedimiento analítico

La secuencia completa de los pasos realizados para la extracción y preconcentración del tecnecio se muestra en la tabla 2, y se resume a continuación:

1. *Acondicionamiento de la resina TEVA.* Para el acondicionamiento de la resina, el puerto central de la válvula de selección se conecta al puerto 4, del cual se toman 2 mL de ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹ que se almacenan en el bucle de carga (BC). Posteriormente este volumen se inyecta a un caudal de 2 mL min⁻¹ al puerto 1 donde se encuentra la columna. La válvula solenoide se encuentra desactivada, enviando el líquido al desecho.

2. *Carga de muestra.* Una vez que la columna está lista, X mL de patrón/muestra son aspirados desde su depósito (puerto 8), para posteriormente ser inyectados a la columna a un caudal de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$, la válvula solenoide continua desactivada. En este paso es retenido el tecnecio.
3. *Eliminación de las interferencias.* Del puerto 3 se aspira 1 mL de ácido nítrico 2 mol L^{-1} al bucle de carga, posteriormente el puerto central se conecta con el puerto 1 dispensando el ácido en la columna a un caudal de 2 mL min^{-1} . Este paso asegura la eliminación de posibles interferentes. La válvula solenoide permanece desactivada (V-Off, desecho).
4. *Elución del ^{99}Tc .* Es en esta etapa donde el ^{99}Tc retenido en la columna, es eluido con 6 mL de $6,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, aspirado desde el puerto 6, y dispensado en la columna a un caudal de 2 mL min^{-1} . Es en este punto la válvula solenoide se activa, direccionando el eluyente al recipiente recolector.
5. *Enjuague de columna.* Para reducir las altas concentraciones de ácido de los pasos anteriores, 5 mL de agua se hacen pasar a través de la columna, dispensados a través de la jeringa.
6. *Cambio de muestra.* Se toma 1 mL de nueva muestra (puerto 8) y se desecha (puerto 7) para eliminar el efecto memoria ocasionado por muestras anteriores.
7. *Cambio de resina.* La frecuencia del cambio de resina dependerá del tipo de muestra que se analice. La columna es regenerada reemplazando la resina automáticamente. Para esto, es necesario que la resina usada sea aspirada y almacenada en el bucle de carga, para posteriormente dispensarla al desecho, entonces nueva resina en solución saturada es tomada de su reservorio en el puerto 5, y se dispensa al puerto 1 a un caudal de 2 mL min^{-1} para llenar la columna. La válvula solenoide se encuentra desactivada.

Previo a la detección por ICP-MS, los eluatos obtenidos fueron evaporados casi a sequedad total a una temperatura de $80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. El volumen sobrante (1 mL aproximadamente) fue diluido con ácido nítrico al 2%, hasta 25 mL.

Tabla 2. Procedimiento automatizado para la extracción y preconcentración de tecnecio

Pasos	Flujo (mL min ⁻¹)	LOV (posición)	V
<i>Acondicionamiento (Resina TEVA)</i>			
(a) Cargar 2 mL de 0,1 mol L ⁻¹ de HNO ₃	5	4	Off
(b) Dispensar 2 mL en la columna	2	1	Off
<i>Carga de muestra</i>			
(a) Cargar X mL de patrón/muestra en el BC	5	8	Off
(b) Dispensar X mL en la columna	0,6	1	Off
<i>Eliminación de las interferencias</i>			
(a) Cargar 1 mL de HNO ₃ 2 mol L ⁻¹ en el BC	5	3	Off
(b) Dispensar 1 mL en la columna	2	1	Off
<i>Elución de Tecnecio</i>			
(a) Cargar 6 mL de 6,5 mol L ⁻¹ en el BC	5	6	Off
(b) Dispensar 6,5 mL en la columna	2	1	On
<i>Cambio de muestra</i>			
(a) Cargar 1 mL de muestra nueva en el BC	5	8	Off
(b) Desechar 2 mL al desecho	5	7	Off
<i>Reemplazo automático de resina</i>			
(a) Aspirar la resina usada	5	1	Off
(b) Desechar la resina usada	5	7	Off
(c) Cargar la nueva resina	5	5	Off
(d) Llenar la columna	2	1	Off

3. Resultados y discusión

3.1 Sistema en flujo

Respecto a las metodologías manuales, el sistema en flujo propuesto es un método que permite reducir de forma considerable el consumo de reactivos, la cantidad de resina empleada, la generación de desechos, y el tiempo destinado al análisis (2,2 - 5 análisis por hora, según el volumen de muestra analizado). Además se consigue la completa automatización del método de

pretratamiento, gracias a la renovación en línea de la resina, lo que resulta en una elevada precisión intermedia y repetibilidad.

Este sistema hace posible la completa extracción y preconcentración de ^{99}Tc , permitiendo eliminar los interferentes y otros componentes de matriz, de un modo fácil y automático, garantizando la correcta determinación del analito de interés. De esta forma, se aprovechan al máximo las ventajas que ofrece el uso de un ICP-MS como detector, haciendo de nuestro sistema una excelente herramienta para el control ambiental.

3.2 Condiciones óptimas de trabajo

Para poder optimizar y garantizar la completa extracción y preconcentración de ^{99}Tc con el método propuesto, se llevó a cabo un estudio multivariante haciendo uso del software Statistica 7.0.

Los valores óptimos de los factores que tienen una influencia significativa en la extracción de ^{99}Tc fueron establecidos por medio de un diseño de superficie de respuesta Central Compuesto centrado en las caras [19].

Se realizaron ensayos previos para establecer el caudal de carga de la muestra. Éste se fijó en $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ con la finalidad de asegurar que el tiempo de contacto entre la resina y el tecnecio fuera suficiente.

Las variables significativas bajo estudio fueron el volumen de elución (3-6 mL) y la concentración del eluyente ($6-10 \text{ mol L}^{-1}$). Se realizaron un total de 11 experimentos, con tres puntos centrales. Las respuestas fueron estadísticamente analizadas, mostrando resultados satisfactorios.

Así, los valores críticos de las variables fueron establecidos en 6 mL de eluyente a una concentración de 6.5 mol L^{-1} de ácido nítrico.

3.3 Propiedades de la columna

La resina TEVA, utilizada para la extracción de actínidos tetravalentes y tecnecio, permite extraer de forma selectiva al tecnecio como ion pertecnetato (TcO_4^-). Esta selectividad se debe principalmente a la capacidad que presentan sus grupos funcionales para extraer al analito en bajas concentraciones de ácido nítrico [17]. El componente activo de la resina TEVA es una amina alifática cuaternaria, lo que le da el comportamiento de una resina típica de intercambio aniónico de base fuerte [20]. De tal forma que para asegurar la retención del ion pertecnetato, las muestras siempre fueron preparadas en $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido nítrico [21,22], por lo que la resina se acondicionó con esta misma disolución.

Una vez acondicionada la resina, el ion nitrato del ácido nítrico, es retenido por la amina cuaternaria, funcionando como un contra-ion en el intercambio aniónico con el pertecnetato. La alta retención del Tc(VII) en la resina es debida a la preferencia que presenta la sal cuaternaria de amonio al anión pertecnetato sobre el anión nitrato [23]. La columna (puerto 1) es reemplazada de forma automática lo que garantiza una alta reproducibilidad entre los ensayos.

3.4 Parámetros analíticos

Se elaboró una curva de calibrado másica para la determinación de ^{99}Tc (cuentas vs masa, en ng de ^{99}Tc), que se ajustó satisfactoriamente a una recta ($y = 1394 \pm 19x + 148 \pm 0,4$; $R^2 = 0,9998$; $n=6$), manteniendo la linealidad en un rango de $0,016$ - $108 \text{ ng } ^{99}\text{Tc}$ (límite de cuantificación – masa máxima de ^{99}Tc determinada).

El límite de detección (LD) del método es de $0,005 \text{ ng}$ de ^{99}Tc , calculado según la recomendación de la IUPAC, como 3 veces la desviación estándar de 10 réplicas del blanco dividido la pendiente de la curva de calibrado [24,25]. Así, teniendo en cuenta el máximo volumen preconcentrable (100 mL), el LD expresado en concentración es de $4,9 \times 10^{-8} \text{ mg L}^{-1}$, alcanzando el LD un valor más bajo que el recomendado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) para determinar ^{99}Tc en agua potable ($5,3 \times 10^{-6} \text{ mg L}^{-1}$) [26].

El método propuesto se puede aplicar a muestras en un amplio rango de concentraciones, ya que al variar el volumen de muestra a cargar en la columna, desde $0,1$ a 100 mL , el sistema es capaz de analizar muestras en un rango de $0,16$ - $1,08 \times 10^6 \text{ ng L}^{-1}$ de ^{99}Tc . De tal forma que, para

poder determinar el máximo nivel contaminante en agua potable según los criterios de la EPA ($5,3 \times 10^{-5} \text{ mg L}^{-1}$), el volumen mínimo recomendable de análisis es de 0,35 mL [26].

La eficiencia de extracción de la resina dependerá de la cantidad de análisis realizados en el sistema, sin embargo, se probó que para 100 análisis de muestras, se obtuvieron recuperaciones por encima del 90% con una desviación estándar relativa (RSD) del 4%.

Además, la metodología propuesta ofrece la facilidad de reemplazar de forma automática la resina (sin intervención del analista), lo que conlleva una elevada precisión intermedia y repetibilidad.

La precisión intermedia del método, 3,8 % RSD (n=5) fue calculada a partir de los resultados obtenidos en diferentes días de trabajo, con disoluciones preparadas diariamente de 40,6 ng de ^{99}Tc utilizando resina nueva cada día incluyendo así el efecto de renovación de la resina está incluido en los cálculos.

La repetibilidad del método, 2% RSD (n=10), se calculó a partir de los resultados obtenidos en una sola sesión de trabajo, de tal forma que la resina empleada para estos análisis siempre fue la misma, analizando una disolución de 25,4 ng de ^{99}Tc .

En la Tabla 3 se muestran de forma resumida los parámetros analíticos del sistema propuesto.

Tabla 3. Parámetros analíticos del método LOV-ICP-MS para la determinación de ^{99}Tc

Parámetros analíticos	
Límite de detección (LD)	0,005 ng
Límite de cuantificación (LQ)	0,016 ng
Coefficiente de regresión	0,9998
Repetibilidad (n=10)	2 %
Precisión intermedia (n=5)	3,8 %
Durabilidad (resina)	>100 análisis
Volumen de preconcentración	> 100 mL
Sensibilidad	1394 cuentas ng^{-1}
Rango lineal de trabajo	0,016 – 108 ng
Frecuencia de análisis*	0,3 - 5 h^{-1}

* Dependiendo del volumen de muestra a analizar

3.5 Interferencias

A partir de trabajos previos concernientes a la determinación de ^{99}Tc por ICP-MS, se consideró estudiar las interferencias que pueden causar el ^{99}Ru y el $^{98}\text{Mo}^1\text{H}$, interferencias del tipo isobárico y poliatómico, respectivamente [9,27].

Así, para determinar la posible influencia de estos analitos sobre la señal analítica en la medición del ^{99}Tc , una disolución de $1,08 \mu\text{g L}^{-1}$ de ^{99}Tc fue evaluada en relación a rutenio hasta una proporción 1:100, Tc:Ru y a molibdeno hasta 1:1000, Tc:Mo.

Los resultados obtenidos mostraron que para el molibdeno no existió interferencia en la relación evaluada (no hubo una diferencia en la señal analítica superior al $\pm 10 \%$), mientras que para el rutenio, ésta si presentó para una relación por encima de 1:25. Sin embargo, es importante considerar que en muestras de suelo los niveles de Ru varían entre 0,1 y 13 ng g^{-1} [28], existiendo una muy baja posibilidad de interferir en la determinación de tecnecio en este tipo de muestras. Además, no se encontraron interferencias de rutenio al analizar el suelo.

3.6 Aplicación a muestras ambientales

El método propuesto se evaluó analizando diferentes muestras de tipo ambiental tanto de aguas como de suelo. Los resultados en la determinación de ^{99}Tc utilizando el sistema LOV mediante ICP-MS, se muestran en la tabla 4.

Las muestras de agua fueron analizadas añadiendo una concentración conocida de ^{99}Tc ($4,1 \text{ ng L}^{-1}$). Los resultados revelaron buenas recuperaciones en un rango del 94 al 98 % en todos los casos. Mientras que la muestra de suelo, se analizó usando una adición estándar $4,3 \text{ ng L}^{-1}$ de ^{99}Tc , obteniendo una recuperación del 98 %.

Tabla 4. Análisis de muestras ambientales por un ICP-MS

Muestra	⁹⁹Tc añadido (ng L⁻¹)	⁹⁹Tc encontrado (ng L⁻¹)	Recuperación (%)
Agua de presa	0	<LD	
	4,1	3,83 ± 0,06	94
Agua de grifo	0	<LD	
	4,1	3,87 ± 0,02	95
Agua mineral	0	<LD	
	4,1	3,89 ± 0,05	95
Agua de pozo	0	<LD	
	4,1	4,00 ± 0,12	98
Suelo	0	<LD	
	4,3	4,1 ± 0,2	96

Los resultados se expresan como el valor de la media ± la desviación estándar (n=3). Las muestras fueron preparadas en ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹. LD = 0,049 ng L⁻¹. 100 mL de agua analizada.

3.7 Comparación con métodos manuales y sistemas automatizados

Para resaltar los beneficios y ventajas que ofrece el sistema propuesto, se realiza a continuación una comparación con trabajos previos tanto manuales como automáticos basados en técnicas de análisis en flujo, y que hacen uso de la resina TEVA utilizando como detector un ICP-MS.

En la Tabla 5 se puede ver que el número elevado de pasos analíticos utilizados en los métodos manuales se reduce drásticamente en los métodos automatizados. Por un lado, para las muestras de suelo los pasos analíticos incluyen la digestión por microondas, la extracción y la dilución a la concentración ácida permisible (nítrico 2%) para la detección en ICP-MS. Por otro lado, para las muestras de agua los pasos incluyen la extracción del analito hasta su detección. De

esta forma, los métodos manuales pueden llegar a requerir alrededor de un día de trabajo, mientras que con los métodos automatizados (basados en técnicas de análisis en flujo), el análisis se puede reducir considerablemente (2-5 horas). Además, el consumo de reactivos y de muestra también disminuye sustancialmente, hasta 3 veces menos volumen de muestra y hasta 4 veces menos de reactivos.

Al comparar las metodologías basadas en la técnica de análisis por inyección en flujo (FIA) con nuestro trabajo, se puede observar que los métodos FIA tiene un mayor consumo de muestra y de reactivos debido a su modo de funcionamiento continuo. Por el contrario, el sistema propuesto permite reducir drásticamente el consumo de reactivos (hasta 7 veces menos) y por consiguiente la generación de residuos.

Asimismo, el método propuesto alcanza una reducción drástica en el consumo de resina (hasta 44 veces menos). Además, la resina tiene la capacidad de ser reutilizada hasta en 100 análisis, con el valor agregado de la renovación automática que permite la técnica LOV. Otro inconveniente de los sistemas FIA es la necesidad de recalibrado frecuente debido al envejecimiento de la tubería de Tygon.

Por último, el LD alcanzado es hasta 40 veces inferior a los obtenidos en los métodos manuales y hasta 16 veces menor a los obtenidos en los métodos FIA.

Tabla 5. Comparación con trabajos previos basados en el pre tratamiento de muestra SPE (resina TEVA)

Procedimiento analítico	Muestra	Tamaño de muestra	Pasos analíticos	Tiempo análisis (h) ^a	SPE: resina TEVA ^b			LD (ng L ⁻¹)	Ref.
					Resina usada (g)	Durabilidad	HNO ₃ / muestra (g)		
Manual	Algas	10 g	13	25	0,3	10	7,7	2	[29]
Manual	Agua	50-300 mL	13	23	0,7	4	10,7	0,8	[9]
Automatizado (FIA)	Suelo	3-6 g	5	^c 3 – 5,5	0,322	-	4,8	0,085	[30]
Automatizado (FIA)	Agua subterránea	250 mL	2	1,5	1,4	-	16,5	0,2	[31]
Automatizado (LOV)	Suelo	0,5 g	5	5,5	0,032	> 100	2,6	0,05	Este trabajo
Automatizado (LOV)	Agua ambiental	0,1 - 100 mL	2	^c 2,2 - 5	0,032	> 100	2,6	0,05	

^aIncluye los pasos de pretratamiento, sequedad y detección. ^bResina TEVA de Triskem International, France. ^cDepende del volumen de muestra.

4. Conclusiones

Se ha desarrollado un método LOV automatizado para la extracción y preconcentración de ^{99}Tc como paso previo a la detección por ICP-MS.

El procedimiento propuesto se aplicó satisfactoriamente a la determinación de este analito a niveles traza en muestras ambientales (suelo y agua). Las características analíticas alcanzan las referencias establecidas por la EPA (LD y valor máximo nivel contaminante) para agua potable.

Este método presenta las siguientes ventajas: una completa automatización de la extracción / preconcentración del ^{99}Tc en muestras ambientales; la renovación automática de la columna (fase sólida), elevada durabilidad de la resina y mínimo consumo de la misma (0,032 g para 100 análisis); un límite de detección mejorado respecto a los trabajos anteriores; una considerable reducción en el consumo de reactivos, muestra y generación de desechos, como del tiempo de análisis. Además, las limitaciones que se presentan en la detección del ^{99}Tc por medio del ICP-MS son superadas, garantizando el correcto funcionamiento del instrumento y explotando al máximo las ventajas que ofrece en sensibilidad y eficiencia.

Otras de las prestaciones del método propuesto son una elevada precisión, y la minimización de la manipulación de patrón/muestra, mejorando la seguridad del analista.

Todas estas ventajas hacen del presente sistema LOV-ICP-MS una herramienta útil para la determinación de ^{99}Tc en el medio ambiente.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el proyecto FOMIX CHIH-2013-C03-194659, el CTM2013-42401-R del Ministerio de Economía y Competitividad y el Gobierno Balear (43/2011 cofinanciado por fondos FEDER). R. Rodríguez agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología en México (CONACYT) por la beca otorgada y reconoce el apoyo ofrecido por Julio Ramírez, Alejandro Benavidez y Alfredo Campos.

Referencias

- [1] Hu Q. Technetium. In: D.A. Atwood (Ed.) Radionuclides in the Environment. John Wiley and Sons Ltd. West Sussex. 2010. pp. 217-226.
- [2] I.A.E.A. (IAEA), Technetium-99m Radiopharmaceuticals: Manufacture of kits, in: IAEA (Ed.) Technical Reports Series No. 466, Vienna, Austria, 2008, pp. 1-7.
- [3] Kershaw PJ, Heldal HE, Mork KA, Rudjord AL. Variability in the supply, distribution and transport of the transient tracer Tc-99 in the NE Atlantic. *J. Marine Systems*. 2004; 44: 55-81.
- [4] Ming H, Shan J, Xiangdong R, Kejun D, Yongjing G, Shihong L, et al. ⁹⁹Tc measurements with accelerator mass spectrometry at CIAE. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*. 2007; 259: 708-713.
- [5] Beals DM. Determination of technetium-99 in aqueous samples by isotope dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. Radioanal. Nuclear Chem*. 1996; 204 (2): 253-263.
- [6] Becker JS. Mass spectrometry of long-lived radionuclides. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2003; 58B (10): 1757-1784.
- [7] Más JL, García-Leon L, Bolívar JP. ⁹⁹Tc atom counting by quadrupole ICP-MS. Optimisation of the instrumental response. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2002; 484: 660-667.
- [8] Nakanishi T, Zheng J, Aono T, Yamada M, Kusakabe M. Vertical distributions of ⁹⁹Tc and the ⁹⁹Tc/¹³⁷Cs activity ratio in the coastal water off Aomori, Japan. *J. Environmental Radioactivity*. 2011; 102: 774-779.
- [9] Mas JL, García-Leon L, Bolívar JP. ⁹⁹Tc detection in water samples by ICP-MS. *Radiochim. Acta* 92. 2004; 92: 39-46.
- [10] Hou X, Roos P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Anal. Chim. Acta*. 2008; 608: 105-139.
- [11] Roos P. Analysis of radionuclides using ICP-MS. *Radioactivity in the environment*. 2008; 11: 295-330.

- [12] Poole CF. New trends in solid-phase extraction. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2003; 22 (6) 362-373.
- [13] Fajardo Y, Avivar J, Ferrer L, Gómez E, Cerdà V, Casas M. Automation of radiochemical analysis by applying flow techniques to environmental samples. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2010; 29(11): 1399-1408.
- [14] Ruzicka J. Lab-on-valve: universal microflow analyzer based on sequential and bead injection. *Analyst.* 2000; 125 (6): 1053-1060.
- [15] Wang J, Hansen EH. Sequential injection lab-on-valve: the third generation of flow injection analysis. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2003; 22 (4): 225-231.
- [16] Environmental Protection Agency U.S. (EPA), in: SW-846 (1986).
- [17] Triskem International, France, <http://www.triskem-international.com/>.
- [18] Becerra E, Caldera A, Cerdà V. Design of a very versatile software program for automating analytical methods. *Laboratory Robotics and Automation.* 1999; 11 (3): 131-140.
- [19] Araujo PW, Brereton RG. Experimental design II. Optimization. *TrAC Trends Anal. Chem.* 1996; 15 (2): 63-70.
- [20] Fern M, Thakkar A, Jassin L. Recent developments in the analysis of technetium-99. *J. Nucl. Radiochem. Sci.* 2005; 6 (3): 223-225.
- [21] DiPrete DP, DiPrete CC, Sigg RA. Measurement of ⁹⁹Tc in Savannah River Site high activity waste. *J. Radioanal. Nuclear Chem.* 2005; 263 (3): 593-598.
- [22] Egorov O, O'Hara MJ, Grate JW. Sequential Injection Renewable Separation Column Instrument for Automated Sorbent Extraction Separations of Radionuclides. *Anal. Chem.* 1999; 71 (2): 345-352.
- [23] Horwitz EP, Dietz ML, Chiarizia R, Diamond H, Maxwell Iii SL, Nelson MR. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. *Anal. Chim. Acta.* 1995; 310 (1): 63-78.
- [24] Long GL, Winefordner JD. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. *Anal. Chem.* 1983; 55 (7): 712-724.
- [25] Miller JN, Miller JC, Statistics of repeated measurements, in: P.E.L. 2000 (Ed.) *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 2005.

- [26] Environmental Protection Agency, U.S.(EPA), in: EPA 402-R-07-007 2008.
- [27] Shi K, Hou X, Roos P, Wu W. Determination of technetium-99 in environmental samples: A review *Anal. Chim. Acta.* 2012; 709: 1-20.
- [28] Godlewska-Zytkiewicz B, Zambrzycka E, Lesniewska B, Wilczewska AZ. Separation of ruthenium from environmental samples on polymeric sorbent based on imprinted Ru(III)-allyl acetoacetate complex *Talanta.* 2012; 89: 352 - 359.
- [29] McCartney M, Rajendran K, Olive V, Busby RG, McDonald P. Development of a novel method for the determination of ⁹⁹Tc in environmental samples by ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 1999; 14 (12): 1849-1852.
- [30] Kim CK, Kim CS, Rho BH, Lee JI. Rapid determination of ⁹⁹Tc in environmental samples by high resolution ICP-MS coupled with on-line flow injection system. *J. Radioanal. Nuclear Chem.* 2002; 252 (2): 421-427.
- [31] Chung KH, Choi SD, Choi GS, Kang MJ. Design and performance of an automated radionuclide separator: Its application on the determination of ⁹⁹Tc in groundwater *Applied Radiation and Isotopes.* 2013; 81: 57-61.

Aplicación de un método analítico para la determinación de la concentración de actividad de los descendientes del Rn en aire a partir de medidas gamma

Saróa Rozas Guinea ⁽¹⁾, Fernando Legarda Ibáñez ⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería Nuclear y Mecánica de Fluidos, ETSI de Bilbao, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Alameda Urquijo s/n, 48013 Bilbao. saroa.rozas@ehu.es

I. Introducción

El riesgo radiológico ligado a la inhalación de aerosoles suspendidos con contenido radiactivo natural conlleva realizar cálculos de dosis efectiva comprometida. Estos cálculos requieren la determinación de la concentración de actividad en dichos aerosoles. En las cadenas radiactivas naturales algunos radionucleidos, como los descendientes del Rn, son de vida corta, y por tanto su actividad, obtenida en el instante de la medida, tiene que ser corregida al instante en el que se produce la inhalación. Con este fin, se ha desarrollado un método analítico basado en una serie de hipótesis de partida y en el análisis inmediato de los aerosoles muestreados por espectrometría gamma.

Este método ha sido utilizado en dos casos concretos: la soldadura por arco y el aire ambiente de Bilbao. En el primer caso el método ha servido para determinar las concentraciones de los descendientes del Rn, de vida corta, presentes en el aire inhalado por el soldador durante el proceso de soldadura en forma de aerosol. Estos aerosoles se emiten a la atmósfera de trabajo a medida que los consumibles de soldadura se funden como consecuencia del establecimiento de una corriente eléctrica, o arco eléctrico, entre el consumible y una pieza metálica. En el segundo caso el método ha permitido hallar el factor de equilibrio entre el Rn y su progenie, resultando en promedio 0,17.

II. Materiales y métodos

II.1. Materiales

II.1.1. Consumibles de soldadura

Entre los diferentes procesos de soldadura por arco existentes, uno de los más frecuentemente usados por la industria es el denominado SMAW (Shielded Metal Arc Welding), en el cual se emplean electrodos revestidos. En los electrodos revestidos se diferencian dos partes: una metálica (la varilla) y otra formada por diferentes componentes (el revestimiento) que pueden ser clasificados como NORM (Naturally Occurring Radioactive Material). En función de su composición el revestimiento puede ser ácido, básico, celulósico o de rutilo, siendo este último el más consumido y el que mayor contenido radiactivo natural presenta, entre los analizados en la Tesis Doctoral *Análisis del impacto radiológico de la soldadura por arco*. Por ello, es este tipo de electrodo revestido el que se ha utilizado en la simulación del proceso SMAW.

II.1.2. Equipos de muestreo

En el caso de la soldadura por arco, el muestreo de los aerosoles que emitidos a medida que los electrodos revestidos de rutilo se consumen son inhalados por el soldador, se ha realizado utilizando una bomba de succión y un cabezal en el cual se ha colocado un filtro de fibra de vidrio de 47 mm de diámetro, 1,2 μm de tamaño de poro, 99% de eficiencia de retención másica y 90% de eficiencia de retención de actividad, para las condiciones de muestreo que se describen en el apartado II.2.1.

En el caso del aire ambiente de Bilbao, el muestreo de aerosoles se ha llevado a cabo mediante la estación de muestreo de aerosoles ASS-500, en la cual se sitúa un filtro de polipropileno de $0,44 \cdot 0,44 \text{ m}^2$, con una eficiencia de retención entre 93% y 97,5% para tamaños de aerosoles entre 0,06 y 0,24 μm [1]. Además, con el fin último de determinar el factor de equilibrio entre el Rn y su progenie y dado que en el filtro empleado para la retención de aerosoles el Rn no se retiene, se ha utilizado en la misma ubicación la estación automática BAI 9100 de Berthold, que entre otros parámetros proporciona de forma continua valores de concentración de Rn en el aire.

II.1.3. Equipo de medida

Los filtros conteniendo aerosoles se han medido mediante un espectrómetro gamma dotado de un detector de germanio hiperpuro (HPGe) Canberra, con eficiencia relativa del 90% y resolución (FWHM) de 2,2 keV a 1,33 MeV. Los espectros obtenidos se han procesado mediante el software de EG & G ORTEC Gamma Vision 6.01 y las calibraciones en energía y eficiencia se han realizado utilizando patrones de calibración con la misma geometría y composición cercana a las muestras a medir y trazados con una disolución que contiene cantidades certificadas de radionucleidos emisores gamma entre 47 y 1836 keV.

II.2. Métodos

II.2.1. Muestreo

En el caso de la soldadura por arco, el muestreo de aerosoles se ha llevado a cabo en una cabina de un taller de soldadura, sin ventilación forzada y considerando que el soldador no utiliza equipo protector. El caudal de aspiración de la bomba de succión se ha ajustado a 60 l min⁻¹ y el cabezal se ha situado a la altura de la nariz y la boca del soldador. En la simulación del proceso SMAW se han consumido 25 electrodos revestidos de rutilo durante 45 min y el filtro se ha cambiado cada 5 min, para evitar su colmatación y destrucción por las altas temperaturas.

En el caso del aire ambiente de Bilbao, el muestreo de aerosoles se ha realizado durante una semana a lo largo de un año (desde el 28 de junio de 2013 hasta el 27 de junio de 2014), finalizando éste siempre en torno a las 10.30 a.m. El caudal nominal de aspiración de la bomba de succión ha sido de 500 m³ h⁻¹ y el filtro se ha situado a 2 m desde el suelo de la azotea de un edificio con 15 m de altura, aproximadamente.

II.2.2. Medida

Una vez en el laboratorio, los 5 filtros individuales obtenidos en el ensayo de soldadura se han juntado en una única muestra compuesta. Por otra parte, el filtro utilizado en el muestreo del aire ambiente de Bilbao se ha secado a 90 °C durante 10 min, plegado, introducido en una bolsa de plástico y sellado en una caja de polipropileno.

Después, con cada muestra se ha realizado un análisis por espectrometría gamma inmediatamente después de finalizar el muestreo, registrando cada 1800 s durante un máximo

de 2 h las cuentas de los emisores gamma de vida corta que son descendientes del Rn, con el propósito de poder observar su variación temporal.

II.2.3. Determinación de concentración de actividad

A continuación de la medida, un método analítico de desarrollo propio, basado en la expresión general de Bateman, se ha usado para determinar la concentración de actividad de los descendientes del Rn de vida corta en el aire muestreado a partir de las medidas gamma inmediatas, considerando la evolución de la actividad de dichos radionucleidos en el filtro durante el muestreo, la medida y el tiempo de espera entre ambos y que el Rn no se retiene en el filtro utilizado para la retención de aerosoles.

Así, la actividad de la progenie del Rn durante el muestreo evoluciona de acuerdo a la Ecuación (1), en la cual se ha añadido un término de captación constante a la ecuación de Bateman.

$$\frac{dN_i}{dt} = Q_i q + \lambda_{i-1} N_{i-1} - \lambda_i N_i \quad (1)$$

Donde $\frac{dN_i}{dt}$ es la variación del número de núcleos del radionucleido i en el filtro durante el intervalo de tiempo dt (s^{-1}); Q_i es la concentración de núcleos del radionucleido i en el aire muestreado (m^{-3}); q es el caudal de aire constante ($m^3 s^{-1}$); λ_i es la constante de desintegración del radionucleido i (s^{-1}); N_i es el número de núcleos del radionucleido i en el filtro.

Integrando la Ecuación (1) se halla el número de núcleos de cada radionucleido en el filtro al final del muestreo. Los valores de N_i evolucionan desde ese momento, durante el tiempo de espera y la medida, según la expresión general de Bateman para condiciones iniciales distintas a cero, la cual se presenta como Ecuación (2):

$$\frac{dN_i}{dt} = \lambda_{i-1} N_{i-1} - \lambda_i N_i \quad (2)$$

En el intervalo de medida, las cuentas teóricas de cada radionucleido se ajustan a las cuentas detectadas mediante la Ecuación (3), la cual permite determinar Q_i en el aire muestreado.

$$\frac{C_{p_i}}{\varepsilon_{p_i} I_{\gamma_i}} = \int_0^{t_m} \lambda_i N_i(t) dt \quad (3)$$

Siendo C_{p_i} el área neta del pico del radionucleido i (cuentas); ε_{p_i} la eficiencia del detector a la energía del pico del radionucleido i ; I_{γ_i} la probabilidad de emisión del fotón gamma del

radionucleido i ; t_m el tiempo de medida (s); $N_i(t)$ el número de núcleos del radionucleido i en el filtro en cualquier instante t durante la medida, el cual se obtiene resolviendo las Ecuaciones (1) y (2) que dependen de Q_i .

Finalmente, el factor de equilibrio entre el ^{222}Rn y su progenie en el aire ambiente de Bilbao se ha calculado mediante la Ecuación (4), asumiendo que la concentración de actividad del ^{218}Po es el doble que la concentración de actividad del ^{214}Pb [2, 3].

$$F = \frac{0,105 C_{218\text{Po}} + 0,516 C_{214\text{Pb}} + 0,379 C_{214\text{Bi}}}{C_{222\text{Rn}}} \quad (4)$$

Donde F es el factor de equilibrio; C_i es la concentración de actividad en el aire ambiente de Bilbao del radionucleido i (Bq m^{-3}), siendo i ^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Pb y ^{214}Bi .

III. Resultados

A continuación, y en primer lugar, se muestran en la Tabla 1 los resultados obtenidos en la simulación del proceso SMAW utilizando electrodos revestidos de rutilo.

Radionucleido	C_i (Bq m^{-3})	$u, k = 1$ (Bq m^{-3})
^{218}Po	3,03E-02	1,37E-03
^{214}Pb	2,64E-02	2,48E-03
^{214}Bi	2,66E-02	1,33E-03
^{212}Pb	1,03E-02	9,65E-04
^{212}Bi	1,04E-02	5,20E-04

Tabla 1: Concentraciones de actividad (C_i) con su incertidumbre (u , factor de cobertura $k = 1$) en Bq m^{-3} de aire inhalado durante la soldadura con electrodos revestidos de rutilo.

Como se puede observar en la tabla, tanto los descendientes del ^{222}Rn como los del ^{220}Rn se encuentran en equilibrio en el aire inhalado por el soldador. Las series del uranio y el torio también se encuentran en equilibrio en el revestimiento del electrodo revestido de rutilo; y por ello, es posible concluir que la emisión de la progenie del Rn se produce en equilibrio.

En este caso, la concentración de actividad del ^{218}Po se ha determinado a partir de la medida alfa del ^{210}Po y bajo la suposición de que los radionucleidos pertenecientes a un mismo elemento se emiten en equilibrio, la cual ha sido probada en la Tesis Doctoral *Análisis del*

impacto radiológico de la soldadura por arco. Así, la relación de concentraciones de actividad entre la serie del uranio y la serie del torio en el revestimiento del electrodo persiste en el aire inhalado.

Por otra parte, las concentraciones de actividad de ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{212}Pb y ^{212}Bi determinadas en cada muestra de aire tomada en Bilbao siguiendo el procedimiento descrito, se presentan en la Figura 1. En esta figura también se muestra la concentración de actividad del ^{222}Rn medida por la estación automática BAI 9100.

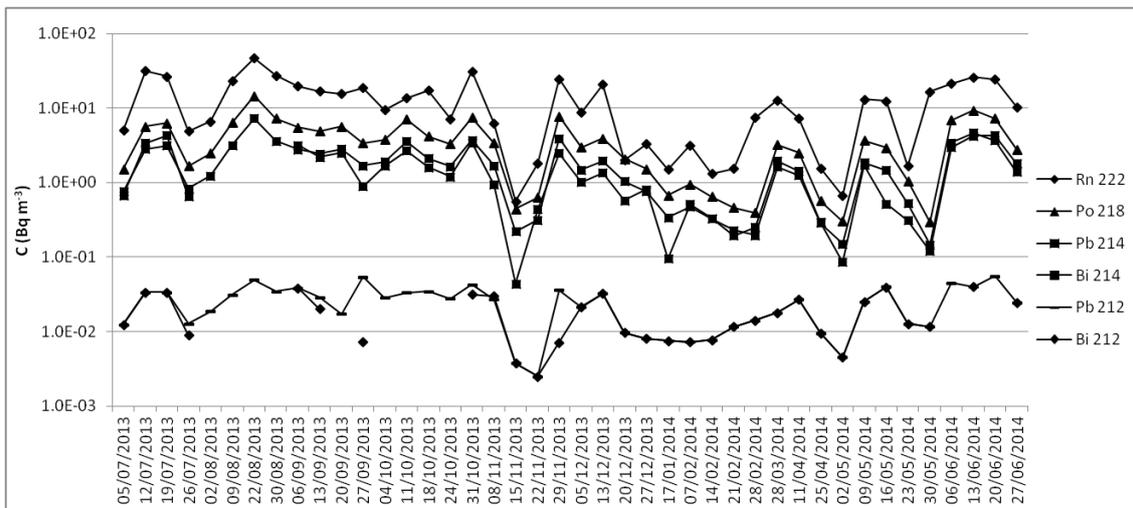


Figura 1: Concentraciones de actividad (C_i) en Bq m^{-3} de aire ambiente muestreado en Bilbao.

Como se puede observar en la figura, la concentración de actividad de cada radionucleido varía considerablemente de una muestra a otra, si bien permanece en el mismo orden de magnitud. Las concentraciones de actividad de los descendientes del ^{222}Rn son las concentraciones de actividad correspondientes a las dos últimas horas de muestreo, aproximadamente, debido a su bajo periodo. Por este motivo, para hallar el factor de equilibrio, se ha calculado la concentración de actividad media de las dos últimas horas de muestreo para el ^{222}Rn , la cual se observa en la figura para cada caso.

Tal y como se advierte en la Tabla 2, los valores de concentración de actividad medios obtenidos para cada radionucleido son próximos a los valores mínimos publicados por el OIEA (Organismo Internacional de la Energía Atómica) [4] y el UNSCEAR [5], los cuales se han considerado de referencia en este trabajo. Esto podría ser debido a que el punto de muestreo está situado lejos de fuentes naturales, como suelos, y cerca del mar Cantábrico.

Concentración de actividad (Bq m^{-3})

Radionucleido	Valor medio	Valor de referencia
^{222}Rn	13,2	1 – 100
^{218}Po	3,7	1 – 5
^{214}Pb	1,9	1 – 5
^{214}Bi	1,5	1 – 5
^{212}Pb	2,5E-02	0,02 – 1
^{212}Bi	1,7E-02	0,01 – 0,7

Tabla 2: Valores medios obtenidos y valores de referencia de concentración de actividad (C_i) en el aire exterior.

El factor de equilibrio hallado en cada muestra, el cual corresponde a las dos últimas horas de muestreo (desde las 8.40 hasta las 10.30 a.m., aproximadamente) se presenta en la Figura 2. En ella se observa que, al igual que las concentraciones de actividad, el factor de equilibrio varía considerablemente de una muestra a otra, si bien éste nunca supera el valor de 0,5.

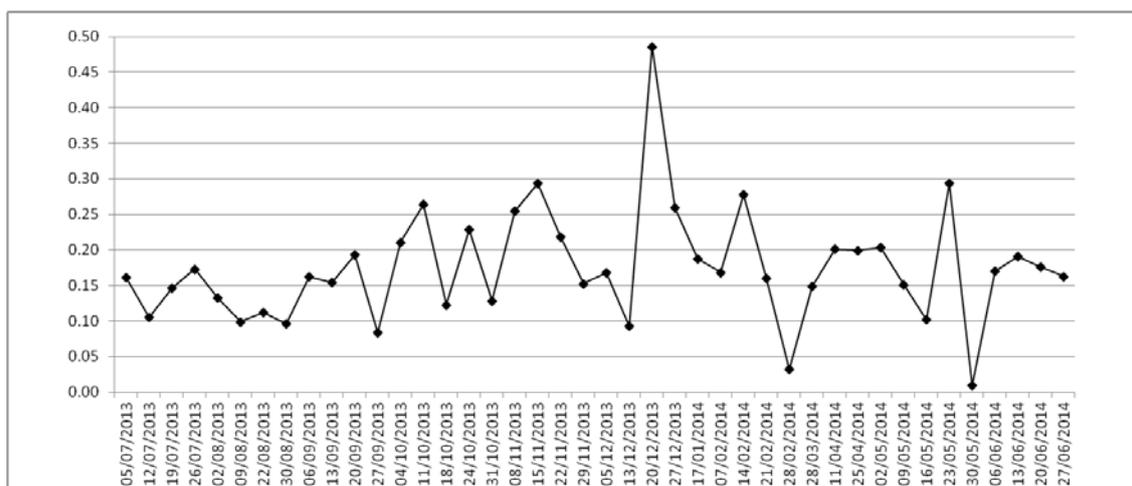


Figura 2: Factores de equilibrio entre el ^{222}Rn y su progenie.

El valor medio del factor de equilibrio entre el ^{222}Rn y su progenie es de 0,17, muy próximo al valor mínimo que puede encontrarse en la literatura científica [5]: 0,2 – 1.

IV. Conclusiones

El método analítico descrito permite determinar la concentración de actividad de los descendientes del radón, que en forma de aerosol están suspendidos en el aire, a partir de

medidas gamma de ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{212}Pb y ^{212}Bi , llevadas a cabo inmediatamente después de finalizar el muestreo.

La aplicación de este método es posible tanto en ambientes cerrados, como es el caso de un taller de soldadura, como en ambientes abiertos, una azotea de Bilbao. En los dos casos estudiados el ^{214}Bi ha resultado estar en equilibrio con el ^{214}Pb , así como el ^{212}Bi con el ^{212}Pb . En el caso del aire ambiente de Bilbao, además, ha sido posible hallar el factor de equilibrio entre el ^{222}Rn y su progenie, siendo su valor medio 0,17.

V. Agradecimientos

Quisiera dejar constancia de nuestro agradecimiento al Consejo de Seguridad Nuclear, por habernos brindado la oportunidad de investigar esta cuestión, y a los talleres NTP (Nuevas Técnicas Profesionales), así como al Laboratorio de Soldadura de la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica de Bilbao de la Universidad del País Vasco UPV/EHU, habernos permitido realizar los ensayos de soldadura por arco necesarios y obtener datos al respecto.

VI. Referencias

- [1] G. Le Petit, J. C. Millies-Lacroix, F. Simon. Measurement of radioactive aerosols as an original indicator of atmospheric pollution in urban areas. http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/30/057/30057785.pdf.
- [2] Kulwant Singh, Manmohan Singh, Surinder Singh, H. S. Sahota, Z. Papp. Variation of radon (^{222}Rn) progeny concentrations in outdoor air as a function of time, temperature and relative humidity. *Radiation Measurements*, 2005; 39: 213-217.
- [3] Tsuneo Kobayashi. Temporal variation of radon progeny ratio in outdoor air. *Health Physics*, 2002; 83 (2): 287-291.
- [4] J. U. Ahmed. Radon in the human environment: assessing the picture. *IAEA Bulletin* 2, 1994; 32-35.
- [5] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources and Effects of Ionising Radiation. United Nations. New York. 2000.

Raquel Sorribas Brenes⁽¹⁾ (Supervisor: Guillermo Manjón Collado⁽²⁾)

(1) AGQ Labs and Technological Services, Ctra. C - 433. Km. 24,3 - 41220 Burguillos (Sevilla)

URL: www.agq.com.es

(2) Grupo Física Nuclear Aplicada, Universidad de Sevilla

URL: <http://grupo.us.es/gfnapli/>

Determinación de actividad de ²¹⁰Pb por centelleo líquido usando TDCR como parámetro de atenuación.

1-Introducción



Figura 1: Espectrómetro de centelleo líquido HIDEX 300 SL utilizado en este trabajo.

El método de la razón entre coincidencias doble y triple (TDCR) es habitualmente aplicado (Cassette et al., 2000; Eikenberg et al., 2014; Kossert et al., 2014; Landstetter et al., 2014; Yong-Jae Kim et al., 2000) a la determinación de la actividad de muchos radionucleidos en las medidas por centelleo líquido (LS). Para que este método pueda ser aplicado, el equipo de LS debe contar con tres tubos fotomultiplicadores de

medida (A, B y C) y una electrónica apropiada. La eficiencia de recuento (ϵ) es función de la razón experimental $\lambda = ND/NT$, donde ND es el índice de cuentas con doble coincidencia y NT es el índice de cuentas con triple coincidencia. El primer objetivo de este trabajo es evaluar la función $\epsilon(\lambda)$ para determinar la actividad de ²¹⁰Pb en una muestra utilizando el espectrómetro de LS HIDEX 300 SL. En los experimentos se ha utilizado una disolución patrón de ²¹⁰Pb, una disolución con un portador de plomo, el líquido de centelleo Aqualight y CCl₄, que ha sido el agente de atenuación. La eficiencia de recuento (ϵ) y la razón experimental λ se midieron en diferentes condiciones con objeto de seleccionar los valores más realistas. Una vez calculada la función $\epsilon(\lambda)$, el segundo objetivo de este trabajo ha sido la determinación de la concentración de actividad de ²¹⁰Pb en muestras naturales. Todos los experimentos se han repetido midiendo en un Quantulus 1220 con objeto de comparar los resultados.

2-Metodología:

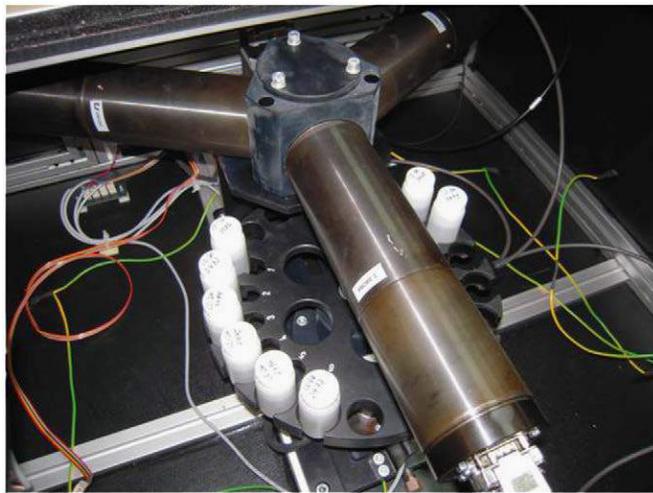


Figura 2: Disposición de los tres fotomultiplicadores en un prototipo que utiliza TDCR (Gudelis et al., 2012).

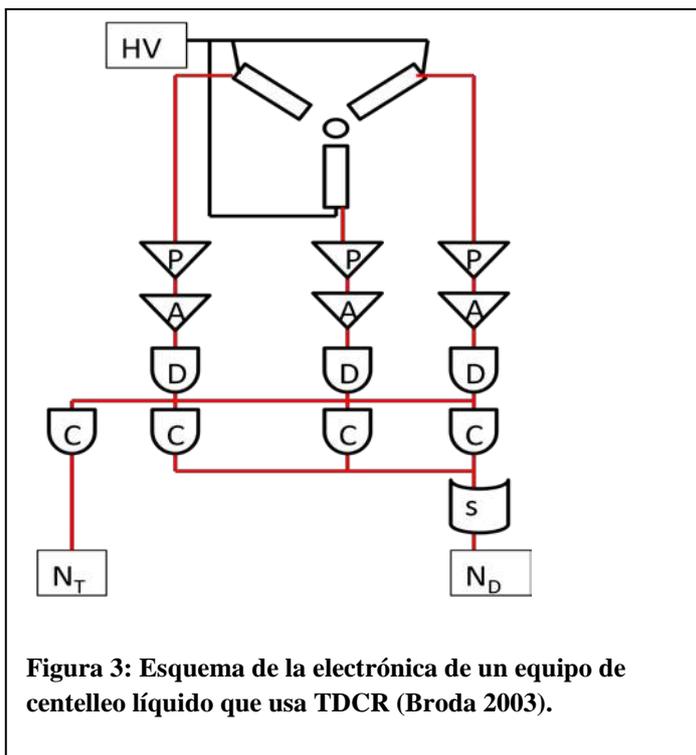


Figura 3: Esquema de la electrónica de un equipo de centelleo líquido que usa TDCR (Broda 2003).

Los fotomultiplicadores se presentan en la Figura 3, en la que aparecen, para cada tubo fotomultiplicador, preamplificadores y amplificadores que incrementan y conforman la señal eléctrica que procede del tubo fotomultiplicador, discriminadores que impiden la entrada de ruido electrónico, sistemas de coincidencia doble y triple, control de suma de impulsos y registro de número de cuentas.

El contador HIDEX 300 SL es el único equipo comercial que utiliza la TDCR como parámetro para la obtención de resultados. Para un gran número de eventos detectados, la TDCR coincide con la razón entre las eficiencias de recuento para triple y doble coincidencia. Aunque la TDCR no es directamente un indicador de quenching, sí puede utilizarse como indicador de quenching en el caso de medir un emisor beta puro, aunque no se puede aplicar si el esquema de desintegración es complejo o presentan captura electrónica.

El dispositivo experimental cuenta con tres tubos fotomultiplicadores (Figura 2), dispuestos en tres posiciones denominadas R, S y T. El equipo cuenta con un blindaje pasivo de plomo, un mecanismo de introducción y extracción del vial de centelleo y un programa informático de control.

De esta forma se pueden registrar detecciones realizadas por un solo tubo fotomultiplicador, por dos tubos en coincidencia o por los tres tubos fotomultiplicadores en coincidencia.

La electrónica asociada a los tubos

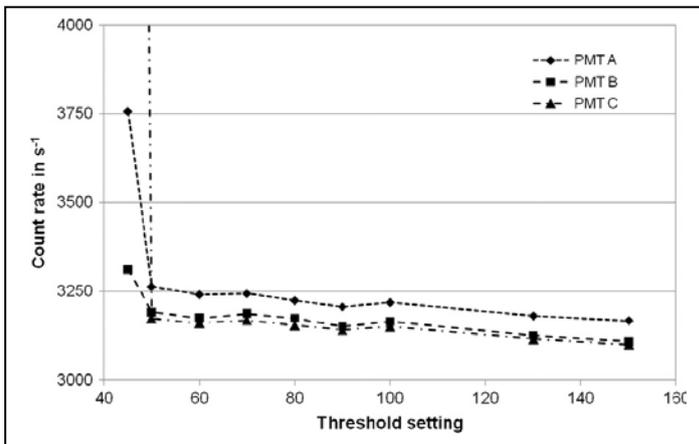


Figura 4: Comportamiento del número de cuentas frente al Threshold setting en un equipo similar al utilizado en este trabajo (Wanke et al., 2012).

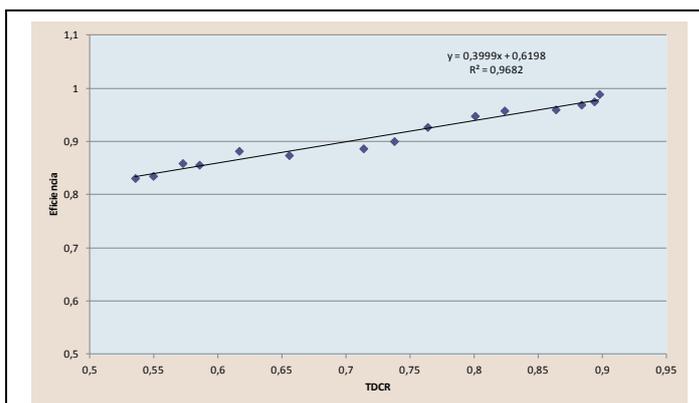


Figura 5: Eficiencia de recuento frente a TDCR en muestras sin portador de plomo, compuesta por 1 ml de trazador + 6 ml de agua destilada + 13 ml de centelleador

Los principales parámetros que se regulan para la realización de las medidas en condiciones de trabajo son el voltaje aplicado a los tubos, el tiempo de coincidencia y el límite de altura de impulso (Figura 4).

Para la realización de la calibración del equipo se ha utilizado un líquido de centelleo Aqualight de Hidex (Ethoxylated alkylphenol) basado en DIN.

El procedimiento de calibración ha consistido en añadir una cantidad de ^{210}Pb (1 ml de solución trazadora) en una solución formada por 13 ml de líquido de centelleo y 6 ml de agua destilada. Para simular el quenching se fueron añadiendo al vial de centelleo entre 20 y 100 μl de CCl_4 . Adicionalmente se prepararon, de una manera similar, muestras de fondo. Los resultados de las medidas se presentan en la Figura 5. Estos resultados se confirmaron con medidas independientes en un Quantulus 1220 en la Universidad de Sevilla. En el caso de la medida de un vial conteniendo una

cantidad de portador de plomo, 1 ml de trazador más 6 ml de EDTA y 13 ml de centelleador, que simula las condiciones de trabajo para la medida de ^{210}Pb en muestras naturales, se optó por calcular un valor medio de la eficiencia, que resultó ser de $0,38 \pm 0,06$.

Antes de proceder al diseño del procedimiento radioquímico se procedió a realizar una revisión bibliográfica (Blanco et al., 2004; Lozano et al., 2010; Lozano et al., 2012). El procedimiento químico utilizado para las medidas en muestras naturales se describe a continuación:

1. Adición de portador de plomo y trazador.
2. Coprecipitación del sulfato de bario-radio y plomo.

3. El plomo es separado del radio por precipitación selectiva del radio a pH 4.5.

4. Precipitación de sulfato de plomo a pH=3.

4.1 Filtración

4.2 Pesado para estimar rendimiento químico

5. Disolución del precipitado

5.1 EDTA

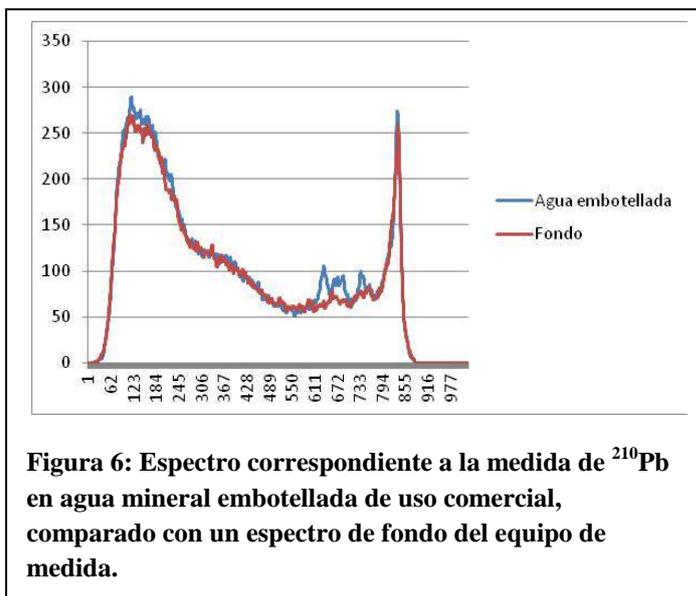
5.2 Amoniaco

5.3 Controlar el volumen hasta 7 mL

6. Traspasar a vial de centelleo

6.1 Adición del centelleador (13 mL)

3-Resultados y discusión:



Las primeras pruebas de este procedimiento se realizaron en tres tipos de muestras: agua mineral embotellada de uso comercial, sedimentos y materia particulada en aguas superficiales.

En el caso de agua comercial embotellada el resultado de la medida estuvo por debajo del límite de detección, siendo éste 41 mBq/ℓ.

Esta muestra se midió de manera independiente en un Quantulus 1220 y, en este último caso, el

resultado de la medida fue de 19 ± 4 mBq/ℓ. La actividad mínima detectable para el Quantulus 1220 es 11 mBq/ℓ en las condiciones de medida.

En el caso del sedimento, el resultado de la medida fue de 52 ± 16 Bq/kg y en el caso de materia particulada, el resultado de la medida fue de 237 mBq/ℓ.

4-Conclusiones:

Se ha comprobado la aplicación del TDCR para cuantificar el quenching en muestras trazadas con ^{210}Pb midiendo en un Hidex 300 SL.

Se han comparado los resultados con una medida similar en un Quantulus 1220.

Se ha aplicado un método de separación de plomo a muestras de agua destilada a las que se ha añadido un portador de plomo.

Se ha determinado un valor medio de la eficiencia de recuento en el caso de aplicar el método de separación de plomo.

Se ha aplicado el método de separación de plomo a muestras de agua embotellada, sedimento y fracción particulada.

Se ha calculado el límite de detección en las medidas realizadas. Sus valores son suficientes para garantizar que no hay incidencias radiactivas en las muestras

Se espera que los límites de detección de la técnica puedan ser reducidos tras la implementación de un discriminador α/β .

6-Referencias:

- Blanco P., Lozano J.C., Gómez Escobar V., Vera Tomé F. 2004. A simple method for ^{210}Pb determination in geological samples by liquid scintillation counting. *Applied Radiation and Isotopes* 60 (2004) 83–88.
- Broda R. 2003. A review of the triple-to-double coincidence ratio (TDCR) method for standardizing radionuclides. *Applied Radiation and Isotopes* 58 (2003) 585-594.
- Cassette P., Broda R., Hainos D. and Terlikowska T. 2000. Analysis of detection-efficiency variation techniques for the implementation of the TDCR method in liquid scintillation counting. *Applied Radiation and Isotopes* 52 (2000) 643-648.
- Eikenberg J., Beer H., Jäggi M. 2014. Determination of ^{210}Pb and $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ in continental water using HIDEX 300SL LS-spectrometer with TDCR efficiency tracing and optimized α/β -discrimination. *Applied Radiation and Isotopes*.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.02.021>
- Gudelis A., Vinčiūnas A., Butkus P., Pranaitis M. 2012. Measurements of some radionuclides using a new TDCR system and an ultra low-level conventional LSC counter in CPST, Lithuania. *Applied Radiation and Isotopes* 70 (2012) 2204–2208.
- Kossert K., Capogni M., Nähle O. J. 2014. Bilateral comparison between PTB and ENEA to check the performance of a commercial TDCR system for activity measurements. *Applied Radiation and Isotopes*. DOI:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.01.008>

- Landstetter C., Hiegesberger B., Sinojmeri M., Katzlberger C. 2014. Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in water using the extractive scintillation cocktail Porex™. Applied Radiation and Isotopes, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.04.014>.
- Lozano J. C., VeraTomé F., Blanco Rodríguez P., Prieto C. 2010. A sequential method for the determination of ^{210}Pb , ^{226}Ra , and uranium and thorium radioisotopes by LSC and alpha-spectrometry. Applied Radiation and Isotopes 68 (2010) 828–831.
- Lozano J. C., Blanco Rodríguez P., VeraTomé F., Leal-Cidoncha E. 2012. Improvement of a method for the sequential determination of ^{210}Pb , ^{226}Ra , and uranium isotopes by LSC and alpha-particle spectrometry. Applied Radiation and Isotopes 70 (2012) 609–611.
- Wanke C., Kossert K., Nähle O.J. 2012. Investigations on TDCR measurements with the HIDEX 300 SL using a free parameter model. Applied Radiation and Isotopes 70 (2012) 2176 – 2183
- Yong-Jae Kim, Chang-Kyu Kim, Jong-In Lee. 2000. Simultaneous determination of ^{226}Ra and ^{210}Pb in groundwater and soil samples by using the liquid scintillation counter — suspension gel method. Applied Radiation and Isotopes 54 (2001) 275— 281.

Jóvenes Investigadores. Sesión 2.

1. Estudios experimentales del equilibrio ^{210}Pb - ^{210}Po en vidrios expuestos a concentraciones de radón*. Julián de la Torre Pérez, Alejandro Martín Sánchez, Ana Belén Ruano Sánchez.
2. Determinación de ^{210}Po en pelo humano. D.ª Inmaculada Díaz Francés, D. Rafael García-Tenorio García-Balmaseda.
3. Determinación de radionúclidos en plantas de tratamiento de agua potable. Elena Fonollosa García.
4. Radiactividad natural en lagunas formadas en antiguas minas de la Franja Pirítica Onubense y en corrientes de agua afectadas por drenajes ácidos mineros. José Antonio Galván Moreno(Supervisor: Guillermo Manjón Collado).
5. PM_{10} , ^7Be y ^{210}Pb como trazadores de intrusiones africanas en Málaga. Elisa Gordo Puertas, Concepción Dueñas, Mª Carmen Fernández, Esperanza Liger, Sergio Cañete.
6. Caracterización radiométrica de residuos mineros NORM en Guanajuato, México C.D. Mandujano-García y J. Mantero.
7. Estudio de la modificación de la transferencia de radionucleidos naturales a plántulas de trigo debido a enmiendas del suelo. G. Muñoz.
8. Estudio de la biodisponibilidad de radionucleidos naturales en suelos modificados con un material NORM. Ana Muñoz Serrano.
9. Movilidad de isótopos de Uranio y Torio en fosfoyesos. S.M Pérez-Moreno*, M.J. Gázquez, and J.P. Bolívar.
10. Evolución temporal de los niveles de radiactividad en el suelo superficial de Quéntar (Granada, España). Francisco Piñero García, Mª Ángeles Ferro García.

Estudios experimentales del equilibrio ^{210}Pb - ^{210}Po en vidrios expuestos a concentraciones de radón*

Julián de la Torre Pérez¹, Alejandro Martín Sánchez¹, Ana Belén Ruano Sánchez¹

¹ *Departamento de Física, Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas s/n. 06006 Badajoz*

* Este trabajo fue enviado para su publicación a la revista *Radioprotección* como parte del premio otorgado por la Sociedad Española de Protección Radiológica (SEPR) a la Ponencia de Mayor Calidad Científica en la Sesión B de "Jóvenes Investigadores" de las VIII Jornadas.

Resumen

La dosimetría retrospectiva requiere métodos de medida que permitan la determinación de la concentración de radón en el pasado. Uno de estos métodos está basado en la medida directa del ^{210}Po implantado sobre la superficie de objetos, cuya concentración de actividad (Bq/m^2), está directamente relacionada con la exposición acumulativa debida a la concentración de ^{222}Rn (Bq/m^3) durante largos períodos de tiempo. Estas determinaciones son posibles gracias al equilibrio entre el ^{210}Po ($T_{1/2} = 138,378$ días) y su progenitor, el ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22,3$ años), siendo ambos radionúclidos descendientes del ^{222}Rn . En trabajos anteriores sobre la determinación del factor de conversión (relación entre la concentración de ^{210}Po en los objetos y la concentración de ^{222}Rn retrospectivo en aire), se asumían establecidos los correspondientes equilibrios entre descendientes. En este trabajo se ha realizado un estudio experimental sobre el equilibrio ^{210}Pb - ^{210}Po en vidrios previamente expuestos a ciertas concentraciones de radón. El estudio se ha realizado en dos escenarios, diferenciados por la existencia o no de una acumulación continuada de ^{222}Rn . Los resultados se han comparado con los obtenidos mediante cálculos teóricos a partir de las ecuaciones de evolución de la actividad (Bateman).

Palabras clave: Equilibrio, Radón, Retrospectivo, Polonio, Plomo.

Abstract

Retrospective dosimetry requires measurement methods allowing the determination of Radon concentration in the past. One of the such methods is based on the direct measurement of ^{210}Po implanted on the surface of objects, whose activity concentration (Bq/m^2), is directly related to the cumulative exposure due to the concentration of ^{222}Rn (Bq/m^3) for long time. These determinations are possible taking into consideration the equilibrium between ^{210}Po ($T_{1/2} = 138.378$ days) and its parent ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22.3$ years), being both radionuclides from the ^{222}Rn progeny. In previous works about the determination of the conversion factor (ratio between the concentration of ^{210}Po in objects and the retrospective ^{222}Rn concentration in air), corresponding equilibria between descendants were assumed. In this work, an experimental study about the equilibrium ^{210}Pb - ^{210}Po in glasses, which were previously exposed to some radon concentrations, has been performed. Two scenarios were studied: a place with, and another place without, continuous cumulative ^{222}Rn concentration. Results were compared with those reached by theoretical calculations from the (Bateman) activity evolution equations.

Keywords: Equilibrium, Radon, Retrospective, Polonium, Lead.

I. Introducción

Algunos estudios epidemiológicos sobre la incidencia del gas radón están basados en la dosimetría retrospectiva [1, 2] y, por lo tanto, son necesarios métodos de medida que permitan la determinación de la concentración de radón en el pasado. Estos métodos se basan en la medida directa o indirecta del ^{210}Pb , descendiente del ^{222}Rn , que gracias a su periodo de 22,3 años puede ser detectado después de un cierto tiempo. La desintegración del ^{222}Rn da lugar a sus descendientes de corta vida media, ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , y ^{214}Po . Estos se irán adhiriendo a las partículas de polvo y aerosoles del ambiente, desplazándose con ellos hasta acabar depositados en la superficie de los objetos, donde finalmente se implanta el ^{210}Pb gracias a las altas energías de retroceso en las desintegraciones del ^{218}Po y ^{214}Po . Los mecanismos de adhesión han sido descritos en algunos trabajos anteriores [3-5]. El ^{210}Pb implantado comenzará a desintegrarse dando lugar a sus descendientes: ^{210}Bi y ^{210}Po . La medida directa del ^{210}Po ($T_{1/2} = 138,378$ días), una vez alcanzado el equilibrio con su progenitor, ^{210}Pb , permite la cuantificación de ambos radionúclidos.

En un trabajo previo [6] se estudió el factor de conversión que relaciona la concentración de ^{210}Po medida en los objetos con la concentración de ^{222}Rn retrospectivo en aire. Para ello, se suponía que los descendientes se encontraban en equilibrio, sin importar la forma concreta de cómo se había alcanzado dicho equilibrio. Al estudiar con más profundidad este aspecto, se observaron ciertas anomalías que necesitaban ser explicadas, y para ello se realizó el estudio presentado en este trabajo. Se ha estudiado el equilibrio $^{210}\text{Pb} - ^{210}\text{Po}$ en vidrios previamente expuestos a ciertas concentraciones de radón en dos situaciones distintas. Por un lado, para un corto periodo de exposición en un ambiente con una elevada concentración de radón y, por otro, para un largo periodo de exposición en un ambiente con una concentración de radón más moderada. Los resultados experimentales se han comparado con los obtenidos mediante cálculos teóricos a partir de las ecuaciones de evolución de la actividad (Bateman).

II. Materiales y método

II.1. Desarrollo experimental

Los vidrios utilizados fueron dos espejos convencionales de 18 cm x 14 cm, que son realmente válidos para la técnica de medida del ^{210}Po basada en trampas de superficie [3]. La colocación de los espejos en los lugares de estudio fue llevada a cabo para la realización de un trabajo previo íntimamente relacionado con el actual [6].

El espejo destinado al estudio de corto y limitado periodo de exposición, fue colocado el 28 de junio de 2011 en una cueva turística con elevadas concentraciones de radón (el promedio anual ronda los 32 kBq/m^3) [7, 8], y retirado el 25 de octubre de 2011. Tras finalizar los 119 días de exposición se iniciaron las sucesivas medidas del ^{210}Po implantado en el espejo, a fin de estudiar la evolución de su actividad.

El otro espejo, utilizado para el estudio de largo y continuo periodo de exposición, fue colocado el 11 de julio de 2011 en la sala B013 del Departamento de Física de la Universidad de Extremadura. Permanecerá expuesto un tiempo ilimitado durante el cual se irán realizando

las correspondientes medidas de ^{210}Po . Esta sala está bien caracterizada en cuanto a su concentración de radón, pues en ella se han realizado multitud de medidas en continuo durante largos periodos de tiempo. El promedio anual de la concentración de radón aquí es de unos 200 Bq/m^3 .

Las concentraciones de ^{222}Rn se midieron, en ambos casos, con un monitor en continuo, modelo "PQ2000PRO", de la marca "AlphaGUARD". Las medidas de la concentración de ^{210}Po en la superficie de los espejos se realizaron con un espectrómetro portátil de partículas alfa, que fue diseñado y construido para este fin [9].

Los espejos, antes de ser situados en sus respectivos lugares, fueron medidos con el espectrómetro alfa portátil, a fin de determinar el valor del blanco. Estas medidas sirvieron, además, para descartar una contaminación previa de ^{210}Po .

II.2. Desarrollo teórico

En una serie radiactiva, la actividad del componente n de la familia puede ser calculada, bajo ciertas suposiciones, a través de las conocidas ecuaciones de Bateman [10]. Se ha elaborado un programa para calcular y representar la evolución de los tres radionúclidos de interés, ^{210}Pb (A_1), ^{210}Bi (A_2) y ^{210}Po (A_3).

$$A_n = N_1 \left(\prod_{i=1}^n \lambda_i \right) \left[\sum_{k=1}^n \frac{e^{-\lambda_k t}}{\prod_{j=1(j \neq k)}^n (\lambda_j - \lambda_k)} \right] \quad (1)$$

En los cálculos, se consideró una implantación diaria y constante de ^{210}Pb sobre el espejo durante el tiempo que éste hubiera permanecido expuesto al gas radón. A partir de esta implantación, se determina al valor de N_1 utilizado en la ecuación (1), siendo el resto de términos constantes conocidas, a excepción del tiempo t, que toma valores de 1 día, 2 días, etc. De esta forma, para cada radionúclido (A_1 , A_2 y A_3) se obtienen los valores numéricos de la actividad en función del tiempo transcurrido desde la implantación inicial. Este proceso se repite para cada nueva implantación de ^{210}Pb (supuesta diariamente) y así hasta el final del periodo de exposición. Finalmente, se suman todas las contribuciones diarias de cada radionúclido, y se representan en función del tiempo que ha transcurrido desde el inicio de la exposición.

III. Resultados y discusión

III.1. Corto periodo de exposición y elevada concentración de radón

El espejo permaneció expuesto los 119 días a una concentración promedio de radón de 24 kBq/m^3 . Desde el día siguiente a la retirada del espejo de la cueva, se están realizando sucesivas medidas de la cantidad de ^{210}Po (Bq/m^2) implantada en el espejo. Los resultados obtenidos experimentalmente se han comparado con los resultados teóricos, encontrándose ciertas discrepancias entre ambos (ver Figura 1a). De todas las explicaciones posibles para estos resultados, la única que ha resultado más satisfactoria, está basada en considerar la implantación adicional de otros radionúclidos sobre el espejo. De esta forma, además de la implantación del ^{210}Pb , debe producirse también la implantación de ^{210}Bi , o de ^{210}Po , o de

ambos. En cualquiera de los supuestos, esta nueva implantación va a suponer un aporte extra de ^{210}Po . En la Figura 1b se han incluido ambos aportes extra de ^{210}Po , y se han sumado al ya existente, obteniendo como resultante un crecimiento en la actividad que, ahora sí, coincide

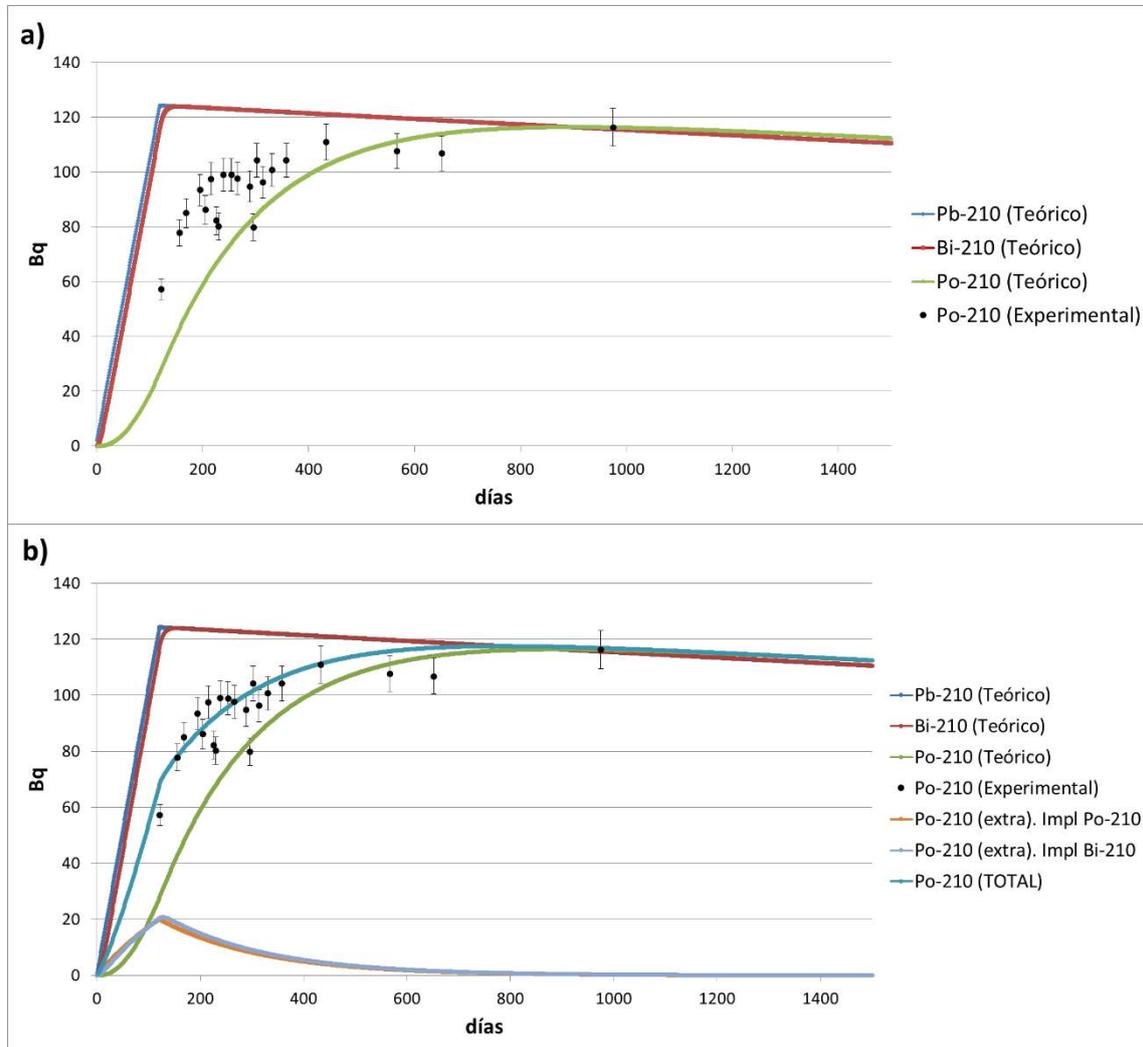


Figura 1. Comparación entre resultados teóricos y experimentales de la evolución de actividad de ^{210}Po en un espejo expuesto durante 119 días a una concentración promedio de radón de 24 kBq/m^3 . a) Solo considerando implantación de ^{210}Pb . b) Considerando implantación de ^{210}Pb , ^{210}Bi y ^{210}Po .

más estrechamente con los resultados experimentales.

III.2. Largo periodo de exposición y moderada concentración de radón

En estas condiciones, las predicciones teóricas indican que se necesitan varios años de exposición para que el ^{210}Po implantado supere el valor de la actividad mínima detectable del dispositivo de medida utilizado. Hasta la fecha, el espejo lleva expuesto aproximadamente tres años a una concentración promedio de radón de 203 Bq/m^3 .

Durante este tiempo, se han realizado 4 medidas del ^{210}Po implantado en el espejo, encontrándose en todas ellas valores por debajo de la actividad mínima detectable, a excepción de la última medida, realizada el 17 de marzo de 2014. Estos resultados preliminares

obtenidos experimentalmente son compatibles con los resultados teóricos para estas condiciones. Habrá que esperar el tiempo suficiente hasta que sea posible obtener un conjunto de resultados que permitan un análisis más detallado.

IV. Conclusiones

En el estudio realizado para evaluar el equilibrio ^{210}Pb - ^{210}Po en situaciones de elevadas concentraciones de radón y corto periodo de exposición, surgen discrepancias significativas entre los resultados obtenidos experimentales y los esperados teóricamente. Solo un aporte de ^{210}Po extra permite explicar el crecimiento de la actividad de ^{210}Po medida experimentalmente. La implantación adicional de ^{210}Bi y ^{210}Po que da lugar al ^{210}Po extra, solo puede ser explicada por procesos de atracción electrostática, y no por núcleos de retroceso.

En el estudio realizado para moderada concentración de radón con largo periodo de exposición, después de aproximadamente tres años de espera, se ha obtenido el primer resultado experimental con valor por encima de la actividad mínima detectable. Este resultado (junto con los obtenidos anteriormente con valores por debajo del límite de detección) es compatible con la predicción teórica esperada para estas condiciones. La realización de nuevas medidas espaciadas en el tiempo permitirá obtener más resultados con los que poder comparar y sacar nuevas conclusiones que serán presentadas en futuros trabajos.

VI. Referencias

- [1] M.C.R. Alavanja, J.H. Lubin, J.A. Mahaffey, R.C. Brownson. Residential radon exposure and risk of lung cancer in Missouri. *Am. J. Public Health* 1999; 89 (7): 1042-1048.
- [2] F. Lagarde, R. Falk, K. Almrén, F. Nyberg, H. Svensson, G. Pershagen. Glass-based radon-exposure assessment and lung cancer risk. *J. Exposure Anal. Environ. Epidemiology* 2002; 12 (5): 344-354.
- [3] C. Samuelsson. Retrospective determination of radon in houses. *Nature* 1988; 334: 338-340.
- [4] B. Roos, C. Samuelsson. Experimental methods of determining the activity depth distribution of implanted ^{210}Pb in glass. *Journal of Environmental Radioactivity* 2002; 63: 135-151.
- [5] B. Roos, C. Samuelsson. The behaviour of Rn-222 decay products at the air-glass interface and its implication for retrospective radon exposure estimates. *Radioactivity in the environment* 2005; 7: 813-819.
- [6] A. Martín Sánchez, J. de la Torre Pérez, A.B. Ruano Sánchez. Experimental studies about the ratio between ^{210}Po deposited on surfaces and retrospective indoor ^{222}Rn concentrations. *Radiat. Prot. Dosim.* 2014; 160(1-3): 206-209.
- [7] J. Lario, S. Sánchez-Moral, S. Cuezva, M. Taborda, V. Soler. High ^{222}Rn levels in a show cave (Castañar de Ibor, Spain): Proposal and application of management measures to minimize the effects on guides and visitors. *Atmospheric Environment* 2006; 40: 7395-7400.
- [8] A. Martín Sánchez, A.B. Ruano Sánchez, J. de la Torre Pérez, F.L. Naranjo Correa. Radon in workplaces in Extremadura (Spain). *J. Environ. Radioact* 2012; 107: 86-91.
- [9] A. Martín Sánchez, J. de la Torre Pérez. Portable alpha spectrometer. *App. Radiat. Isot.* 2012; 70: 2267-2269.

[10] H. Bateman. Solution of a System of Differential Equations Occurring in the Theory of Radio-active Transformations. Proc. Cambridge Phil. Soc. 1910: IS, 423.

D. ^a Inmaculada Díaz Francés⁽¹⁾

D. Rafael García-Tenorio García-Balmaseda^{(1) (2)}

(1)Departamento Física Aplicada II, Universidad de Sevilla

(2)Centro Nacional de Aceleradores

Determinación de ²¹⁰Po en pelo humano

1-Introducción

El ²¹⁰Po es uno de los radionucleidos más tóxicos, no sólo por su alta actividad específica (144GBq/mg), sino también por su emisión LET de alta energía ($E_{\alpha}=5,3$ MeV). Una cantidad de 0,05 g incorporada al cuerpo humano es considerada una dosis mortal.

La contribución estimada de ²¹⁰Po a la dosis total de fondo recibida por un individuo es de 120 μ Sv/año según informes de la UNSCEAR 2000, lo que supone un 5% del total estimado en cuanto a promedio global para los seres humanos. Ahora bien, este valor de referencia no debe ser interpretado como un valor invariable y estático. Este valor ha de ser tenido en cuenta como un valor que presenta una amplia dispersión. Se conoce que este elemento es bioacumulativo, pero la razón por la cual este radionucleido presenta una elevada acumulación en el cuerpo humano no es del todo conocida.

Una de las explicaciones en vía de confirmación que se encuentra en la literatura es que el ²¹⁰Po presenta una elevada afinidad a una proteína no identificada de alto peso molecular (≈ 70 kDa)[1], con grupos -SH, presente en la sangre[2].

La caracterización biológica de este radionucleido, en humanos, se encuentra además con la dificultad de la traslación de los resultados existentes en animales a humanos, dada la variación entre las especies, la vía de exposición y la forma química que adquiere dentro del cuerpo.

La mayor parte del polonio entra al cuerpo por vía oral, fundamentalmente mediante ingestión, formando parte de la alimentación. Según el modelo biocinético presentado en la publicación 30 del ICRP, se asume que después de incorporarse el ²¹⁰Po a la sangre, el 30% se deposita en el hígado, un 10% en los riñones, el 5% en el bazo, un 10% en la médula osea roja y, en el resto del cuerpo, un 45%.

El análisis de muestras de orina para la determinación de ^{210}Po es algo que ha sido llevado a cabo en diversos estudios como forma de intentar controlar el ^{210}Po acumulado en el cuerpo humano. Otra alternativa empleada ha sido el análisis de muestras fecales. Llegados a este punto, nos planteamos el análisis de otro tipo de muestras biológicas que arrojen información sobre el paso de este radionucleido por el cuerpo humano. Una matriz muy poco estudiada en cuanto a la obtención de resultados de ^{210}Po han sido las muestras de pelo. Se conoce que el pelo es un estupendo depósito de determinados elementos, de hecho el análisis de drogas en cabellos se emplea como prueba confirmatoria y fiable de la presencia previa de los elementos encontrados en el cuerpo humano. Es un buen testigo, ya que nos puede dar información de mucho tiempo atrás desde la incorporación de un elemento en el cuerpo. La toxicología forense y la ambiental son dos campos que han puesto en auge esta técnica, dado que el pelo es una matriz que difícilmente se descompone o altera tras la muerte de una persona[4] y puede ser almacenado fácilmente sin que se deteriore. Actualmente el análisis de cabello humano se antepone a los de sangre y orina para controles biológicos de metales pesados, como es el caso de los controles por contaminación de plomo[5].

2-Fundamento del estudio

Las células que forman el folículo del pelo son capaces de fijar algunos elementos, entre ellos se encuentran algunos que pueden llegar a ser tóxicos en el cuerpo humano. Estas células, durante su desarrollo y crecimiento, tienen un metabolismo interno que capta dichas sustancias a partir del torrente sanguíneo con el cual están en contacto, siendo además uno de los tejidos metabólicamente más activos del cuerpo. Este tejido se ve afectado por la sangre, el sudor, el medio ambiente, la genética y el estado hormonal. A medida que el pelo crece, con una velocidad aproximada de 1-1,25 cm mensual, estas células se endurecen y terminan saliendo al exterior formando lo que conocemos como pelo. En este proceso acaban encerrando los productos que han ido acumulando durante los procesos metabólicos a los que se han visto expuestos. De este modo una longitud de 3 cm de pelo nos dará la información de unos tres meses aproximadamente, mientras que un análisis de orina o sangre nos la dará de un periodo de tiempo mucho más corto desde su recolección (horas, o como mucho, días). El análisis del pelo nos servirá de indicador de lo que sucede a nivel intracelular, mientras que el análisis de sangre de lo que nos proporciona información es de lo existente a nivel

extracelular. Por estos motivos enunciábamos que el pelo va a proporcionar información sobre lo que se acumula en el organismo, siendo un testigo temporal de dichas acumulaciones.

3- Metodología

El proceso experimental, que se inicia con la toma de muestras y concluye con la muestra lista para proceder a medir su contenido en polonio en los sistemas espectrométricos alfa, se puede ordenar en los siguientes pasos:

- recogida y preservación de la muestra.
- pretratamiento, consistente en poner en disolución los elementos que componen la muestra.
- separación, en la que se aíslan los elementos de interés.
- preparación de fuentes de medida.

Con el fin de ver si, en el caso del polonio, el pelo es una matriz fiable para lograr el objetivo buscado, hemos llevado a cabo de forma paralela la toma de muestras de orina tomadas a primera hora de la mañana, del mismo individuo.

Dentro del conjunto de muestras de pelo, hay que distinguir entre dos tipos. Pelos del cuero cabelludo y pelos de la barba. La obtención de los dos tipos de muestras se ha llevado a cabo de forma diferente. En el caso del cabello, se tomaba una muestra cuya longitud se aproximaba al centímetro no llegando al ras del cuero cabelludo, sino que se quedaba una longitud de aproximadamente medio centímetro hasta llegar a él. En las muestras de barba la longitud obtenida era de aproximadamente medio centímetro, y se llevaba a cabo la rasuración de la zona, por lo cual sí se obtenía todo el pelo que estaba expuesto en superficie. Tras la obtención de la muestra, ésta se guardaba en una bolsa de cierre hermético hasta su análisis.

Para la medida de concentraciones de actividad de ^{210}Po mediante la técnica de espectrometría alfa, es necesario la aplicación de un proceso radioquímico. Para poder extraer y aislar el ^{210}Po , previamente debemos acondicionar la muestra. Comenzamos para ello tomando una cantidad adecuada de muestra y trazándola para determinar el rendimiento químico. Tras esa etapa, iniciamos un proceso de digestión para poner en disolución los radionucleidos existentes en la matriz y destruir la materia orgánica.

En nuestro laboratorio disponemos de un sistema digestor Anton Paar. En concreto, un horno microondas modelo Multiwave 3000, equipado con un rotor de 8 vasos XF100. El protocolo de actuación se detalla en la Tabla 1.

FASE	DESCRIPCIÓN
Adicción de reactivos	Además de la muestra a analizar, se añaden los siguientes reactivos en cada vaso: 6 mL HNO ₃ 1 mL H ₂ O ₂ 1 mL HCl
Inicio de la digestión	Se cierran herméticamente las celdas y se programa el microondas a una potencia de 800W durante 20 minutos con una rampa de 10 minutos.
Fin de la digestión	Una vez finalizado el proceso se dejan enfriar los vasos y el contenido se vierte en un vaso de cristal que se deja evaporar hasta llegar a los 10 mL. Una vez llegada a esa cantidad se completa hasta llegar a los 50 mL con agua destilada.

Tabla 1: Procedimiento de digestión con horno microondas para muestras de pelo

Una vez terminada la digestión, se lleva a cabo el proceso de coprecipitación de actinidos, al que le seguirá el aislamiento secuencial mediante TBP del radionucleido de interés [6]. Este método de aislamiento se fundamenta en la propiedad que tienen algunas de las especies presentes originalmente en una disolución acuosa de fijarse a disolventes orgánicos. Esta transferencia (extracción) es favorecida por la mezcla de ambos líquidos, dado que la fase acuosa y la orgánica son inmiscibles. Dicha mezcla debe producirse por agitación.

Una vez extraído el polonio se llevará a cabo la preparación de las fuentes de medida mediante autodeposición en planchetas de cobre[7]. Para ello la muestra debe estar acondicionada en medio de 50 mL de HCl 1,5M, en agitación a una temperatura entre 70-80 °C, y se mantiene así durante 4 horas. Pasado ese tiempo se extrae y lava con agua la plancheta, dejándose secar posteriormente a temperatura ambiente. Con esto habremos conseguido la obtención de la fuente de medida de Po para espectrometría alfa.

En cuanto a las muestras de orina, ésta en primer lugar se traza y se pone a evaporar a 80°C. Tras aproximadamente 24 horas y alcanzar un volumen de 50 mL se le añade 100mL de HNO₃ al 65%. De nuevo se deja evaporar a 80°C hasta que la solución alcanza un volumen de 50mL. Tras esto se vuelve a añadir 100mL de HNO₃ al 65%, 10mL de H₂O₂ y finalmente se le añade 50mL de HCl. Esta disolución se deja evaporando a una temperatura no superior de 80°C hasta los 50mL tras lo cual se añadirán otros 100mL de HCl. Tras esta última adición se deja la solución resultante evaporando hasta sequedad, para añadir finalmente 50mL de HCl

dejando ya la muestra a secar por última vez. Es así como la muestra queda acondicionada y lista para realizar el proceso de autodeposición.

El sistema espectrométrico empleado es un Alpha-Analyst de Camberra equipado con detectores de silicio de implantación iónica (PIPS). Este sistema posee un total de 8 cámaras independientes de las cuales 4 se emplean exclusivamente a la medida de muestras de Uranio, dos para muestras de Polonio y las otras dos restantes para medidas de Torio. Las fuentes de medida se colocarán a una distancia de la ventana del detector de unos 1,2 cm. El software empleado para el análisis de los espectros es el Genie 2000.

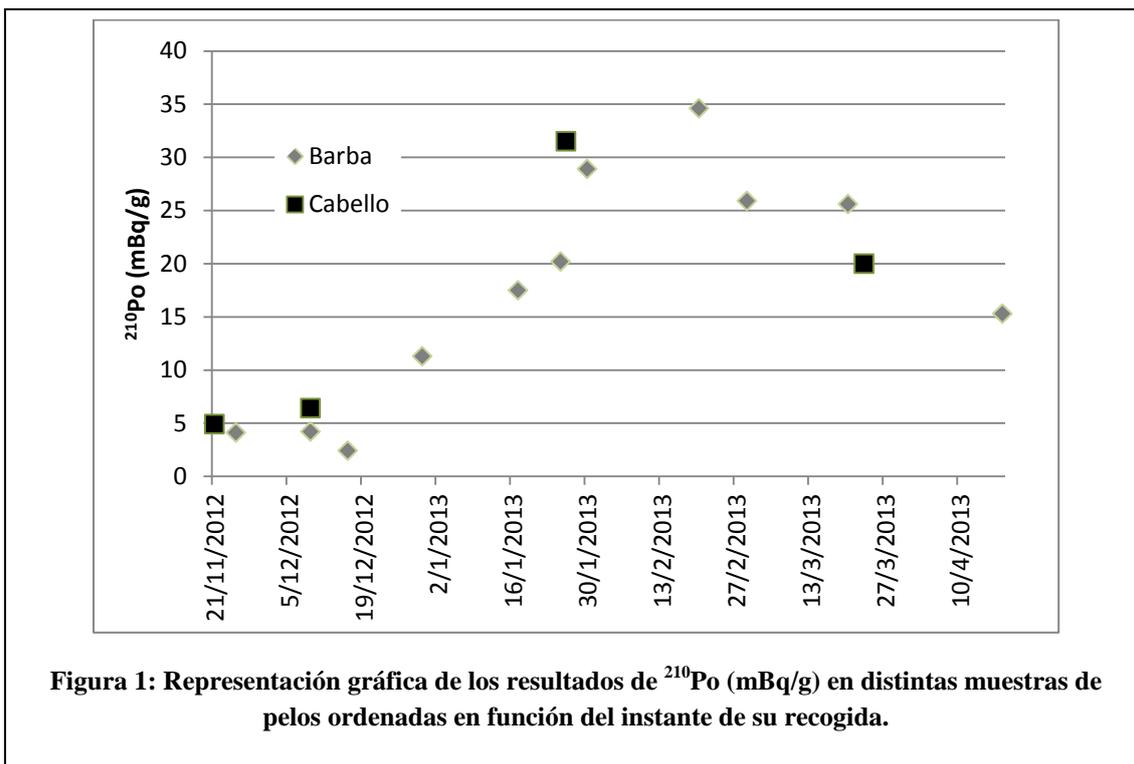
4-Resultados y conclusiones

En la Tabla 2 se presentan los resultados hallados en las muestras de pelo analizadas que suman un total de 16, correspondiendo 4 a muestras de cabello y 12 a muestras de pelo de barba.

Muestra Cabello	Fecha	Cantidad Analizada (g)	²¹⁰ Po (mBq/g)	Muestra Barba	Fecha	Cantidad Analizada (g)	²¹⁰ Po (mBq/g)
MPJ1	21/11/12	3,01	4,9±0,3	MBJ1	25/11/12	0,43	4,1±0,5
MPJ2	09/12/12	2,62	6,4±0,4	MBJ2	09/12/12	0,41	4,2±0,5
MPJ3	26/01/13	2,01	31,5±1,2	MBJ3	16/12/12	0,27	2,4±0,4
MPJ4	23/03/13	2,97	20,0±1,1	MBJ4	30/12/12	0,46	11,3±0,7
				MBJ5	17/01/13	0,43	17,5±1,5
				MBJ6	25/01/13	0,49	20,2±1,5
				MBJ7	30/01/13	0,52	28,9±1,8
				MBJ8	20/02/13	0,24	34,6±3,3
				MBJ9	01/03/13	0,43	25,9±2,5
				MBJ10	20/03/13	0,38	25,6±2,1
				MBJ11	02/04/13	0,37	16,3±1,6
				MBJ12	18/04/13	0,41	15,3±1,5

Tabla 2: Resultados de ²¹⁰Po(mBq/g) en distintas muestras de pelo

A continuación se representan gráficamente estos resultados, para poder observar la evolución temporal de los mismos y tratar de analizarlos.



En la Figura 1. podemos observar la distribución de los resultados obtenidos. Se conoce que las tasas de crecimiento del cabello y la barba suelen ser similares, aunque en este último tipo de pelo puede variar en función de la edad y del grosor del pelo. Para la muestra de pelos de la barba, al tener un mayor número de muestras, observamos claramente que se produce un incremento de las concentraciones de actividad alcanzando su máximo en el mes de febrero. A partir de dicha muestra, las concentraciones obtenidas con posterioridad presentan menores concentraciones de actividad de ^{210}Po . En el caso de muestras de cabello se observa, en los cuatro casos, que las concentraciones de actividad de ^{210}Po son similares y coherentes a las encontradas en pelo de barba colectadas en la misma fecha. También se observa, por tanto, un aumento inicial de la concentración de actividad, hacia el mes de febrero, y una disminución de concentración de actividad en el mes de marzo.

Para poder entender la evolución temporal de las concentraciones de ^{210}Po observadas, es necesario tener una información al menos somera de los hábitos alimenticios del voluntario donante, así como de los resultados obtenidos en sus análisis de orina. Dicho voluntario, comenzó a donar muestras de orina en el mes de Noviembre, mes en el que llevó a cabo una dieta fundamentalmente rica en hidratos de carbono y en alimentos con bajos contenidos en ^{210}Po , para posteriormente, y prácticamente desde principios de Diciembre, cambiar radicalmente su dieta e ingerir alimentos con altas concentraciones de ^{210}Po ,

fundamentalmente productos marinos. Ese cambio de dieta, se reflejó de forma inmediata en las concentraciones de ^{210}Po en las muestras de orina, tal y como se refleja en la Figura 2, con un incremento de sus concentraciones de actividad. Un análisis más detallado de los resultados de orina se encuentran en (da alguna referencia de los resultados de orina).

Si comparamos la evolución de las concentraciones de ^{210}Po en orina (que prácticamente coincide en el tiempo con la variación de concentraciones en la ingesta) mostrada en la Figura 2 y la evolución de las concentraciones del mismo radionucleido en pelo (cabello y barba) del voluntario, mostrada en la Figura 3, en función del día en que se recogieron, observamos que mientras el incremento de ^{210}Po en orina por el cambio de dieta comienza el 28-11-2012, ese primer incremento en las muestras de pelo lo observamos el 17-01-2013, es decir siete semanas después. Y si repetimos el ejercicio de comparación con los valores más altos en orina y en pelo, tendríamos que al valor más alto en orina es observado el 19-12-2012 y el valor más alto en pelo el 20-02-2013, es decir, nueve semanas después. Tendríamos en definitiva un retraso entre siete y nueve semanas en la correspondencia entre los resultados en orina y en pelo, lo que viene a indicar que, el ^{210}Po observado en las muestras de pelo se encontraban entre siete y nueve semanas antes en las células del folículo piloso de esos pelos. Ello es coherente, pues aunque el tiempo que pasa desde su génesis hasta que esas células ya quedaban expuestas a la superficie es de un mes, las características de las muestras recogidas (tiempo del pelo en superficie) hacen que el periodo de correspondencia se pueda retrasar al intervalo siete- nueve semanas.

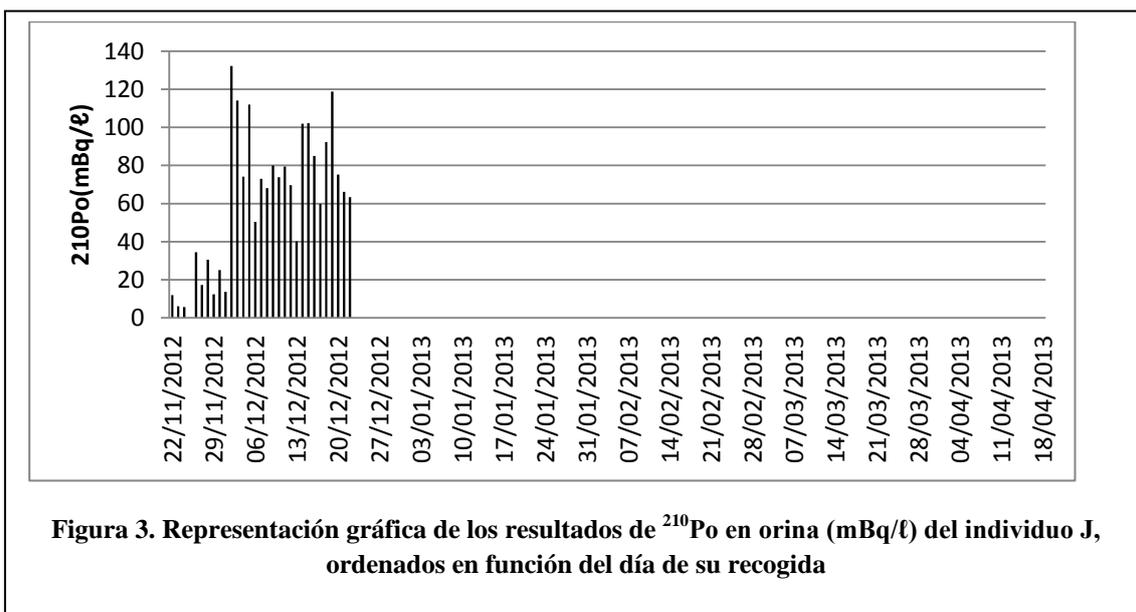


Figura 3. Representación gráfica de los resultados de ^{210}Po en orina (mBq/l) del individuo J, ordenados en función del día de su recogida

Efectivamente, debemos recordar, que la muestra de pelo que se tomaba era de una longitud de un centímetro. Pero esta muestra no se tomaba desde la punta hasta la raíz, ya que en la superficie dejábamos sin coger 1 centímetro desde la superficie del cuero cabelludo, prácticamente lo crecido durante un mes.

Podemos concluir a la vista de los resultados obtenidos que, el análisis de muestras de pelo da una información, retrasada en el tiempo pero integrada de la ingesta de ^{210}Po por el individuo. No obstante, estos resultados necesitan ser corroborados con experimentos adicionales.

El uso de la orina o del pelo para poder monitorizar a un grupo crítico de la población después de un hipotético acto terrorista que implique la posible toma de ^{210}Po de forma inadvertida por ingestión o inhalación exigiría en la práctica la elección de un valor umbral de referencia que permita discriminar entre el ^{210}Po de origen natural existente en la orina bajo estudio y la posible contribución antropogénica de ^{210}Po . La alta variabilidad observada por nosotros en las concentraciones de ^{210}Po natural en estas muestras, hace que no sea ni mucho menos trivial el fijar ese valor umbral, siendo por otra parte obvio que su valor no debe ser fijado con base en la elección realizada en otros países porque sus hábitos alimenticios y modo de vida pueden ser muy diferentes. Un estudio más detallado con un elevado número de donantes es pues necesario, para la consecución del fin propuesto.

5-Bibliografía

- [1]Henricsson C.F., Ranebo Y., Hansson M., Rääf C.L., Holm E. A biokinetic study of ^{209}Po in man. Science of the Total Environment. 2012; 437: 384-389
- [2]Hill CR. Polonium-210 in man. Nature Publishing Group. 1965; 208:423-428
- [3]Flynn W.W. The determination of low levels of polonium-210 in environmental samples. Analytical Chemistry. 1968; Acta 43: 221-227
- [4]Harkey M.R., Henderson G.L. Hair analysis for drugs of abuse. Advanced in analytical toxicology. 1989;2 : 289-329
- [5]Barbosa F., Tanus-Santos J.E, Gerlach R.F and Parsons P.J. A Critical Review of Biomarkers Used for Monitoring Human Exposure to Lead: Advantages, Limitations, and Future Needs. Environmental Health

[6]Mantero J., Lehritane M., Hurtado S. and García-Tenorio R. radioanalytical determination of actinides in refractory matrices by alkali fusión. Journal os Radioanalytical and Nuclear Chemistry 2010; 286: 557-563

[7]Aslani M.A.A, Akyil S., Aytas S., Gurboga G. and Eral M. Activity concentration of ^{210}Pb (^{210}Po) in soils taken from cultivated lands. Radiation Measurements. 2005; 39: 129-135

Determinación de radionúclidos en plantas de tratamiento de agua potable

Elena Fonollosa García ⁽¹⁾

(1) Unitat de Radioquímica ambiental i sanitària (URAIS) / Universitat Rovira i Virgili (URV)

1. Introducción

El polonio-210 es un producto de la serie de desintegración del U-238 y tiene una vida media de 1,38 días. Es considerado uno de los radionúclidos de origen natural más tóxico, por su capacidad de penetrar en los seres humanos a través de la ingestión y/o inhalación [1, 2]. Además, en el medio marino, este radionúclido se acumula en los organismos y se transfiere a las personas a través de la ingestión de alimentos [1, 3-6].

Los métodos descritos en la bibliografía para la determinación de polonio-210 involucran diferentes pasos, siendo necesaria una etapa de separación antes de la medida de su actividad por espectrometría alfa. Dependiendo del tipo de matriz, la preparación consiste de diferentes etapas. En las muestras de agua, el método más utilizado es la coprecipitación con una sal de Fe^{3+} [7, 8]. Mientras que, en el caso de muestras sólidas (de origen mineral o biota), la preparación de las muestras comprende tanto procesos físicos (secado y tamizado) como químicos (digestión). En particular, la digestión por microondas suele ser la opción preferida ya que permite el uso de un recipiente cerrado, por lo que las posibles pérdidas son mínimas y el tiempo de análisis y los riesgos de contaminación disminuyen considerablemente [9-12].

Algunas actividades industriales como las plantas de tratamiento de aguas (ETAP), se pueden clasificar dentro del grupo de industrias NORM (*Naturally Occurring Radioactive Material*) debido a que a través de los procesos que se siguen en estas plantas se concentran distintos radionúclidos naturales que están presentes en el agua de entrada en los lodos generados. Es importante destacar que la cantidad de estos radionúclidos se ve afectada por la calidad de agua de entrada, ya que la concentración y el tipo de radionúclidos presentes depende de la geología de la zona donde circula esta agua o también de la presencia de actividades industriales en el curso del río.

El objetivo de este estudio es determinar la actividad de polonio-210 en muestras de lodos de una planta de tratamiento de agua situada en la zona sur de Cataluña, concretamente en L'Ampolla (Tarragona) y tratar de determinar si el posible contenido de Po-210 tiene alguna relación con las actividades industriales situadas aguas arriba de la planta de tratamiento de agua, concretamente la empresa Erkimia, que se halla en Flix (Tarragona) y que durante muchos años se dedicó a la producción de fosfato dicálcico (DCP). Esta planta de Flix en los

años 80 realizó vertidos de residuos al Río Ebro sin ningún tipo de control ni tratamiento previo. Por esta razón en la actualidad se está realizando una descontaminación de toda esta zona que a consecuencia de los vertidos que se llevaron a cabo está altamente afectada. En este trabajo también se incluye el análisis de muestras de lodos pertenecientes a estos vertidos producidos por la industria de DCP con el objetivo de poder demostrar los elevados niveles de contaminación radiactiva de estos lodos, hecho que ya quedó plasmado en anteriores trabajos del grupo de investigación [13, 14].

2. Métodos

2.1 Método para muestras líquidas

Se vierten 4 L de agua en un vaso de precipitados. A continuación, se añade 0,5 ml de polonio-209 (23,46 Bq/L) como trazador, y 10 ml de HCl 37% (pH 1-2) para evitar pérdidas a través de adsorción superficial y garantizar el equilibrio entre polonio-210 y polonio-209.

El método más utilizado es la co-precipitación del polonio en forma de hidróxidos con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [7, 8, 15]. Para ello se añaden 80 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y unas gotas de NH_4OH (pH=8). Se deja la solución toda la noche en la nevera para que los hidróxidos de polonio formados se depositen, para posteriormente decantar los sobrenadantes y centrifugar los precipitados. El precipitado obtenido se disuelve con 2 ml de HCl 37%. Se evapora a sequedad y se añaden tres veces 2 ml de HCl 37% evaporándose cada vez. Finalmente, la solución evaporada se disuelve con 80 ml de HCl (2 M). Antes de la autodeposición se añaden ~0,1g de ácido ascórbico con el fin de reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} . Se prepara un soporte con una plancheta de plata y se sumerge en la solución a una temperatura de 85°C durante 3 horas con una agitación continua de 600 rpm. Previamente al contaje la plancheta se lava con agua destilada y acetona. Los isótopos de polonio que se han depositado se miden en un espectrómetro alfa con un detector PIPS (*passivated implanted planar silicon*) durante 200000 segundos.

2.2 Método para muestras sólidas

A 200 mg de muestra seca, se añaden 0,5 ml de polonio-209 (23,46 Bq/L) para evaluar el rendimiento radioquímico, en un vaso de teflón. La digestión ácida de la muestra se realiza mediante microondas, para lo que se utilizan 15 ml de HNO_3 . Para evitar las pérdidas de polonio después de la digestión, el vaso se coloca inmediatamente en la nevera durante 24 horas para disminuir la temperatura y la presión. Posteriormente se filtra y se transfiere a un vaso de precipitados para evaporar a sequedad en una placa a 100 °C. A partir de aquí, se continúa con el mismo procedimiento de auto-deposición descrito en el apartado anterior.

3. Resultados y discusión

3.1 Condiciones de autodeposición

Para poder asegurar unos buenos resultados, es necesario conseguir una correcta autodeposición del polonio-210.

Los métodos para muestras líquidas y sólidas establecidos en la bibliografía presentan variaciones por lo que se consideró adecuado optimizar algunas de las variables para este trabajo, como las condiciones de autodeposición y la digestión ácida entre otros.

Los parámetros comúnmente modificados son la concentración de la solución de HCl, la temperatura y el tiempo [7, 9, 15, 16]. Los intervalos de valores de cada parámetro para llevar a cabo este estudio fueron seleccionados de acuerdo con las condiciones que se utilizan comúnmente en la bibliografía. Así que realizamos nuestro estudio a diferentes temperaturas (70, 85 y 95°C) y con diferentes tiempos (3 y 5 horas).

Los mejores resultados obtenidos fueron con la temperatura de 85 °C y tiempo de 3 horas con un $55 \pm 5\%$ de recuperación de ^{209}Po . La recuperación no varió significativamente entre 3 y 5 horas, se apreció un pequeño incremento con el tiempo, pero 3 horas son suficientes para una autodeposición satisfactoria. Esta optimización se realizó con una concentración de HCl 2 M; por último, con las condiciones de autodeposición óptimas encontradas se probaron concentraciones inferiores de HCl, pero los resultados no mejoraron.

3.2 Aplicación del método a la planta de tratamiento de agua

La plantas de tratamiento de agua con sus procesos concentran una parte los isotopos naturales del agua de entrada, en los lodos generados [17, 18].

Así que para evaluar la calidad del agua de entrada a la ETAP, se ha creído conveniente coger muestras de una industria de la zona, la planta de fosfato dicalcio, así como también las aguas de entrada y salida de la planta. Finalmente, se cogen muestras de lodos de la ETAP de la zona establecida de almacenamiento.

En primer lugar, seleccionamos los ácidos utilizados en la digestión ácida de acuerdo con los ácidos que son más utilizados en la bibliografía: HNO_3 , HNO_3 : HCl (3: 1) o HNO_3 : H_2O_2 (3: 1) [9, 10, 19]. Para comparar los resultados obtenidos en cada caso, se utilizó la recuperación del trazador (^{209}Po). La optimización se realizó con un suelo con un contenido muy bajo de polonio-210 y lodos de la ETAP. La recuperación más alta se obtuvo cuando se utilizó HNO_3 con un 50 y 44% de recuperación para el suelo y los lodos, respectivamente.

Para validar el método optimizado, se utilizó una muestra de un ejercicio de intercomparación organizado por la IAEA en el año 2012 (matriz de lodos), que contenía 554 ± 19 Bq/Kg de

polonio-210. El valor obtenido fue 518 ± 33 Bq/Kg por lo que los resultados fueron satisfactorios (el valor de Z-score obtenido fue de -0,66).

Tal como se ha comentado anteriormente, la presencia de estos radionúclidos naturales puede tener su origen en la geología o en las actividades industriales a lo largo del río Ebro. En estudios previos realizados en nuestro laboratorio se determinaron diferentes radioisótopos en muestras de lodos generados por la industria DCP obteniéndose altas concentraciones para algunos radionúclidos de origen natural como el U-238 y sus descendientes [14]. Antes de analizar las muestras de la ETAP, se creyó oportuno analizar muestras de la DCP ya que tal como hemos dicho, anteriormente se habían observado actividades elevadas en otros isótopos de la misma cadena del polonio-210. Los valores resultantes se muestran en la Tabla 1 junto con los correspondientes valores de incertidumbre. La concentración máxima de ^{210}Po se encontró en el punto a un metro de profundidad (1833 ± 107 Bq/Kg).

Después de analizar las muestras de esta zona industrial del curso del río, se analizaron también muestras de agua de entrada y salida de la ETAP con el fin de comprobar la presencia de polonio-210 y evaluar su actividad antes y después de los procesos del ETAP. Estas muestras se analizaron con el procedimiento descrito anteriormente (2.1 Método para muestras líquidas). Las actividades obtenidas de polonio-210 en el agua de entrada oscilaron entre 0,2 y 1,28 mBq/L. Sin embargo, las actividades encontradas en el agua de salida fueron por debajo de la actividad mínima detectable (AMD), que es de 0,1 mBq/L. Con estos valores se puede pensar que los procesos de la planta de tratamiento de agua implican la eliminación de los isótopos del agua de entrada, concentrándolos en los lodos producidos. Para comprobar esta teoría, se determinaron diferentes muestras de la ETAP que recogimos entre noviembre 2013 y febrero 2014, y las concentraciones máximas de ^{210}Po que se encontraron fueron en el mes de diciembre de 2013 (42 ± 4 Bq/Kg), sin embargo este valor no es significativamente diferente al de los otros meses (Tabla 1).

					Espectrometría alfa	
Muestra					% Recuperación	^{210}Po (Bq/Kg)
ETAP (Ampolla)	Nov '13				54 ± 2	39 ± 3
	Dec'13				49 ± 7	42 ± 4
	En'14				36 ± 1	36 ± 3
	Feb'14				36 ± 3	31 ± 1
D	C	P	A	1	58 ± 2	1833 ± 107

		3	46 ± 5	178 ± 12
		7	49 ± 2	30 ± 2
	B	1	55 ± 1	634 ± 19
		3	29 ± 8	151 ± 11
		7	41 ± 4	19 ± 2

Tabla 1. Concentraciones encontradas de ^{210}Po en diferentes muestras de lodos, con sus incertidumbres asociadas ($K=2$).

Teniendo en cuenta la correlación que hay entre la cantidad de agua de entrada y los lodos que se producen (1m^3 de agua, produce 15g de lodos), podemos hacer una estimación de la actividad de polonio que tendrá el agua a partir de la concentración obtenida en los lodos. Por tanto, con el valor medio de actividad de polonio-210 en los lodos, 37 Bq/Kg, obtenemos que la actividad en el agua será de 0,56 mBq/L. Este valor estimado, está dentro del intervalo que hemos encontrado, por lo tanto esta estimación es satisfactoria.

4. Conclusiones

Hemos llevado a cabo satisfactoriamente la optimización de los diferentes parámetros relacionados con la eficacia de autodeposición del ^{210}Po en planchetas de plata, obteniendo como mejores condiciones 85°C y 3h con HCl 2M.

Tal como se ha planteado en los objetivos, se ha determinado la actividad de ^{210}Po en muestras de lodos provenientes de una planta DCP, de una ETAP y también analizado la calidad del agua de entrada de la planta de tratamiento de agua.

Las actividades de ^{210}Po en las muestras de lodos de la DCP oscilaron entre 19 y 1833 Bq/Kg. En las aguas de entrada de la ETAP, las actividades de polonio-210 fueron bajas (entre 0,2 a 1,28 mBq/L) y en la de salida las actividades estuvieron por debajo de 0.1 mBq/L. En cambio, en los lodos de la ETAP, las actividades de polonio encontradas oscilaron entre 31 y 42 Bq/Kg. Finalmente, al considerar el volumen de agua tratada por la ETAP, se pudieron correlacionar las actividades de polonio-210 en el agua de entrada a la planta de tratamiento de agua potable con las de los lodos producidos por la misma.

5. Referencias

- [1] Aközcan S. Levels of ^{210}Po and ^{210}Pb in mussel and sediments in Candarli Gulf and the related dose assessment to the coastal population. *Mar Pollut Bull.* 2013;73:11-5.
- [2] Lin Z, Wu Z. Analysis of polonium-210 in food products and bioassay samples by isotope-dilution alpha spectrometry. *Appl Radiat Isot.* 2009;67:907-12.
- [3] Carvalho FP. Polonium (Po-210) and lead (Pb-210) in marine organisms and their transfer in marine food chains. *J Environ Radioact.* 2011 May;102(5):462-72.
- [4] Kristan U, Planinsek P, Benedik L, Falnoga I, Stibilj V. Polonium-210 and selenium in tissues and tissue extracts of the mussel *Mytilus galloprovincialis* (Gulf of Trieste). *Chemosphere.* 2015;119:231-41.
- [5] Kilic O, Belivermis M, Cotuk Y, Topcuoglu S. Radioactivity concentrations in mussel (*Mytilus galloprovincialis*) of Turkish Sea coast and contribution of Po-210 to the radiation dose. *Mar Pollut Bull.* 2014 Mar;80(1-2):325-9.
- [6] Rozmaric M, Rogic M, Benedik L, Strok M, Barisic D, Ivsic AG. Po-210 and Pb-210 activity concentrations in *Mytilus galloprovincialis* from Croatian Adriatic coast with the related dose assessment to the coastal population. *Chemosphere.* 2012 Jun;87(11):1295-300.
- [7] Benedik L, Vasile M, Spasova Y, Wätjen U. Sequential determination of ^{210}Po and uranium radioisotopes in drinking water by alpha-particle spectrometry. *Appl Radiat Isot.* 2009;67:770-5.
- [8] Lee MH, Lee CH, Song K, Kim CK, Martin P. Determination of polonium nuclides in a water sample with solvent extraction method. *Bull Korean Chem Soc.* 2010;31(9):2488-92.
- [9] Henricsson F, Ranebo Y, Holm E, Ross P. Aspects on the analysis of ^{210}Po . *J Environ Radioactiv.* 2011;102:415-9.
- [10] Planisek P, Benedik L, Smodis B. Comparison of various dissolution techniques for determination of Po-210 in biological samples. *Appl Radiat Isot.* 2013;81:53-6.
- [11] Matthews KM, Kim C, Martin P. Determination of ^{210}Po in environmental materials: A review of analytical methodology. *Appl Radiat Isot.* 2007;65:267-79.
- [12] Sánchez-Cabeza JA, Masqué P, Ani-Ragolta I. ^{210}Pb and ^{210}Po analysis in sediments and soils by microwave acid digestion. *J Radioanal Nucl Chem.* 1997;227:19-22.
- [13] Mola M, Palomo M, Penalver A, Aguilar C, Borrull F. Distribution of naturally occurring radioactive materials in sediments from the Ebro river reservoir in Flix (Southern Catalonia, Spain). *J Hazard Mater.* 2011 Dec;198:57-64.

- [14] Mola M, Palomo M, Penalver A, Borrull F, Aguilar C. Comparative study of different analytical methods for the determination of U-238, U-234, U-235, Th-230 and Th-232 in NORM samples (Southern Catalonia). *J Environ Radioact*. 2013 Jan;115:207-13.
- [15] Diaz-Frances I, Mantero J, Manjon G, Diaz J, García-Tenorio R. ^{210}Po and ^{238}U isotope concentrations in commercial bottled mineral water samples in Spain and their dose contribution. *Radiat Prot Dosim*. 2013 Sep;156(3):336-42.
- [16] Idoeta R, Herranz M, Legarda F. The disequilibrium between Po-210 and Pb-210 in raw and drinking waters. *Appl Radiat Isot*. 2011 Jan;69(1):196-200.
- [17] Palomo M, Peñalver A, Aguilar C, Borrull F. Radioactive evaluation of Ebro River water and sludge treated in a potable water treatment plant located in the south of Catalonia (Spain). *Appl Radiat Isot*. 2010;68:474-80.
- [18] Palomo M, Peñalver A, Aguilar C, Borrull F. Presence of Naturally Occurring Radioactive Materials in sludge samples from several Spanish water treatment plants. *J Hazard Mater*. 2010;181:716-21.
- [19] Casacuberta N, Traversa FL, Masqué P, Garcia-Orellana J, Anguita M, Gasa J, et al. Distribution and biokinetic analysis of ^{210}Pb and ^{210}Po in poultry due to ingestion of dicalcium phosphate. *Sci Total Environ*. 2010;408:4695-701.

José Antonio Galván Moreno⁽¹⁾(Supervisor: Guillermo Manjón Collado⁽¹⁾)

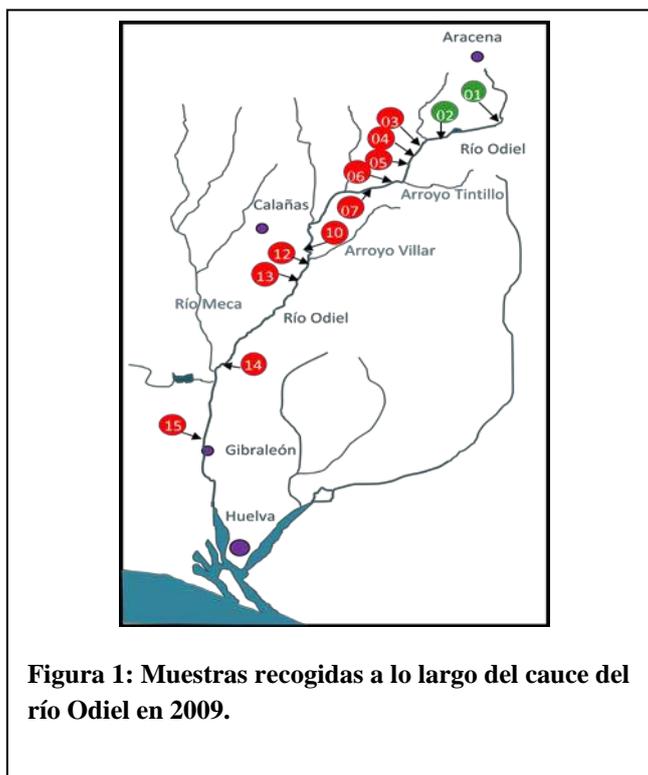
(1)Grupo Física Nuclear Aplicada, Universidad de Sevilla

URL: <http://grupo.us.es/gfnapli/>

Radiactividad natural en lagunas formadas en antiguas minas de la Franja Pirítica Onubense y en corrientes de agua afectadas por drenajes ácidos mineros

1-Introducción

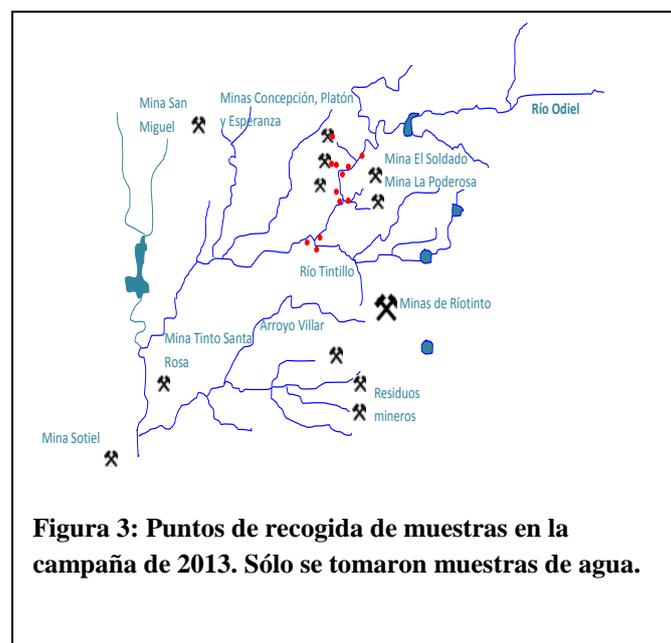
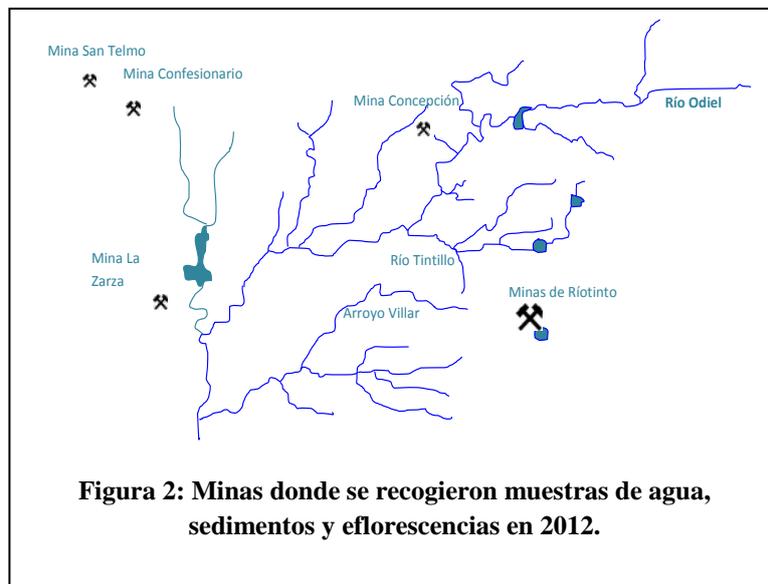
Desde la época del Imperio Romano hasta el primer tercio del siglo XX se han desarrollado, actividades mineras en la Franja Pirítica Onubense. Estas actividades mineras han sido muy importantes entre finales del siglo XIX y principios del siglo XX aunque, en la actualidad, siguen abiertas algunas explotaciones y se está valorando volver a abrir antiguas minas que, dado el mercado de metales, pueden volver a ser económicamente rentables. Algunos de los procesos asociados a la extracción y lavado de mineral dan lugar a drenajes ácidos mineros que afectan al medio ambiente que rodea las instalaciones mineras. Estos drenajes mineros arrastran radionucleidos naturales que marcan su posible impacto ambiental.



Por otra parte, las instalaciones mineras abandonadas han formado, por la acción de la lluvia o por filtraciones de aguas subterráneas, lagunas ácidas que facilitan la puesta en disolución de radionucleidos naturales. En este trabajo presentamos los primeros resultados que hemos obtenido de las concentraciones de actividad de los isótopos naturales del uranio (^{238}U y ^{234}U) en lagunas ácidas mineras y en corrientes de agua superficiales afectadas por drenajes ácidos mineros (aunque el marco general del proyecto supone la obtención de las concentraciones de actividad de otros radionucleidos pertenecientes a las series del uranio y del torio). Para ello hemos seleccionado varios tipos de muestras: agua, sedimentos y eflorescencias, para conocer la distribución de los radionucleidos en diferentes compartimentos ambientales.

2-Recogida de Muestras

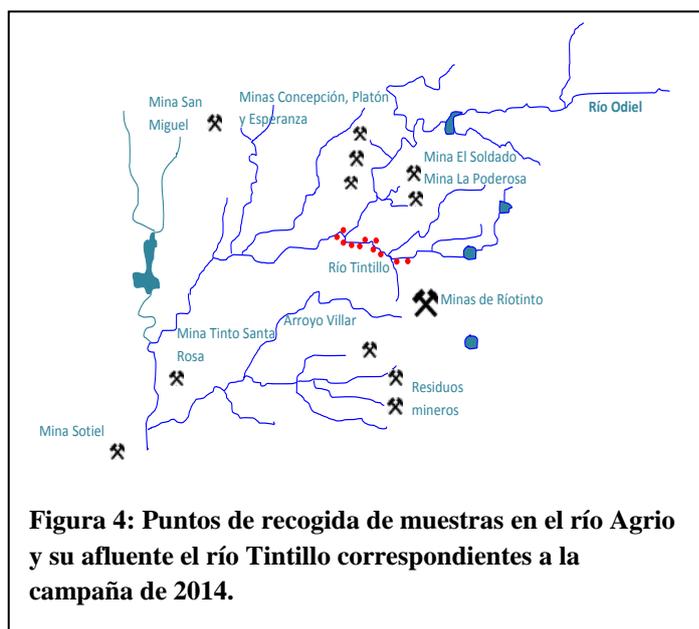
Aunque este trabajo se encuentra todavía en sus etapas iniciales, en la actualidad ya se han realizado cuatro campañas de recogida de muestras.



La primera campaña se realizó en 2009 y consistió en tomar muestras de agua y sedimentos a lo largo del cauce del río Odiel, el río más importante de la zona, y alguno de sus afluentes. Los resultados obtenidos ayudaron a profundizar en nuestros conocimientos sobre el río Odiel y sus afluentes. En la Figura 1 se han representado los puntos de recogida en el río Odiel. Se distingue, en verde, la zona natural no contaminada y, en rojo, la zona contaminada una vez que el río Odiel se adentra en la franja pirítica.

Una vez realizado las medidas de isótopos naturales en dichas muestras, lo que supuso un amplio intervalo de tiempo, el 18 de septiembre de 2012 se procedió a tomar muestras en las lagunas formadas en algunas de las cortas mineras abandonadas. En particular se tomaron muestras en las cortas Concepción, Confesionario, San Telmo y la Zarza. En la Figura 2 se representan estas minas abandonadas.

El siguiente paso consistió en el muestreo de aguas superficiales del río Odiel y varios drenajes ácidos mineros (AMD). Esta recogida de muestras se realizó el 3 de mayo de 2013. Aparte de las muestras colectadas en el río Odiel y en varios AMD, se procedió a muestrear los aportes del arroyo palomino y del río Agrio. Los puntos de muestreo se presentan en la Figura 3. Teniendo en cuenta que el afluente más caudaloso de la zona es el río Agrio, cuyas aguas vienen directamente de las minas de Río Tinto, se realizó un último muestreo a lo largo de dicho río y de su afluente el río Tintillo. Este muestreo tuvo lugar el 15 de mayo de 2014. Los puntos de muestreo de esta campaña se presentan en la Figura 4.



3-Procedimiento Radioquímico:

El procedimiento radioquímico general (Mantero, 2013), para la determinación de los isótopos de uranio en las muestras analizadas se divide en tres partes: pre tratamiento (para muestras sólidas), separación de uranio y obtención de la fuente radiactiva que se va a usar para la

medida de actividad de los isótopos de uranio. Las muestras sólidas son sedimentos y eflorescencias. Las muestras líquidas, que no requieren pre tratamiento son agua de cortas mineras y de corrientes superficiales.

En el caso de muestras sólidas (sedimentos y eflorescencias), el pre tratamiento consiste en su secado, molienda, calcinación y ataque ácido (para poner el uranio que contienen en disolución). El ataque ácido se realiza utilizando agua regia. Las muestras de agua se filtran y se adaptan al paso de aislamiento de uranio.

Para la separación del uranio se utiliza una técnica de extracción solvente con tri-n-butilfosfato (TBP). Alternativamente se ha utilizado una resina cromatográfica UTEVA.

Una vez que tenemos el uranio aislado en disolución se procede a adaptar la disolución a un proceso de electrodeposición que permite obtener una fina lámina de uranio sobre la superficie de una plancheta de acero inoxidable (García-Tenorio et al., 1986; Vioque, 2002).

Finalmente, las planchetas se colocan en un equipo de espectrometría alfa, modelo AlphaAnalyst de Canberra y se procede a su medida. El análisis de los espectros obtenidos se realiza con un programa Genie 2000 de Canberra (Genie 2000, 2004).

4-Resultados:

Los resultados de las muestras recogidas en 2009 ya se han publicado y no los presentaremos aquí (Lehritani, 2012; Manjón et al., 2011). Simplemente decir que se obtuvieron los niveles naturales de concentraciones de uranio en la zona no contaminada del río Odiel y que los niveles aumentan conforme el río recibe los aportes de los AMD procedentes de las cortas mineras.

Comenzando pues con el muestreo de 2012, realizado en cuatro cortas, podemos decir que las concentraciones de actividad en agua (Tabla 1) no resultaron ser homogéneas, sino que son diferentes para cada corta. Los valores más altos de concentración de actividad se encontraron en la mina de La Zarza. En todos los casos el cociente de actividad $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ se encuentra alrededor de 2, lo que indica una mayor facilidad del isótopo ^{234}U a ser disuelto en agua. En el caso de la mina Confesionarios el cociente de actividad alcanza un valor superior a 4.

LUGAR	^{238}U (mBq/ℓ)	^{234}U (mBq/ℓ)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
CONCEPCIÓN (2012)	14 ± 3	39 ± 5	2,79 ± 0,7
CONCEPCIÓN (2013)	4,4 ± 0,4	10,7 ± 0,7	2,44 ± 0,28
CONFESIONARIOS	247 ± 18	1106 ± 43	4,48 ± 0,37
SAN TELMO	219 ± 11	500 ± 17	2,28 ± 0,14
LA ZARZA	1094 ± 20	1754 ± 28	1,6 ± 0,04

Tabla1. Concentraciones de actividad de isótopos de uranio y razón de actividad $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en agua recogida en lagunas ácidas mineras.

A continuación estudiamos los sedimentos (Tabla 2) y eflorescencias (Tabla 3) recogidos en las lagunas ácidas. Respecto a los resultados mostrados en las tablas 2 y 3 podemos hacer dos comentarios. Vemos cómo, en primer lugar, en las cortas Confesionarios y La Zarza hay menor concentración de actividad mientras que en las aguas había mayor. Esto nos muestra el equilibrio dinámico existente entre agua-sedimentos-eflorescencias. En segundo lugar, el cociente de actividad $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ coincide en las tres matrices para cada lugar de muestreo.

LUGAR	^{238}U (Bq/kg)	^{234}U (Bq/kg)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
CONCEPCIÓN	5,55 ± 0,77	14,35 ± 1,32	2,59 ± 0,43
CONFESIONARIOS	0,74 ± 0,14	3,42 ± 0,28	4,62 ± 0,95
SAN TELMO	4,95 ± 0,3	10,97 ± 0,47	2,22 ± 0,16
LA ZARZA	5,1 ± 0,56	9,67 ± 0,79	1,9 ± 0,26

Tabla 2. Concentraciones de actividad de isótopos de uranio y razón de actividad $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en sedimentos recogida en lagunas ácidas mineras.

LUGAR	^{238}U (Bq/kg)	^{234}U (Bq/kg)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
CONCEPCIÓN	17,53 ± 1,22	34,58 ± 1,88	1,97 ± 0,17
CONFESIONARIOS	6,08 ± 0,43	28,14 ± 0,1	4,63 ± 0,33
SAN TELMO	14,58 ± 0,15	46,03 ± 0,33	3,16 ± 0,04
LA ZARZA	13,58 ± 0,79	21,53 ± 0,11	1,59 ± 0,09

Tabla 3. Concentraciones de actividad de isótopos de uranio y razón de actividad $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en eflorescencias recogidas en lagunas ácidas mineras.

LUGAR	^{238}U (mBq/ℓ)	^{234}U (mBq/ℓ)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
ODIELANTES DE AMD			
CONCEPCIÓN	3,7 ± 0,7	4,6 ± 0,8	1,24 ± 0,32
ODIELANTES DE AMD LA			
ESPERANZA	4 ± 1	7 ± 1	1,75 ± 0,5
AMD LA ESPERANZA	102 ± 5	218 ± 9	2,14 ± 0,14
AMD Balsa LA ESPERANZA	258 ± 6	324 ± 7	1,26 ± 0,04
ODIEL DESPUÉS DE AMD LA			
ESPERANZA	6 ± 1	9 ± 1	1,5 ± 0,3
ODIEL ANTES DE ARROYO			
PALOMINO	4 ± 1	9 ± 2	2,25 ± 0,75
ARROYO PALOMINO	152 ± 8	240 ± 10	1,58 ± 0,11
ODIEL DESPUÉS DE ARROYO			
PALOMINO	5 ± 1	8,4 ± 0,9	1,68 ± 0,38
ODIELANTES DE RÍO AGRIO	4,1 ± 0,2	7,6 ± 0,3	1,85 ± 0,12
RÍO AGRIO	1117 ± 29	1718 ± 55	1,54 ± 0,06
ODIEL DESPUÉS DE RÍO			
AGRIO	133 ± 10	206 ± 12	1,55 ± 0,15

Tabla 4. Concentraciones de actividad de isótopos de uranio y razón de actividad $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en agua superficial (río Odiel, afluentes y AMD).

En el muestreo correspondiente a 2013 distinguimos entre las muestras recogidas a lo largo del cauce del río Odiel y las muestras recogidas en AMD (entre ellos afluentes como el arroyo Palomino y el río Agrio-Tintillo). Las concentraciones de actividad de ^{238}U en agua del río Odiel (Tabla 4) comienza manteniendo niveles naturales (alrededor de 4 mBq/ℓ) que incrementa hasta 6 mBq/ℓ con la llegada de los primeros AMD (de bajo caudal). Tras cada AMD aumenta ligeramente la concentración de actividad en los diferentes isótopos de uranio. En la Tabla 2 podemos observar también las concentraciones de actividad de isótopos de uranio en agua de los AMD. Conviene destacar la muy alta concentración de actividad en el río Agrio que, junto con su gran caudal, hace aumentar las concentraciones de actividad en el río Odiel a su paso. Es en el río Agrio donde se aprecia una gran contaminación llegando la concentración de actividad de ^{238}U a 1117 mBq/ℓ. De manera consecuente dicha concentración de actividad en el río Odiel se incrementa hasta alcanzar 133 mBq/ℓ.

Como ejercicio de calidad de resultados hemos optado por realizar la medida del contenido de uranio en las muestras de agua recogidas en 2013 por la técnica de espectrometría de masas convencional (ICP-MS) y hemos comparado dicha medida con los resultados obtenidos por nosotros mediante la técnica de espectrometría alfa. Ambos tipos de resultados se muestran en la Figura 5. Se aprecia una correspondencia entre los resultados obtenidos por ICP-MS y los resultados obtenidos por espectrometría alfa. Hay diferencias relativas en el caso de muy bajas concentraciones ($< 1 \mu\text{g}/\ell$) al estar próximo el límite de detección de la técnica de espectrometría de masas.

Hemos aprovechado el uso del espectrómetro de masas para obtener las concentraciones de metales pesados. En la Figura 6 hemos representado los valores de varios metales (Fe, Cu, Zn, Al, Mg) y las concentraciones de uranio y torio. Comprobamos que obtenemos mayor concentración de actividad de uranio en los mismos puntos en los que hay mayor cantidad de metales pesados. Esto nos demuestra que el uranio será un buen marcador a la hora de encontrar contaminación por metales pesados.

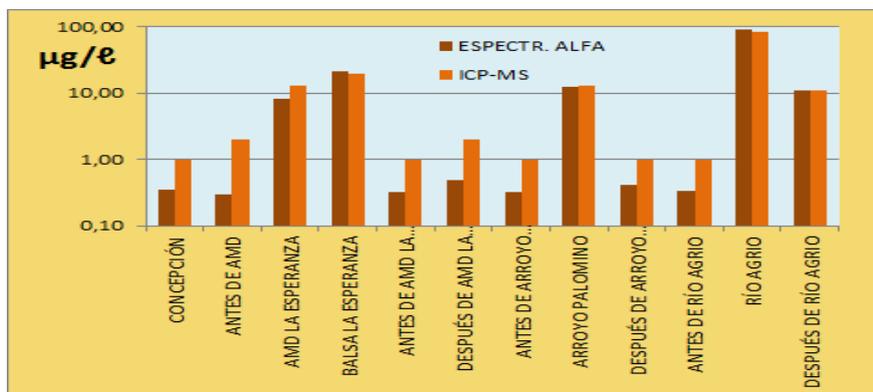
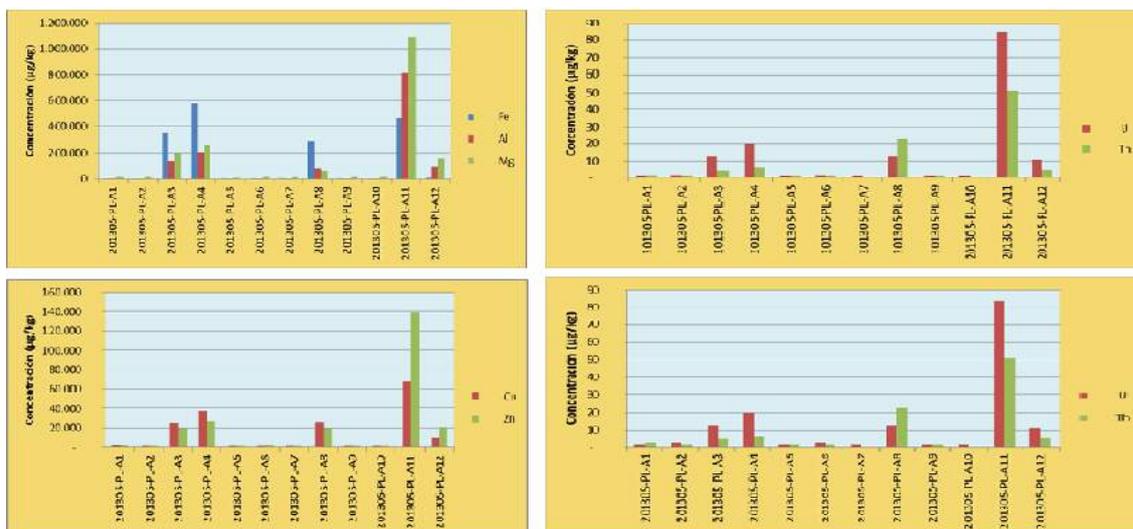


Figura 5. Uranio en agua medido por espectrometría alfa y por espectrometría de masas (ICP-MS)



Figuras 6. Metales en agua medidos por espectrometría de masas (ICP-MS).

El cuarto muestreo, realizado en 2014, tiene como objetivo determinar las posibles variaciones de las concentraciones de isótopos naturales, especialmente isótopos de uranio, a lo largo de los ríos Agrio y Tintillo, ríos muy afectados por drenajes ácidos mineros. En este caso las muestras se están analizando actualmente y no podemos adelantar ningún resultado.

5-Conclusiones:

Las aguas de las lagunas situadas en las cortas mineras y las que recorren el río Odiel, sus afluentes y los drenajes ácidos mineros tienen pH ácido. Este hecho facilita la incorporación del uranio presente en los sedimentos y suelos de las cortas mineras a las lagunas y a las corrientes de agua que parten de ellas terminando en el río Odiel.

Se ha observado un comportamiento análogo entre los metales pesados y el uranio presente en aguas superficiales.

En el caso de lagunas de cortas mineras se obtienen las mismas razones de actividad $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en muestras de agua, sedimentos y eflorescencias, lo que da cuenta de una dinámica de transferencia de uranio entre los tres tipos de muestras en cada mina.

6-Referencias:

- García-Tenorio R., García León M., Madurga G., Piazza C. 1986. Preparación de muestras de actínidos y Ra para espectrometría alfa por el método de electrodeposición. Anales de Física B 82 (1986) 238-244
- Genie 2000 3.0 Operations Manual (2004) Canberra Industries
- Vioque Romero I. 2002. Elementos transuránicos en un sistema acuático continental europeo afectado por acidificación. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.

- LehritaniHamine, Mouloud. 2012. Determinación de Isótopos de Uranio y Torio en muestras ambientales por Espectrometría Alfa: Solución de problemas metodológicos y aplicaciones medioambientales. Tesis Doctoral. Sevilla. España. Dpto. Física aplicada II
- Guillermo Manjón, María Villa, Rafael García-Tenorio, Juan Mantero, Santiago Hurtado, MouloudLehritani. Uranium pollution in an estuary affected by two different contamination sources. International Conference Uranium Mining and Hydrogeology VI which was held at Freiberg, Germany from September 18th to 22nd 2011.
- Mantero Cabrera, Juan. 2013. Avances en espectrometría Alfa y Gamma para su aplicación en la evaluación del impacto radiactivo de una industria NORM. Tesis Doctoral. Sevilla. España. Dpto. Física aplicada II

PM₁₀, ⁷Be y ²¹⁰Pb como trazadores de intrusiones africanas en Málaga

Elisa Gordo Puertas, Concepción Dueñas, M^a Carmen Fernández, Esperanza Liger, Sergio Cañete

Introducción

En este trabajo se expone la relación entre el material particulado en la atmósfera de Málaga y el origen de las masas de aire con especial atención a las intrusiones africanas. Se analizan las concentraciones de PM₁₀ y la validez de algunos radionucleidos (⁷Be y ²¹⁰Pb) como trazadores de estas intrusiones.

El origen de estos radiotrazadores es completamente diferente, así el ²¹⁰Pb es un buen trazador de masas de aire que viajan cerca del suelo y proceden de zonas continentales mientras que, por el contrario, la producción de ⁷Be es muy baja en las proximidades de la superficie terrestre, y aumenta con la altura, lo que lo convierte en un magnífico trazador de masas de aire estratosféricas en la troposfera.

A partir de las superaciones de los valores límites diarios de PM₁₀ en el periodo de estudio (2009-2011) se utiliza el origen de las masas de aire para explicar tres situaciones distintas de los radionucleidos ⁷Be y ²¹⁰Pb: 1) altos niveles de ⁷Be y bajos de ²¹⁰Pb; 2) altos niveles de ²¹⁰Pb y bajos de ⁷Be y 3) altos niveles de ²¹⁰Pb y de ⁷Be.

Materiales y Métodos

La orografía y climatología de Málaga desempeñan un papel importante en la interpretación de las concentraciones de aerosoles. Málaga es una ciudad costera y, por tanto, tiene un clima influenciado por las masas de aire continentales y marítimas. Debido a la influencia de la orografía local, prevalecen los vientos del SE y del NO y estos vientos se pueden observar en las brisas de mar-tierra y del tierra-mar, respectivamente.

La característica más importante del clima en Málaga es la gran suavidad térmica invernal, que se genera en virtud de la intervención de tres mecanismos básicos: la influencia del mar, la orientación sur de la costa que permite que reciba gran cantidad de horas de sol, y la protección que le otorgan las cadenas Béticas frente a las masas de aire septentrionales. [1]

El dispositivo empleado para la captación de aerosoles radiactivos está instalado en la terraza de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga, a unos 14 metros de altura. La localización y orientación del sistema de captación de alto volumen fueron escogidas para minimizar las posibles influencias de la resuspensión local de partículas del suelo y teniendo en cuenta la dirección de vientos predominantes.

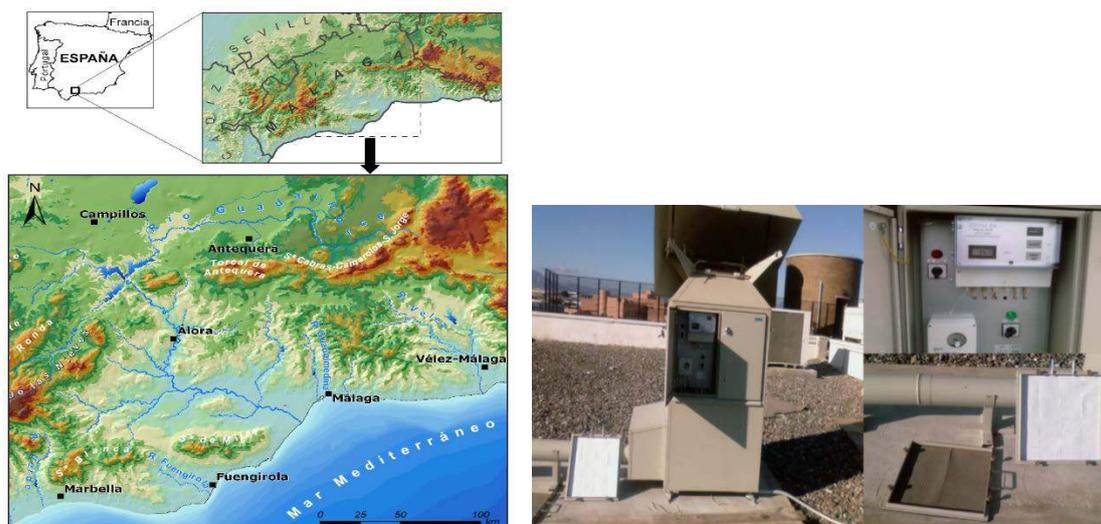


Figura 1. Localización geográfica y sistema de muestreo de aerosoles

El sistema de captación de alto volumen (Figura 1) muestrea, de manera continua, el material particulado atmosférico. El tiempo de recogida de aerosoles es de siete días, siendo el volumen promedio muestreado de unos 10^5 m^3 con un caudal medio de $700 \text{ m}^3/\text{h}$. El residuo medio depositado en los filtros ha sido de, aproximadamente, 4 g. El filtro empleado para la recogida de aerosoles es un filtro denominado G-3, compuesto por fibras de polipropileno. Una vez finalizado el periodo de muestreo, se retira el filtro del sistema de muestreo y se traslada al laboratorio para proceder a su análisis. El filtro, tanto el de las muestras de aerosoles como los blancos, se doblan siguiendo siempre el mismo procedimiento y se presan hasta obtener un espesor de aproximadamente 1 cm, con unas dimensiones de $8 \times 8 \text{ cm}$, que son las dimensiones más adecuadas para adaptarse al tamaño del detector empleado. El detector utilizado es un semiconductor de germanio de alta resolución.

Los niveles de PM_{10} han sido registrados durante el período de enero de 2009 a diciembre de 2011 en una de las estaciones de muestreo de la ciudad de Málaga perteneciente a la Red de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica de Andalucía: la estación de Carranque. Las concentraciones de PM_{10} se miden cada 10 minutos mediante el empleo de dos muestreadores que trabajan en paralelo: atenuación beta y gravimétrico.

Resultados

Con el fin de identificar episodios altos y superaciones de los valores límite diarios de PM_{10} causados, en general, por aportes que tienen su origen en el continente africano, así como para la asignación de causas antropogénicas o naturales de tales superaciones se ha utilizado una metodología que está aprobada por la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental del Ministerio de Medio Ambiente. El procedimiento se basa en aplicar el documento aceptado por la Dirección General de Medio Ambiente de la CE, "Guía a los Estados Miembros sobre medidas de PM_{10} e inter-comparación con el método de referencia. 2001", tomando como referencia las estaciones de fondo regional de las redes de calidad del aire de España.

El procedimiento seguido puede resumirse en los siguientes pasos:

- Identificar picos de PM_{10} en las series temporales de la red de calidad del aire.
- Adicionalmente se almacena la información obtenida de los diagramas diarios de polvo, Dust Regional Atmospheric Model (DREAMS). Este es un modelo diseñado para simular y/o predecir el ciclo atmosférico del polvo mineral. Estos modelos son esenciales para entender el proceso y predecir el impacto del material particulado que constituye el polvo atmosférico para detectar la posible influencia de intrusiones africanas en los niveles PM_{10} .
- Mediante modelos de retrotrayectorias se obtiene la procedencia y la historia previa seguida por las masas de aire que llegan al sitio de estudio. El modelo HYSPLIT, se utiliza como herramienta para determinar la emisión, transporte, dispersión y deposición de materia particulada [2]. El cálculo de retrotrayectorias para las fechas que registran picos de PM_{10} puede ayudar a identificar las áreas fuente de los aportes de PM_{10} . Las retrotrayectorias se calculan diariamente y específicamente para el centro de Málaga. El cálculo de retrotrayectorias es de gran utilidad para determinar la zona de partida de las masas de aire que llegan, en una fecha determinada, a un lugar concreto y se obtienen para tres niveles de presión.
- La variable más significativa para predecir o desarrollar el estado del tiempo es la presión atmosférica en superficie, aunque es necesario también conocer la distribución de otras variables tanto en superficie como en altura. Para la representación de las variables meteorológicas a niveles superiores se utiliza como nivel de referencia la presión atmosférica en lugar de la altitud. Así, se representan mapas para valores fijos de presión. En estos mapas la presión atmosférica es igual en todos los puntos del mapa variando la altura geopotencial a la cual la presión es constante.

En la tabla 1 se presentan los resultados del estudio realizado sobre el origen de las masas de aire durante situaciones de superación de los niveles límite de partículas PM_{10} en el periodo de estudio siguiendo la metodología que ha sido expuesta anteriormente, mostrando por columnas: las fechas, los valores mensuales de los PM_{10} (aparecen marcados en rojo cuando superan el límite establecido), el número de superaciones mensuales y el origen de las masas de aire para los días en que se registraron superaciones en los niveles de los PM_{10} .

Los valores mensuales superaron los valores límites en cinco meses durante 2009, en los meses de julio y agosto de 2010 y en los mismos meses de 2011. Analizando la tabla anterior se concluye que: el 58,5% de las masas de aire tuvieron procedencia africana, el 25,2% origen atlántico y el 16,3% tuvieron su origen en el Norte de la Península. En consecuencia, podemos decir que en España los episodios naturales con mayor repercusión en el ámbito regional en los niveles de material particulado son los episodios con aporte de polvo africano, aunque en algunos episodios el aerosol marino puede tener también una contribución significativa.

El transporte de material particulado requiere de procesos previos de resuspensión masiva de polvo en zonas áridas, como las presentes en el Norte de África. Las áreas exportadoras de partículas crustales tienen como característica común el acumular grandes cantidades de

material particulado de granulometría muy fina debido a la erosión de zonas áridas en épocas de lluvia torrencial. En la estación seca este material fino queda expuesto a los procesos de resuspensión.

Tabla 1. Origen de las masas de aire durante situaciones de superación de los niveles límite para los años de estudio.

2009						2010						2011					
Fecha	Media PM ₁₀	Superaciones	Origen africano	Origen atlántico	Origen norte	Fecha	Media PM ₁₀	Superaciones	Origen africano	Origen atlántico	Origen norte	Fecha	Media PM ₁₀	Superaciones	Origen africano	Origen atlántico	Origen norte
Enero	36	7	4	3	0	Enero	31	6	1	5	0	Enero	30	2	2	0	0
Febrero	37	6	0	0	6	Febrero	31	3	0	3	0	Febrero	32	3	0	0	3
Marzo	43	11	11	0	0	Marzo	46	8	8	0	0	Marzo	30	3	3	0	0
Abril	33	6	4	2	0	Abril	37	7	7	0	0	Abril	38	7	6	0	1
Mayo	46	10	10	0	0	Mayo	38	5	4	1	0	Mayo	36	1	1	0	0
Junio	38	17	10	5	2	Junio	36	4	1	2	1	Junio	45	13	7	6	0
Julio	67	24	12	12	0	Julio	54	19	13	3	3	Julio	54	16	8	3	5
Agosto	62	22	14	8	0	Agosto	51	15	9	3	3	Agosto	54	18	9	6	3
Septiembre	58	20	9	0	11	Septiembre	48	6	0	6	0	Septiembre	39	4	2	2	0
Octubre	52	13	4	4	5	Octubre	37	5	0	2	3	Octubre	38	3	0	0	3
Noviembre	52	11	11	0	0	Noviembre	27	0	0	0	0	Noviembre	34	4	4	0	0
Diciembre	32	3	2	1	0	Diciembre	32	4	3	0	1	Diciembre	23	0	0	0	0
Origen			60,7%	23,3%	16,0%	Origen			56,1%	30,5%	13,4%	Origen			56,8%	23,0%	20,2%

Trazadores radiactivos

En el presente apartado, se estudia la correlación entre las variaciones de la concentración de PM₁₀ y de los isótopos ⁷Be y ²¹⁰Pb para analizar el uso de estos radionucleidos como trazadores para identificar el carácter africano de una intrusión de polvo en Málaga.

Los lugares donde se originan estos radiotrazadores son completamente diferentes. El ²²²Rn, padre del ²¹⁰Pb, se produce en la cadena de decaimiento del ²³⁸U. Casi todo el ²²²Rn atmosférico se origina en el suelo y solamente un 0,1% proviene de los océanos [3]. Por lo tanto, la mayor parte del ²¹⁰Pb proviene de la superficie de los continentes, por lo que el ²¹⁰Pb es un magnífico trazador de masas de aire que viajan cerca del suelo y proceden de zonas continentales. Por el contrario, la producción de ⁷Be es muy baja en las proximidades de la superficie terrestre, y aumenta con la altura, con un máximo de producción a los 15 km de altitud, ya que los rayos cósmicos son fuertemente atenuados por la atmósfera. De este modo, dos tercios de la cantidad total de ⁷Be son producidos en la estratosfera, y el resto, en la parte superior de la troposfera.

El ⁷Be, además de ser producido de forma natural, permanece inalterable por las explosiones nucleares, lo que lo convierte en un magnífico trazador de masas de aire estratosféricas en la troposfera.

Cabe mencionar que existe un doble comportamiento entre las actividades de ⁷Be y ²¹⁰Pb que se ve reflejado en la figura 2. De acuerdo con [4], se debe a que estos elementos se unen inmediatamente a partículas que encuentran en el aire, y en condiciones “de fondo”, la concentración de radiotrazadores será función del número de partículas que son captadas, aumentando de este modo la concentración de los dos radiotrazadores simultáneamente cuando aumenta el número de partículas captadas, observándose entonces una correlación positiva entre ambos componentes (línea roja de la figura 5). La relación inversa entre el ²¹⁰Pb y el ⁷Be, (línea verde de la figura 5) se explica cuando no nos encontramos en condiciones “de fondo” para alguno de los dos radiotrazadores: si las masas de aire proceden de niveles

próximos al suelo, debido a procesos de mezcla por convección, encontraremos concentraciones altas de ^{210}Pb y valores “de fondo” para el ^7Be , observándose entonces una relación inversa entre ambos radiotrazadores. En la situación opuesta, es decir, bajo condiciones de subsidencia con intrusiones estratosféricas o procedentes de la troposfera alta, obtendremos concentraciones altas de ^7Be y las típicas de condiciones “de fondo” para el ^{210}Pb , obteniendo entonces también una relación inversa entre ambos componentes radiactivos.

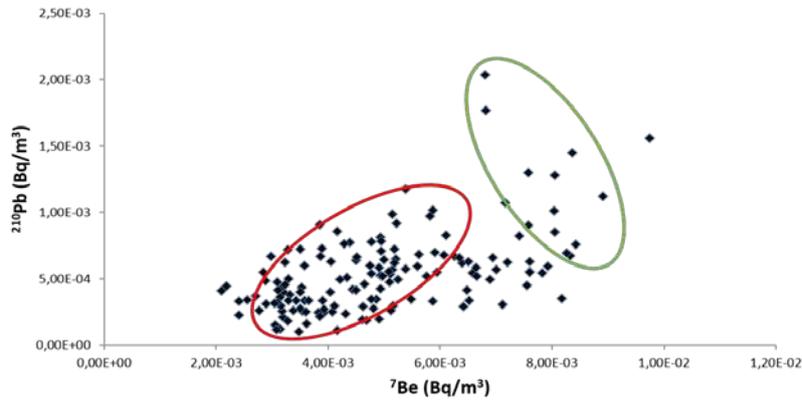


Figura 2. Diagrama de dispersión de la actividad de ^{210}Pb frente a ^7Be .

En la figura 3 se muestra la evolución mensual de los trazadores radiactivos y los niveles de PM_{10} para los tres años de estudio. Las líneas rectas horizontales representan los valores medios anuales para cada variable.

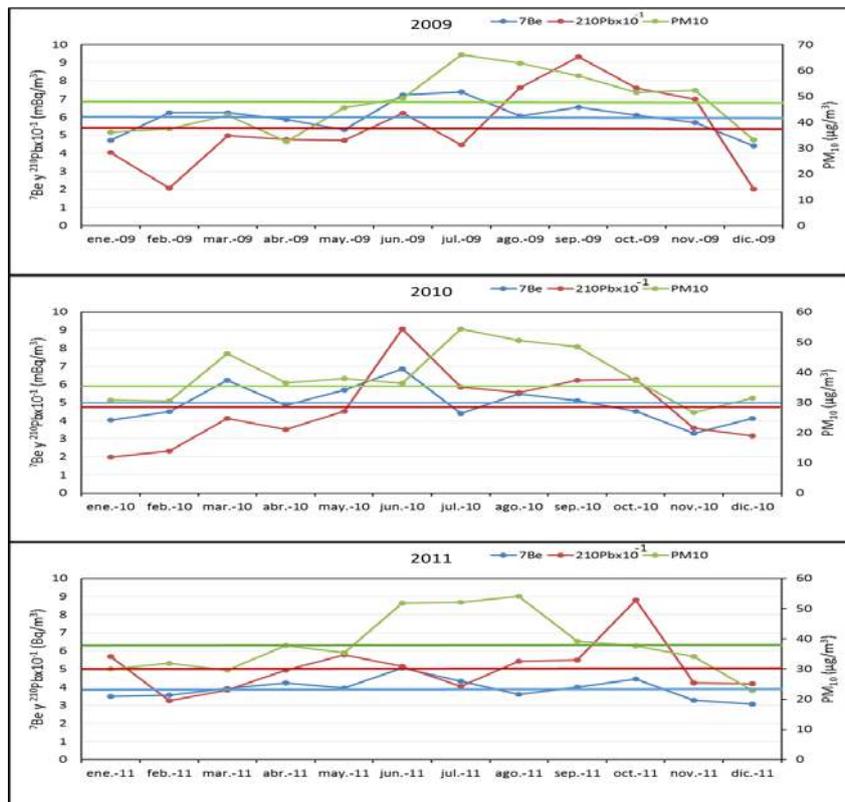


Figura 3. Evolución mensual del ^7Be , ^{210}Pb y PM_{10}

En las tres gráficas se distinguen tres situaciones distintas que explican los aumentos en los niveles de PM_{10} : 1) altos niveles de 7Be y bajos de ${}^{210}Pb$; 2) altos niveles de ${}^{210}Pb$ y bajos de 7Be y 3) altos niveles de ${}^{210}Pb$ y de 7Be .

- 1) Altos niveles de 7Be y bajos de ${}^{210}Pb$: las partículas procedentes de zonas desérticas de África, al ascender a capas altas de la atmósfera, se adhieren a los aerosoles de 7Be que allí encuentran arrastrándolo a la superficie, lo que provoca ese aumento. Por tanto, el 7Be podrá ser usado como trazador de intrusiones saharianas a gran altura (a partir de 3000 metros).
- 2) Altos niveles de ${}^{210}Pb$ y bajos de 7Be : esta situación se observa cuando las intrusiones saharianas se producen a media o baja altura (inferiores a 3000 metros). En esta situación, el radionucleido que actúa como trazador es el ${}^{210}Pb$.
- 3) Altos niveles de ${}^{210}Pb$ y 7Be : las masas de aire proceden del Sahara en todas las alturas analizadas. Esto justifica que aumente tanto la actividad del trazador radiactivo de gran altura (7Be) como el de baja altura (${}^{210}Pb$).

Conclusiones

- De las masas de aire registradas, durante los tres años del periodo de estudio, el 58,5% tuvieron procedencia africana, el 25,2% origen atlántico y el 16,3% tuvieron su origen en el norte de la Península. Es decir, en Málaga los episodios naturales con mayor repercusión en el ámbito regional en los niveles de material particulado son los episodios de aporte de polvo africano, aunque en algunos episodios el aerosol marino puede tener también una contribución significativa.
- Se distinguen tres situaciones distintas que explican los aumentos en los niveles de PM_{10} : Altos niveles de 7Be y bajos de ${}^{210}Pb$ que podrían indicar intrusiones a más de 3000 metros, altos niveles de ${}^{210}Pb$ y bajos de 7Be para intrusiones procedentes de África a menos de 3000 metros y altos niveles de ${}^{210}Pb$ y 7Be que explicarían una situación en la que las intrusiones en todas las alturas analizadas.

Bibliografía

- [1] Gordo E. Estudio de material particulado atmosférico en Málaga: Aerosoles radiactivos, PM_{10} y Metales. *Tesis Doctoral Universidad de Málaga*. 2013.
- [2] Draxler, R.R., Hess, G.D. An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition. *Australian Meteorological Magazine* 47 (4), 295-308. 1998
- [3] Graustein, W, Turekian, K. 7Be and ${}^{210}Pb$ Trace Aerosol Transport from Continents to the Mid-Atlantic Ocean, EOS, Transactions. *American Geophysical Union* 70, 1038. 1989.

[4] Cuevas, E. Estudio del comportamiento del ozono troposférico en el observatorio de Izaña (Tenerife) su relación con la dinámica atmosférica. *Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid*, 1995

Carecterización radiométrica de residuos mineros NORM en Guanajuato, México

C.D. Mandujano-García^{a,b} y J. Mantero^a

^a Grupo Física Nuclear Aplicada, Departamento Física Aplicada II, Universidad de Sevilla, E.T.S.A., Avenida Reina Mercedes, 41012 Sevilla, España

^b División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato, Loma del Bosque No. 103, Col. Lomas del Campestre, 37150, León, Guanajuato, México

Resumen:

Unos 450 años de historia minera en México dan cuenta de la rentabilidad de extracción de metales preciosos en este país, principalmente Au, Ag, Cu, Zn. No obstante, alrededor de $2 \times 10^9 \text{ m}^3$ de residuos mineros han sido distribuidos en todo el territorio mexicano, representando hoy en día un serio problema en términos de contaminación por metales pesados. A nivel internacional la industria minera es considerada como industria NORM por la IAEA, pero son muy escasos los estudios sobre el impacto radiológico de sus residuos en México. En este trabajo, con base en una colaboración entre las Universidades de Sevilla y Guanajuato, México, se presenta una primera aportación para cubrir la mencionada deficiencia, centrada en la evaluación de la potencial contaminación radiológica asociada al almacenamiento de residuos existentes en el distrito minero de Guanajuato. Se recolectaron en total 15 muestras de uno de los depósitos de residuos mineros del Municipio de Xichú, y se analizaron vía espectrometría gamma y espectrometría alfa (U, Th) para determinar la concentración de actividad de radionucleidos de las series del ^{238}U y ^{232}Th . Los resultados en concentración de actividad y las conclusiones más relevantes obtenidas de este estudio se presentan en este trabajo.

Introducción:

La Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA, por sus siglas en inglés) define el acrónimo **NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials)** como: todos los **Materiales Radioactivos de Origen Natural**, donde las actividades humanas han incrementado el potencial de exposición a las radiaciones ionizantes en comparación con la situación inalterada [1]. Las actividades industriales

que generan concentraciones elevadas de radionucleidos naturales en sus productos, subproductos, residuos y desechos son referidas como industrias NORM.

Las industrias asociadas a la minería y procesamiento de minerales metalíferos (Au, Cu, Al, etc.) o no metales industriales (fosfatos, arcillas, cerámicas, etc.); producción de combustibles no nucleares (carbón, petróleo, gas); extracción y purificación de agua, entre otras, son consideradas como industrias NORM por la IAEA. En estas industrias se pueden encontrar residuos radioactivos que pueden representar un riesgo si los niveles de radioactividad son superiores a los encontrados en ambientes naturales no afectados por actividades humanas.

En particular, la industria de la minería de metales preciosos, durante los procesamientos de trituración, molienda, lavado, disolución y cristalización, de los minerales en las rocas, genera grandes cantidades de residuos (tailings, lixiviados, lodos), que pueden contener concentraciones elevadas de radionucleidos de las series de decaimiento naturales del ^{238}U , ^{232}Th y ^{235}U [1,2]. Por su parte, los residuos mineros también pueden contener elevadas concentración de metales pesados (As, Pb, Cd, Zn, etc.), por lo que pueden representar un serio problema en términos de contaminación ambiental [3-4].

En otro orden de ideas, la minería de metales preciosos ha sido un vínculo entre España y México desde hace más de 450 años. Si bien las culturas precolombinas en México apreciaban el valor del oro, el jade y otros minerales, es hasta después de la conquista del imperio azteca llevada a cabo por Hernán Cortés entre 1519 y 1521, cuando la minería de metales preciosos cobra mayor importancia. Las expediciones hacia el norte de México en búsqueda de oro a mediados del siglo XVI, tuvieron éxito al encontrar el “gran tesoro oculto en las montañas”, rocas con alto contenido de plata y oro. La extracción de estos metales dio lugar a las minas alrededor de las cuales se fundarían las primeras ciudades en el norte del territorio mexicano [5]. Una de estas ciudades es la de Guanajuato, México.

El distrito minero de Guanajuato se localiza a 360 km al noroeste de la ciudad de México y cuenta con varias minas de plata y oro; algunas operan desde tiempos de la colonia española. La rentabilidad de este tipo de minería puede apreciarse en su producción, desde 1560 hasta 1960 la

producción total de plata fue de 34,850 toneladas y 175 toneladas de oro. Los residuos generados por este tipo de minería en el distrito minero de Guanajuato se estiman en aproximadamente 95×10^6 toneladas. En todo el territorio mexicano la industria minera ha generado cerca de 2×10^9 m³ de residuos mineros [4], [6].

El impacto ambiental de los residuos mineros en Guanajuato en términos de contaminación por metales pesados ha sido ampliamente estudiado [7-8]. No obstante, en esta región no existen estudios desde el punto de vista radiológico. Basándose en la colaboración existente entre la Universidad de Sevilla, España y la Universidad de Guanajuato, México, en este trabajo se plantea como objetivo, realizar una caracterización radiométrica de uno de los depósitos de residuos mineros de Guanajuato, México.

Metodología:

Se recolectaron 11 muestras de residuos y 4 muestras de suelos de los alrededores de un depósito de residuos mineros del noreste del distrito minero de Guanajuato. Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente, molidas y tamizadas con una malla cuyo tamaño de partícula es menor a 0.25 mm.

Para la determinación de la concentración de actividad de radionucleidos naturales vía espectrometría gamma, una alícuota de cada muestra (aproximadamente 100 g) se envasó en recipientes con geometría Petri de 85.79 mm de diámetro interno y 12.92 mm de espesor. Los recipientes fueron sellados con silicona y envasados al vacío para evitar el escape del Rn; se esperó un periodo de 40 días para garantizar equilibrio secular entre los descendientes de las series radioactivas naturales. Posteriormente, las muestras fueron medidas en un detector coaxial de germanio hiperpuro tipo XtRa (eXtended Range) de la marca Canberra, con eficiencia relativa de 37.1%.

La eficiencia de detección se determinó mediante la medición de materiales de referencia internacional, en las mismas condiciones que las muestras. Específicamente, se prepararon dos patrones de calibración en la misma geometría, uno con el material de referencia IAEA-RGU-1,

Uranium Ore y otro con IAEA-RGTH-1, Thorium Ore; se mantuvieron sellados al vacío durante 40 días para garantizar equilibrio secular antes de su medición.

En cuanto a espectrometría alfa, una serie de procesos radioquímicos son necesarios para aislar los elementos de interés. El procedimiento se inicia calcinando 1 g de muestra que será trazada con los radionucleidos artificiales ^{232}U y ^{229}Th de actividad certificada para determinar el rendimiento químico. Las muestras trazadas se sometieron a un proceso de preconcentración por ataque ácido con Agua Regia para poner en disolución los radionucleidos de interés. Mediante un proceso de extracción solvente líquido-líquido con Tributil fosfato (TBP) se extrajeron las fracciones de U y Th. Cada fracción fue electrodepositada sobre una plancheta de acero inoxidable y medida en un detector semiconductor tipo PIPS en un sistema Alpha Analyst de la marca Canberra formado por 8 cámaras, de las cuales 4 se dedican exclusivamente a U y 2 a Th.

Resultados:

En la figura 1 se resumen las concentraciones de actividad en Bq/kg de los radionucleidos pertenecientes a la serie natural del ^{238}U (izquierda de la figura), de las 11 muestras de residuos mineros (S1-S11) y las cuatro muestras de suelos aledaños al depósito de residuos que nos servirán como referencia del fondo medioambiental de la zona. La concentración de actividad de los radionucleidos ^{210}Pb y ^{234}Th se determinaron vía espectrometría gamma utilizando los fotopicos de energía 46,5 keV y 63,3 keV, respectivamente. La concentración de actividad del ^{226}Ra se determinó a partir del promedio de los valores obtenidos en su descendencia (^{214}Bi y ^{214}Pb) vía equilibrio secular.

Las once muestras de residuos mineros presentan en promedio una concentración de actividad de 19 ± 4 , 20 ± 8 y 33 ± 4 Bq/kg de los radionucleidos ^{210}Pb , ^{234}Th y ^{226}Ra respectivamente. Estos valores son inferiores a los encontrados en los suelos aledaños. En suelos naturales no perturbados, el promedio de los niveles de concentración de actividad para el ^{226}Ra es de 40 Bq/kg [9].

Vía espectrometría alfa se determinó la concentración de actividad del ^{238}U y ^{234}U , para algunas de las muestras obteniendo equilibrio entre ^{238}U y ^{234}U . En la figura 1 se presentan también los valores de concentración de actividad de ^{238}U . Los valores de concentración de actividad en los

residuos mineros son inferiores a los de los suelos aledaños y a los de suelos naturales a nivel internacional (35 Bq/kg en promedio). Se observa un desequilibrio entre el ^{238}U y ^{226}Ra lo que indica que los tratamientos dados en esta industria generan unos residuos empobrecidos en U, quien fácilmente se lixivía desde la materia prima. Esto lo corrobora el hecho de que los suelos circundantes tienen más U que los propios residuos mineros.

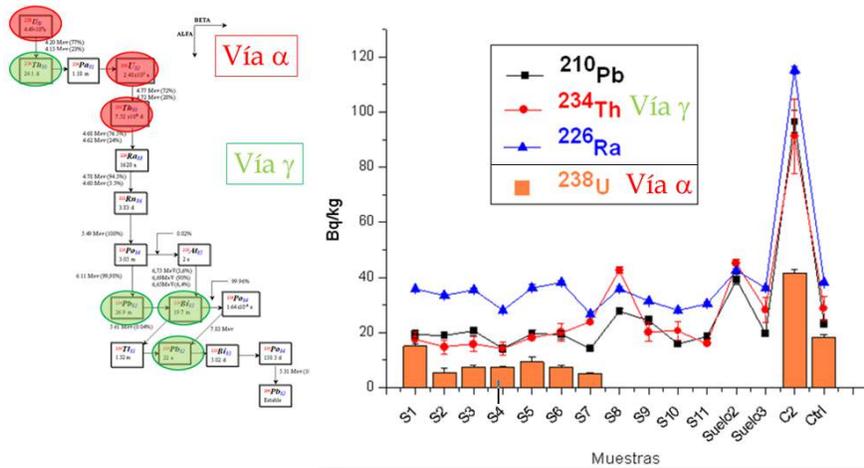


Figura 1. Concentración de actividad de radionucleidos naturales de la serie del ^{238}U vía espectrometría gamma y alfa presentes en las muestras de residuos mineros y suelos aledaños.

En la figura 2 se presentan los resultados de concentración de actividad para radionucleidos de la serie del ^{232}Th mediante las dos técnicas distintas usadas en este trabajo.

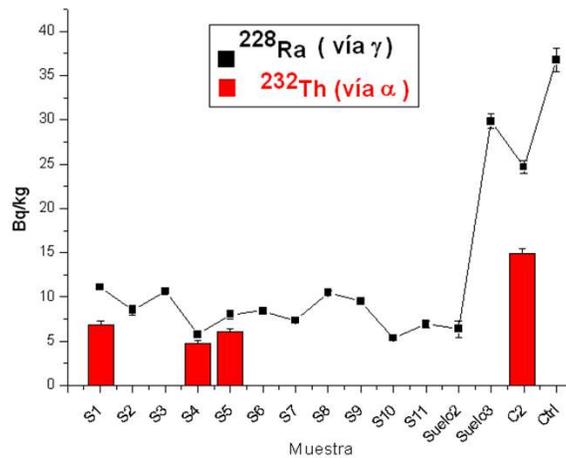


Figura 2. Concentración de actividad de radionucleidos naturales de la serie del ^{232}Th vía espectrometría gamma y alfa presentes en las muestras de residuos mineros y suelos aledaños.

La concentración de actividad del ^{228}Ra se determinó vía espectrometría gamma a partir de las emisiones del ^{228}Ac (911 y 969 keV), si bien el resto de elementos de la parte baja de esa serie (^{212}Bi , ^{212}Pb y ^{208}Tl) se encontraron todos en equilibrio secular con la parte alta de la misma. Por su parte, la concentración de actividad del ^{232}Th se determinó vía espectrometría alfa. Al contrastar los resultados con ambas técnicas, se observa un desequilibrio entre el ^{232}Th y ^{228}Ra .

Conclusiones:

Las muestras de residuos mineros presentan niveles de concentración de actividad inferiores a los de los suelos de los alrededores del depósito, para ambas series radioactivas naturales (^{238}U y ^{232}Th). Estos valores son inferiores a los reportados en muestras de suelos naturales a nivel internacional. Se concluye de este grupo de resultados preliminares que el entorno minero bajo estudio no presenta valores apreciablemente superiores a los del entorno (que presentan valores a niveles medioambientales en entornos no perturbados), por lo que estos depósitos mineros no necesitan de ningún tipo de atención desde el punto de vista de la protección radiológica.

Referencias:

- [1] IAEA, 2003. Extent of environmental contamination by naturally occurring radioactive material (NORM) and technological options for mitigation. Technical reports series No. 419. International Atomic Energy Agency, Vienna, 2003.
- [2] USEPA, 1999. Technologically enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials in the southwestern copper belt of arizona. Technical Report 402-R-99-002. United States Environmental Protection Agency. Washington, 1999.
- [3] Navarro, et. al., 2008. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. Journal of Geochemical Exploration, 96, 183-193, 2008.
- [4] Ramos-Arroyo, 2013. Hidrogeochemical trends of the Valenciana tailings, Mexico. Procedia Earth and Planetary Science., 7, 717-720, 2013.

- [5] Bakewell, 1971. *Silver Mining and Society in Colonial Mexico Zacatecas*. Cambridge Latin American Studies, 1971.
- [6] Ramos-Arroyo, 2004. Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, México, posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 21-2, 268-284, 2004.
- [7] Landero-Figueroa, 2008. Effect of some heavy metals and soil humic substances on the phytochelatin production in wild plants from silver mine areas of Guanajuato, Mexico. *Chemosphere*, 70-11, 2084-91, 2008.
- [8] Cano-Aguilera, 2008. Arsenic mobility from mining tailings of Monte San Nicolas to Presa de Mata in Guanajuato, Mexico. *International Journal of Environmental Earth Science and Engeniering*, 2-11, 25-28, 2008.
- [9] UNSCEAR, 2000. Sources and effects of ionizing radiation. Report to the general Assembly, with scientific annexes. Annex B. Exposures form natural radiation sources. United Nations Scientific Committee on Effects of Atomic Radiation. New York, 2000.

Estudio de la modificación de la transferencia de radionucleidos naturales a plántulas de trigo debido a enmiendas del suelo

G. Muñoz

LARUEX, Departamento de Física Aplicada, Facultad de Veterinaria, Universidad de Extremadura, Avda. de la Universidad s/n, 10003 Cáceres, España

Resumen

La transferencia de radionucleidos desde el suelo a plantas de consumo humano es una de las principales vías de exposición por ingesta. En la actualidad, el uso de enmiendas es una práctica habitual en agricultura. Una de esas enmiendas es el uso de fangos de potabilizadoras, que en algunos casos poseen elevadas concentraciones de radionucleidos naturales. Para analizar la posible modificación que el uso de tales enmiendas tienen sobre la transferencia, se han realizado dos experiencias con un suelo de cultivo y plántulas de trigo en condiciones controladas de laboratorio: Una experiencia de control y otra donde el suelo ha sido modificado con este tipo de enmienda. El método utilizado, maximiza la transferencia de radionucleidos del suelo a la planta, donde se comprueba la capacidad de un suelo, para proporcionar nutrientes a la planta desde la fase de cariópside, hasta el estadio de dos hojas. El sustrato utilizado es el resultante de mezclar un suelo de cultivo con fango enriquecido en dichos elementos radiactivos naturales. Se observan diferentes comportamientos para la concentración de uranio y el radio en la planta. Así, mientras que para el radio se produce un significativo incremento al incorporar la enmienda al suelo, para el uranio no se observa un aumento significativo en el contenido de la plántula.

Palabras clave

Transferencia, suelo, plántulas, radionucleidos, enmienda.

1. Introducción

Una vía importante de incorporación de radionucleidos al hombre se produce por el consumo directo de vegetales o bien de animales que han sido alimentados con piensos o pastos con una elevada concentración de radionucleidos. En la actualidad, existen numerosos subproductos NORM que se utilizan como enmienda en los campos de cultivo. Uno de ellos son los lodos procedentes de potabilizadoras debido a su alto contenido en materia orgánica,

pero su utilización está siendo muy cuestionada por el aporte de metales pesados al suelo [1] y por la asociación de algunos radionucleidos de origen natural a estos lodos [2, 3].

La transferencia desde el suelo a la planta de U, Th y algunos otros radionucleidos descendientes, especialmente ^{226}Ra [4], en condiciones normales, ha sido menos estudiada que la de radionucleidos artificiales. Resulta interesante analizar esta transferencia cuando al suelo se le adiciona una enmienda tipo NORM (a modo de ejemplo, fangos procedentes de potabilizadoras), con elevada concentración de radionucleidos naturales, sobre un cultivo de plántulas de trigo, como ejemplo de planta basal en la alimentación humana, para observar cómo se modifica la transferencia si ésta existiera.

El objetivo del presente estudio, es valorar el efecto que el uso de fango como enmienda de suelo tiene en la transferencia de ^{226}Ra , ^{234}U y ^{238}U a plántulas de trigo en condiciones controladas de laboratorio. Para ello, se ha analizado comparativamente la que se produce en una experiencia de control, en la que no se adicionó la citada enmienda, con otra experiencia donde el cultivo se realizó sobre una mezcla de suelo y fango resultante de la potabilización de aguas de consumo.

2. Material y método

2.1. Caracterización del suelo

En un cultivo es fundamental conocer al menos los parámetros del suelo que condicionen la transferencia suelo/planta. Para esta experiencia, puede indicarse que el suelo empleado es de tipo mineral, debido a que su densidad aparente (1.034 kg/L) está comprendida entre 1-1.8 kg/L, tiene un contenido de materia orgánica del 9.7%, congruentemente bajo, y una alta porosidad, 49%. Respecto a su textura, es un suelo franco-arenoso que posee un pH de 7.8, es decir, un suelo medianamente alcalino y, debido a su nivel normal de conductividad, 3770 $\mu\text{S}/\text{cm}$, le convierte en un suelo adecuado para su uso en agricultura [5].

2.2. Preparación del sustrato

El suelo fue secado a 100 °C y posteriormente fue cribado por un tamiz de 2 mm para conseguir un tamaño de partícula no superior a la de la tierra fina (arena limo y arcilla). La masa de suelo seco que se utilizó en la experiencia fue de 1656 g, que fue mezclada y homogeneizada con 60 g de fango procedente de una Estación de Tratamiento de Aguas potables (suponiendo éste el 3.6% de la masa utilizada de suelo), cantidad equivalente a lo que supondría añadir en un cultivo real unos 600 kg/ha de fango [6], cantidad comúnmente

empleada en la fertilización de suelos con fines agrícolas. Se le adicionó la cantidad de agua necesaria para que la mezcla suelo-fango estuviera al 90% de capacidad de campo (c.c.).

La mezcla de suelo-fango-agua se dejó reposar durante un período aproximado de 2 meses, para que alcanzase el equilibrio iónico entre los distintos componentes, controlando periódicamente la humedad por pesada.

2.3. Cultivos de plántulas

El método de Neubauer se basa en el crecimiento de plántulas de trigo en una cantidad limitada de tierra y por lo tanto de nutrientes, desde la fase de cariósida hasta la fase de dos hojas, en un período de tiempo de tres semanas [7]. Los ensayos se realizaron por triplicado en macetas de plástico que contenían 50 g de suelo con 100 semillas de trigo seleccionadas, con una viabilidad de germinación del 90%. Las muestras se mantuvieron bajo condiciones controladas de laboratorio, sin exposición directa al sol, a temperatura ambiente y con la humedad que tenía el suelo inicialmente (90% cc). Pasadas las tres semanas de crecimiento, fueron recolectadas eliminándose todas las partículas de suelo adheridas a la plántula, y se separó la raíz del brote. Por último, se procedió a desecar las muestras a temperatura ambiente.

Las experiencias utilizadas para el cultivo de las plántulas se han clasificado en:

- EC: experiencias de control, en las que no se adicionó fango al suelo.
- EF: experiencias en las que se utilizó la mezcla suelo-fango.

Cada tipo de experiencia se ha realizado por triplicado, con el objeto de cuantificar la dispersión de los resultados que pudieran obtenerse.

2.4. Determinación de radionucleidos

Antes de iniciar la separación radioquímica de uranio y radio en el suelo y en las distintas partes de la plántula, cada muestra se calcinó a 600 °C para eliminar la materia orgánica existente en la misma. Una vez calcinadas, las muestras se digieren con HNO₃ y HCl, y a continuación, se filtran por papel de filtro para eliminar las posibles impurezas existentes. Dichas separaciones comienzan trazando las muestras con ²³²U y ¹³³Ba y homogeneizándolas. A continuación fueron evaporadas a sequedad, redisolviendo el residuo en HCl 9M y pasándolo por una columna rellena de resina Dowex 1x8. El uranio queda retenido en la resina, mientras

que el radio se eluye con la fracción de HCl 9M. Para extraer el uranio se utiliza HNO₃ 8M, que se coprecipita posteriormente con NdF₃ para preparar la fuente alfa [8].

A continuación, se realiza una coprecipitación del radio con MnO₂ y una posterior extracción líquido-líquido empleando tributilfosfato (TBP) para eliminar interferentes. Por último, se prepara la fuente haciendo coprecipitar el radio con un portador de bario en forma de Ba(Ra)SO₄. Para finalizar, las muestras son analizadas por espectrometría alfa mediante el uso de detectores tipo PIPS [9].

La totalidad de los ensayos realizados en la determinación de los niveles de actividad de ²³⁴U, ²³⁸U y ²²⁶Ra, se han llevado a cabo utilizando métodos y procedimientos amparados por la acreditación que el LARUEX posee, nº LE628/1260, en base a la norma ISO 17025 [10].

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los contenidos de uranio y radio presentes en cada uno de los sustratos: suelo original y suelo enmendado (suelo+fango). Se puede observar, que las concentraciones de estos radionucleidos en el suelo, permanecen en equilibrio cuando éste no ha sido modificado por ninguna enmienda. En concreto, el cociente ²³⁴U/²³⁸U es de (1.00 ± 0.17). Tras la aplicación de la enmienda al suelo, aumenta el contenido de estos radionucleidos en un factor 5.9, 1.8 y 5.0 para el ²³⁴U, ²³⁸U y ²²⁶Ra, respectivamente. Consecuentemente, se puede apreciar un aumento en el cociente ²³⁴U/²³⁸U para el suelo enmendado (3.2 ± 0.5), claramente superior al existente en el suelo originalmente utilizado, al encontrarse estos radionucleidos en desequilibrio en el fango incorporado.

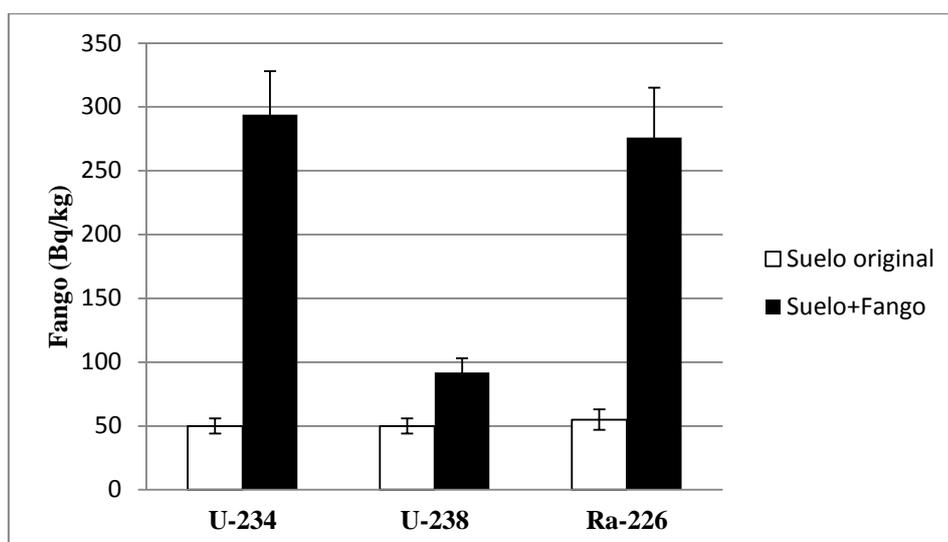


Figura 1. Contenido de ^{234,238}U y ²²⁶Ra, en Bq/kg, en los distintos sustratos (suelo y suelo+fango)

Los niveles de actividad en la experiencia control, es decir, la que no se incorpora fango como enmienda, o (EC) del ^{234}U , ^{238}U y ^{226}Ra , son similares en la planta en su conjunto (ver Figura 2 a). Sin embargo, debe destacarse un hecho relevante, que es la falta de homogeneidad dentro de la plántula, ya que la concentración de estos radionucleidos se localizan preferentemente en la raíz frente al brote (ver Figura 2 b y c). En particular, calculando el cociente del brote y la raíz en la EC, se obtiene que para el uranio es de 0.031 ± 0.014 , mientras que para el radio es de 0.047 ± 0.025 , que demuestra su similar inhomogeneidad en las dos fracciones de la planta consideradas. Este comportamiento es similar a los resultados aportados por otros autores [11, 12, 13].

Al adicionar fango al suelo como enmienda, o experiencia (EF), el contenido de los radionucleidos aumenta respecto a la EC, exceptuando el ^{238}U en el brote (ver Figura 2 b). Esto es debido en parte a la alta concentración de este radionucleido en la raíz (ver Figura 2 c). También se pudo observar, que el comportamiento de uranio y radio es similar, siendo el cociente del brote y la raíz para el uranio en la EF de 0.0079 ± 0.0017 , y para el radio 0.045 ± 0.09 . Es decir, ambos radionucleidos se acumulan con mucha mayor efectividad en la raíz (ver Figura 2 c).

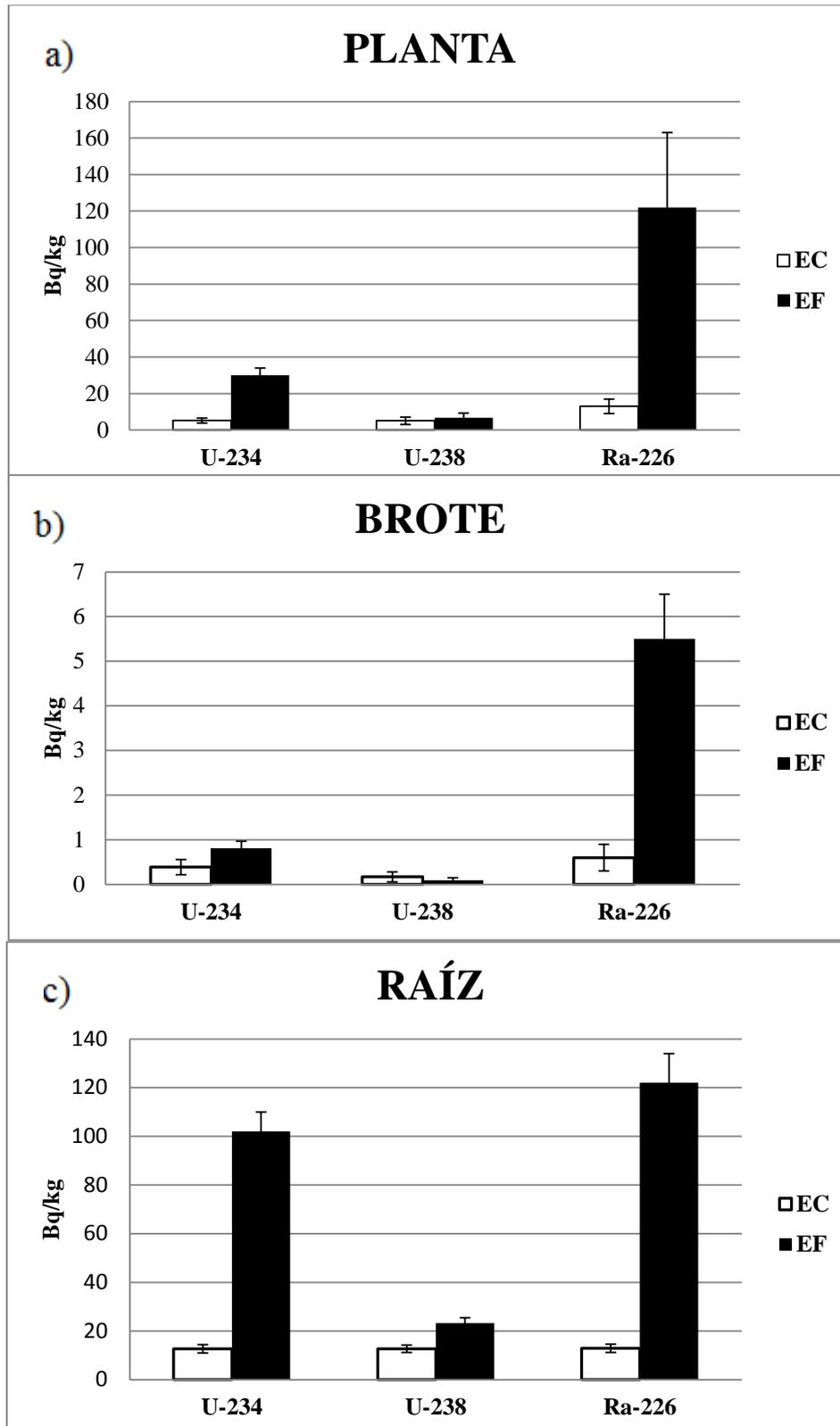


Figura 2.- a) Contenido de $^{234,238}\text{U}$ y ^{226}Ra , expresado en Bq/kg en la planta en la EC y EF; b) Contenido de $^{234,238}\text{U}$ y ^{226}Ra , expresado en Bq/kg en el brote en la EC y EF; y c) Contenido de $^{234,238}\text{U}$ y ^{226}Ra , expresado en Bq/kg en la raíz en la EC y EF.

La transferencia de los distintos radionucleidos (^{234}U , ^{238}U y ^{226}Ra) del sustrato a las plántulas de trigo, en la experiencia control (EC) y en la experiencia con fango (EF), se puede cuantificar mediante los coeficientes de transferencia, dependiendo de la fracción que se considere para analizar (planta en su totalidad, raíz y tallo) [14, 15] (ver ecuación 1).

$$CT_{\text{planta/brote/raíz}} = \frac{A_{(\text{planta/brote/raíz})}(\text{Bq/kg dw})}{A_{\text{suelo}}(\text{Bq/kg dw})} \quad (1)$$

Con respecto a la experiencia EC, se puede observar que el radionucleido que se transfiere en mayor medida a la planta en su conjunto es el ^{226}Ra , y de forma similar ocurre para el brote (ver Figura 3 a y b). En la raíz, sucede lo contrario, siendo el ^{234}U y ^{238}U , los radionucleidos que se transfieren en mayor medida (ver Figura 3 c). Por otra parte, tras la adición de la enmienda (EF) se observa que el comportamiento en las tres fracciones es análogo para el ^{226}Ra , siendo el radionucleido con mayor nivel de transferencia (ver Figura 3). Este hecho puede atribuirse a que el radio es un elemento alcalinotérreo, que consecuentemente se comporta de forma muy similar al calcio, siendo este último un nutriente imprescindible para el crecimiento de la planta.

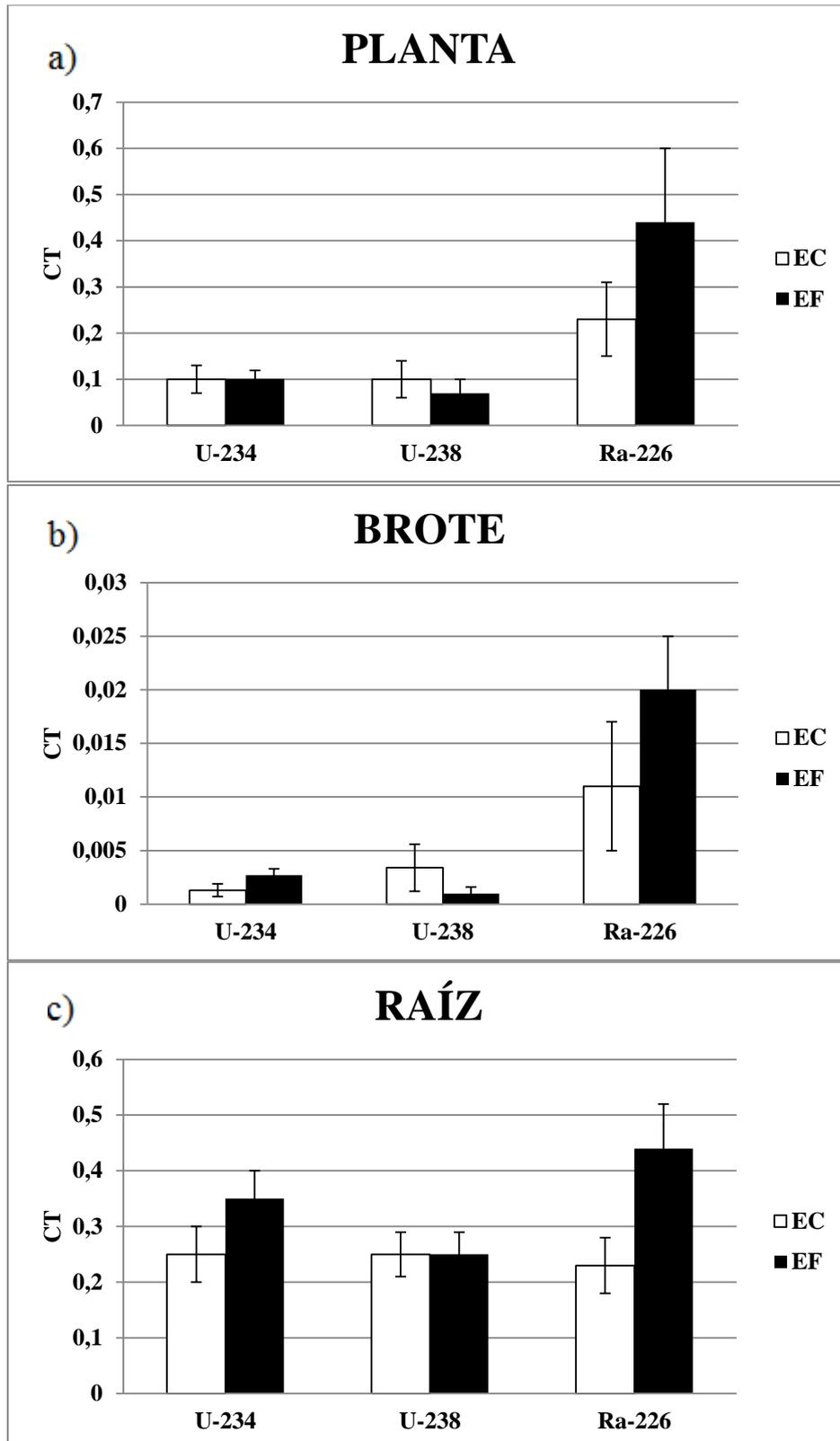


Figura 3.- a) Coeficientes de transferencia de $^{234,238}\text{U}$ y ^{226}Ra en la planta en la EC y EF; b) Coeficientes de transferencia de $^{234,238}\text{U}$ y ^{226}Ra en el brote en la EC y EF; y c) Coeficientes de transferencia de $^{234,238}\text{U}$ y ^{226}Ra en la raíz en la EC y EF.

4. Conclusiones

Al añadir fango procedente de una ETAP, enriquecido con uranio y radio, para enmendar un suelo de cultivo, se observa que existe una incorporación de ambos radionucleidos a la planta, siendo la transferencia de radio mucho más eficiente que la de uranio. Este hecho relevante es debido a que el comportamiento químico del radio es equivalente al del calcio en la planta. La inhomogeneidad de ambos radionucleidos dentro de la planta es similar, existiendo una mayor transferencia a la raíz.

5. Agradecimientos

La realización de este estudio ha sido posible gracias al apoyo financiero de la Junta de Extremadura al laboratorio de radiactividad ambiental, LARUEX, catalogado como grupo FQM001. Así mismo, este tipo de estudios podrán seguir llevándose a cabo gracias al proyecto concedido en 2011 por el Ministerio de Ciencia e Innovación, MICIIN, referencia FIS2011-29788, dentro del subprograma de proyectos de investigación fundamental no orientada.

6. Bibliografía

- [1] J. Nriagu and M. Pacyna. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 1988; 333: 134-139.
- [2] A. Baeza, A. Salas, J. Guillén and A. Muñoz-Serrano. Association of naturally occurring radionuclides in sludges from Drinking Water Treatment Plants previously optimized for their removal. *Chemosphere*, 2014; 97: 108-114.
- [3] M. Montaña, A. Camacho, R. Devesa, I. Vallés, R. Céspedes, I. Serrano, S. Blázquez and V. Barjola. The presence of radionuclides in wastewater treatment plants in Spain and their effect on human health. *Journal of Cleaner Production*, 2013; 60: 77-82.
- [4] P. Soudek, S. Petrova, D. Benesova, J. Kotyza, M. Vagner, R. Vankova and T. Vanek. Study of soil-plant transfer of ^{226}Ra under greenhouse conditions. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2010; 101: 446-450.
- [5] J. Porta, M. López-Acevedo and C. Roqueo. Edafología para agricultura y el medio ambiente. Mundi-Prensa, 2003; 929 págs.
- [6] A. Finck. Fertilizantes y fertilización. Ed. Reverté, 1988.
- [7] H. Neubauer, Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche (Landw. Versuchsstat), 1923; 100-119.
- [8] C. W. Sill. Precipitation of actinides as fluorides or hydroxides for high resolution alpha spectrometry. *Nucl. Chem. Waste Manage*, 1987; 7: 201-215

- [9] A. Baeza, L.M. del Río, A. Jiménez. Procedure for Simultaneous Determination of ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra by Alpha and Gamma Spectrometry. *Radiochim. Acta*, 1998; 83: 53-60.
- [10] ISO/IEC 17025. (2005). General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. International Organization for Standardization.
- [11] P. Soudek, S. Petrova, D. Benesova, R. Tykva, R. Vankova and T. Vanek. Comparison of ^{226}Ra nuclide from soil by three woody species *Betula pendula*, *Sambucus nigra* and *Alnus glutinosa* during the vegetation period. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2007; 97: 76-82.
- [12] I. Shtangeeva. Uptake of uranium and thorium by native and cultivated plants. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2010; 100: 458-463.
- [13] P. Lindahl, A. Maquet, M. Hult, J. Gasparro, G. Marissens and R. Conzález. Natural radioactivity in winter wheat from organic and conventional agricultural systems. *Journal Environmental Radioactivity*, 2011; 102: 163-169.
- [14] E. E. Vaszari, V. Tóth, S. Tarján; Determination of radioactivities of some species of higher fungi. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letters*, 1992; 165(6): 345-350.
- [15] V. N. Shutov, G. Ya. Bruk, L. N. Basalaea, V. A. Vasilevitskiy, N. P. Ivanova, I. S. Kaplun; The role of mushrooms and berries in the formation of internal exposure doses to the population of Russia after the Chernobyl accident. *Radiation Protection Dosimetry*, 1996; 67(1): 55-64.

Estudio de la biodisponibilidad de radionucleidos naturales en suelos modificados con un material NORM

Ana Muñoz Serrano⁽¹⁾

(1) LARUEX, Departamento de Física Aplicada, Facultad de Veterinaria, Universidad de Extremadura, Avda. de la Universidad s/n, 10003 Cáceres, España

Resumen:

El uso de materiales NORM como enmienda de suelos de cultivo es una práctica bastante habitual, que puede suponer un incremento de la concentración de los radionucleidos existentes en los mismos. Dichos radionucleidos, pueden llegar a pasar a la cadena trófica al ser captados por las plantas que se cultivan en ellos. Por ello, en el presente estudio se ha analizado la biodisponibilidad de uranio y radio para determinar el riesgo potencial de transferencia al medio ambiente. Así, se ha analizado la modificación de las características del suelo cuando se le añade como enmienda un material NORM; concretamente, fango procedente de plantas potabilizadoras modificadas para disminuir la radiactividad de las aguas que tratan. Para ello, se ha utilizado un procedimiento de especiación química secuencial, tanto en el suelo original como en el modificado por la adición del fango. Los resultados indican que se produce un aumento de la biodisponibilidad de estos radionucleidos cuando el suelo es modificado.

Palabras clave: Biodisponibilidad, suelo, NORM, enmienda, especiación

Introducción y objetivos

Cualquier material de la corteza terrestre posee un contenido radiactivo fácilmente detectable y medible que procede de los distintos elementos radiactivos que se hallan dispersos en la misma. Normalmente, los elementos de origen natural que más contribuyen a su radiactividad son el ⁴⁰K, el uranio, el torio y los descendientes de ambos.

La distribución de los radionucleidos en la geosfera depende del medio geológico, por ejemplo, los terrenos graníticos poseen un contenido mayor de U, Ra y Th que los terrenos sedimentarios, y de los procesos que los concentran en un lugar y medio específico [1]. Las actividades humanas también pueden incrementarlos localmente, debido entre otras, a las

industrias NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials), que utilizan materias primas con un elevado contenido de radionucleidos naturales, propiciando en muchos casos la concentración de algunos de estos radionucleidos en sus subproductos o residuos y, por lo tanto, pudiendo llegar a aumentar significativamente la exposición a la radiactividad. Se consideran industrias de este tipo, entre otras, a las centrales térmicas de combustibles fósiles, a los procesos de extracción y tratamiento de minerales, al procesado de metales o la industria del fosfato [1]. En ocasiones, se emplean algunos subproductos de industrias NORM como enmienda para suelos agrícolas, con el objetivo de aumentar su productividad. Sin embargo, este hecho puede provocar no sólo un incremento en el contenido de radionucleidos naturales en el suelo, sino también la alteración de los equilibrios entre las distintas especies químicas que lo constituyen.

El comportamiento de los radionucleidos contenidos en los suelos se rige por varios aspectos, ya que depende de la forma química en la que se encuentran o son depositados en el mismo, y de las propiedades fisicoquímicas de dicho suelo, como pH, contenido en materia orgánica o arcilla, etc. En cualquier caso, suele considerarse que solo la fracción que no se encuentra fuertemente unida al suelo puede ser finalmente transferida a las plantas. Esta asociación de los radionucleidos con las partículas del suelo se puede determinar empíricamente mediante procedimientos de extracción secuencial, en el que una muestra es sometida a un proceso de extracción selectiva secuencial con diferentes reactivos químicos que poseen una fortaleza extractiva creciente. Dichos procedimientos, denominados especiaciones, permiten obtener la distribución de los radionucleidos entre las diferentes especies químicas en un sistema dado [2].

Se ha demostrado que las extracciones secuenciales son una técnica útil para los análisis de especiación de radionucleidos en muestras de suelos [3]. En la literatura se han desarrollado una gran variedad de métodos de extracción para realizar dichas especiaciones. Sin embargo, el amplio rango de procedimientos usados, hace que los resultados obtenidos en diferentes estudios sean difícilmente comparables por las condiciones de operación tan variables de cada método [4;5]. Aunque la mayoría de ellos utilizan reactivos similares, no siempre se aplican en el mismo orden o en las mismas condiciones, por lo que los resultados que proporcionan pueden ser completamente diferentes. En la Tabla 1 se muestran algunos de los métodos más utilizados:

Tabla 1. Resumen de algunos métodos de especiación

Pasos	Método					
	Tessier [6]	Fawaris [7]	Pavlotskaya [8]	Cook [9]	Schultz [10]	Riise [11]
1	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	CaCl ₂ 0,05M	H ₂ O	NH ₄ OAc 1M
2	NH ₄ AcO 1M	NH ₄ OAc 1M	NH ₄ OAc 1M	HAc 0,5M	MgCl ₂ 0,4M	NH ₂ OH·HCl 0,04M
3	NaAc (Hac)	H ₂ O ₂ + NH ₄ OAc +HNO ₃	HCl 1M	Na ₄ P ₂ O ₇ 0,1M	NH ₄ OAc	H ₂ O ₂ +NH ₄ OA c + HNO ₃
4	NH ₂ OH·HCl 1M+NH ₄ Ox	HNO ₃ 7M	HCl 6M	HOx 0,1M+ NaOx 0,175M	NH ₂ OH·HCl (HAc)	HNO ₃ 7M
5	H ₂ O ₂ +NH ₄ OAc	Residual	Residual	Residual	H ₂ O ₂ + HNO ₃	Residual
6	Residual	-----	-----	-----	HNO ₃ 8M	-----
7	-----	-----	-----	-----	Residual	-----

En conclusión, aunque no hay un método considerado universalmente como óptimo para hacer este procedimiento de extracción [12], analizar la asociación de los radionúclidos al suelo proporciona una información muy valiosa para conocer su posible transferencia a otros componentes de los ecosistemas.

El objetivo global de este trabajo consiste en analizar la biodisponibilidad de uranio y radio en un suelo, que ha sido enriquecido en condiciones controladas de laboratorio, mediante la adición de un material NORM; en concreto, fango procedente de una planta potabilizadora modificada para disminuir la Dosis Indicativa Total por consumo de agua potable.

Material y métodos

El suelo estudiado se ha sometido a un proceso de secado a 100°C hasta peso constante. Para aumentar la fiabilidad de los resultados, todos los análisis se han realizado por duplicado.

Una vez caracterizado, el suelo seco fue mezclado y homogeneizado con una cantidad bien conocida del fango, de forma tal que la masa de éste último supuso el 3.6% de la masa de suelo seleccionada o lo que es lo mismo, una cantidad equivalente a lo que supondría añadir en campo unos 600 kg de fango por Hectárea de suelo, dosificación comúnmente empleada en la fertilización de suelos con fines agrícolas [13]. Se le adicionó la cantidad de agua necesaria para que el suelo-fango estuviera al 90% de capacidad de campo.

Se controló que las características químicas del agua antes citada fueran tales que no afectaran significativamente al contenido global de los radionucleidos estudiados. La mezcla de suelo-fango-agua se dejó reposar durante un periodo de 2 meses, para que alcanzase el equilibrio iónico entre los distintos componentes, controlándose por pesada, que el porcentaje de agua en la mezcla fuera constante en el tiempo.

Para determinar el contenido total de uranio y radio, se llevó a cabo previamente la digestión total del suelo en microondas, utilizando HF, HNO₃ y HCl y así realizar las separaciones radioquímicas correspondientes. Dichas separaciones comienzan trazando las muestras con ²³²U y ¹³³Ba y homogeneizándolas. A continuación, fueron evaporadas a sequedad, redisolviendo el residuo en HCl 9M y pasándolo por una columna rellena de resina Dowex 1x8. El uranio queda retenido en la resina mientras que el radio se eluye con la fracción de HCl 9M. Para extraer el uranio se utiliza HNO₃ 8M, que se coprecipita posteriormente con NdF₃ para preparar la fuente alfa [14]. A continuación, se realiza una coprecipitación del radio con MnO₂ y una posterior extracción líquido-líquido empleando tributilfosfato (TBP) para eliminar interferentes. Por último, se prepara la fuente haciendo coprecipitar el radio con un portador de bario en forma de sulfato de bario (radio) y se deposita en una plancheta de acero inoxidable de 4cm de diámetro [15]. Estos procedimientos están amparados bajo la acreditación ENAC que posee el laboratorio LARUEX, según la ISO 17025.

Por otra parte, para conocer las formas químicas en las que mayoritariamente se encuentran los radionucleidos naturales en el suelo, es preciso realizar su especiación química. Para ello,

se han tomado 4g de suelo, a los que se le ha aplicado un método de extracción basado en los trabajos de especiación realizados por Pavlotskaya [8], ya que es el más usado en investigación de suelos en agricultura. Dicho método considera las siguientes fracciones: 1, intercambiable (extraída con NH₄OAc en proporción 1:10), con las especies más fácilmente disponibles; 2, extraíble con ácidos diluidos (HCl 1M en proporción 1:10), que representa a los radionucleidos potencialmente disponibles, 3, extraíble con ácidos concentrados (HCl 6M en proporción 1:2), que representa a las fracciones fuertemente ligadas, y 4, residual.

Resultados y discusión

En primer lugar, de la caracterización del suelo empleado en el estudio se concluyó que es de tipo mineral, debido a que su densidad aparente (1.034 kg/L) está comprendida entre 1-1.8 kg/L, posee poca materia orgánica, un 9.7% y una alta porosidad, un 49%. Respecto a su textura, es un suelo Franco-arenoso. Con un pH de 7.8, que lo clasifica como medianamente alcalino y, debido a su alta conductividad, 3770 µS/cm, es un sustrato muy adecuado para su uso en agricultura.

Por otra parte, en la Tabla 2 se muestran los datos obtenidos del contenido total de ²³⁴U, ²³⁸U, y ²²⁶Ra tanto en el suelo original, como en el modificado por la adición del fango de ETAP.

Tabla 2. Contenido total de uranio y radio en los suelos y el fango empleados

Sustrato	Radionucleido		
	²³⁴ U (Bq/kg)	²³⁸ U (Bq/kg)	²²⁶ Ra (Bq/kg)
Suelo	50 ± 6	50 ± 6	55 ± 8
Fango	7000 ± 660	1260 ± 120	6340 ± 690
Suelo modificado	294 ± 34	92 ± 11	276 ± 39

Como se puede observar, la adición del fango al sustrato aumentó significativamente la concentración de radionucleidos en el mismo, en un factor 6, 2 y 5 para el ²³⁴U, ²³⁸U y ²²⁶Ra, respectivamente. Por otra parte, también se observa una modificación del cociente ²³⁴U/²³⁸U

para el compuesto suelo+fango (3.2 ± 0.5), con respecto al existente en el suelo originalmente utilizado (1.00 ± 0.17).

Debido a que se adiciona fango en una proporción baja (3,6%), el suelo resultante posee un contenido radiactivo inferior a los 500Bq/kg que establece la Unión Europea como límite en ^{238}U y ^{226}Ra para clasificar a los materiales como exentos [16].

Para ver la distribución de los radionucleidos en las distintas fracciones, se presentan a continuación las Figuras 1 y 2, en las que se cuantifican los resultados de las especiaciones como porcentaje de actividad detectada en cada una de las fracciones de la muestra, A_f , con respecto a la actividad total de la misma, A_T , para uranio y radio, según la Ecuación (1):

$$A_f = \frac{A_f}{A_T} \times 100 \quad (1)$$

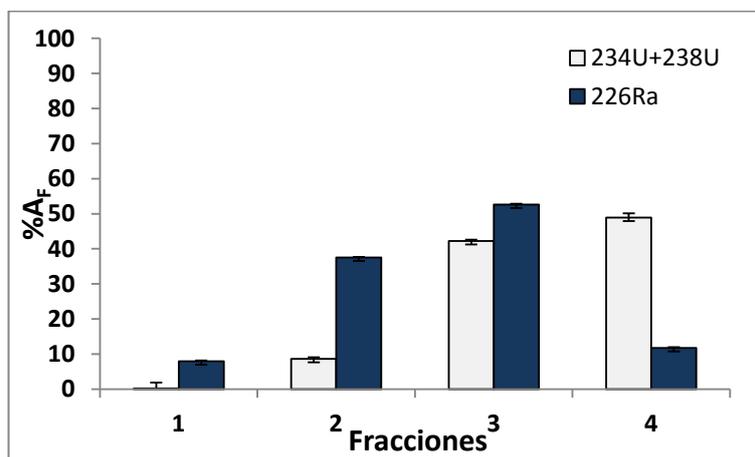


Figura 1. Especiación química del suelo original expresado porcentualmente

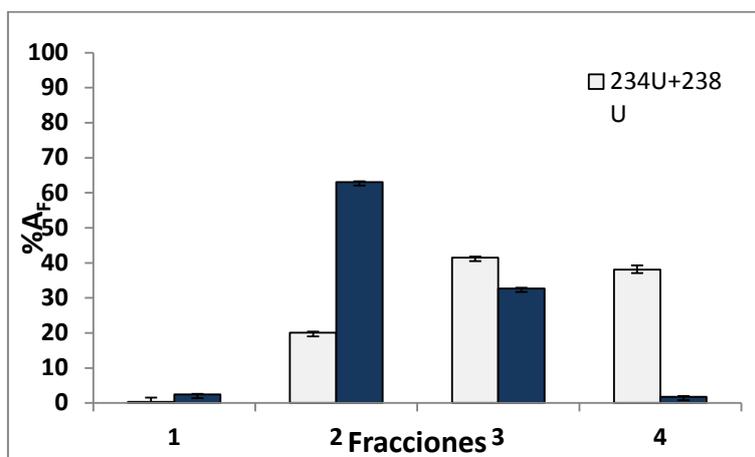


Figura 2. Especiación química del suelo modificado con fango, expresado porcentualmente

Los dos radioisótopos del uranio se han representado conjuntamente en las figuras debido a que tienen el mismo comportamiento químico.

En todos los casos, la concentración de radionucleidos en la fracción intercambiable (1) es prácticamente nula.

Se observa que en el suelo original, el uranio se concentra prácticamente en las fracciones residual (4), aproximadamente el 50% de la actividad total, y en la soluble con ácido fuerte (3), con algo más del 40%, mientras que el radio tiene su máximo en la fracción 3, con un 48%, seguido de la fracción extraíble con ácido diluido (2), en la que se encuentra el 35% del mismo. Este comportamiento indica que el uranio se encuentra más fuertemente unido que el radio a las partículas de suelo.

La adición del fango al suelo provoca una modificación de las características del suelo, lo que se refleja en un cambio en la distribución de los radionucleidos, como puede verse en la Figura 2: aumenta significativamente la proporción de uranio y radio existente en la segunda fracción. En concreto, aumentó en un factor 2,3 para el uranio y 1,7 para el radio.

Es importante determinar el grado de asociación de los radionucleidos naturales al suelo para predecir su posible transferencia a plantas que favorezcan su introducción en la cadena trófica. Sin embargo, una de las mayores dificultades de estos procedimientos de extracción secuencial es la interpretación de los resultados [17], haciéndose necesario identificar las fracciones biodisponibles de los radionucleidos que contienen.

Para poder caracterizar la biodisponibilidad, se asume como hipótesis de trabajo que la fracción de radionucleidos fuertemente ligados a las partículas del fango no serán incorporables a las plantas [18]. Por ello, se considera como fracción biodisponible, a la suma de la intercambiable (1) y soluble en ácido diluido (2). Los resultados para los radionucleidos estudiados se presentan resumidamente en la Figura 3.

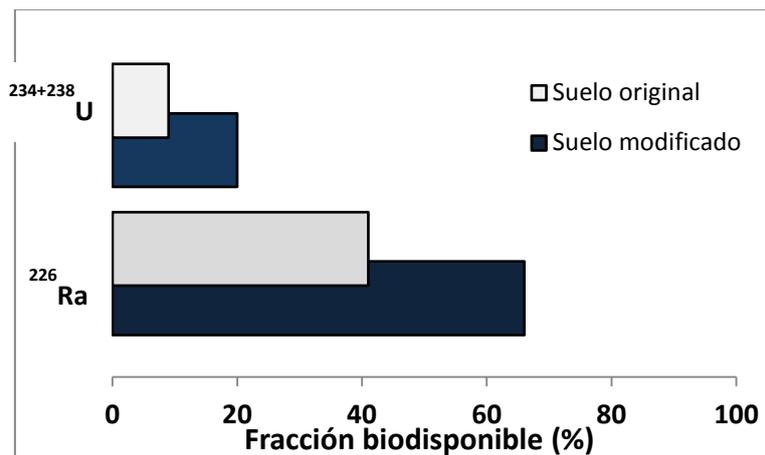


Figura 3. Estimación de la fracción biodisponible

La Figura muestra un aumento considerable de la biodisponibilidad potencial de los radionucleidos estudiados al añadir al suelo un material NORM como el fango de ETAP, pasando de un 9 a un 20% en el caso del uranio, y de 40 a 66% para el radio. De nuevo, se comprueba que el radio es el radionucleido más biodisponible.

Conclusiones

Añadir un material NORM, como el fango de ETAP, para mejorar las características de un suelo agrícola, aumenta el contenido radiactivo del suelo, así como la biodisponibilidad de uranio y radio en el suelo modificado. Esta biodisponibilidad es mayor para el radio que para el uranio, tanto en el suelo original como en el modificado.

Agradecimientos

La realización de este estudio ha sido posible gracias al proyecto concedido en 2011 al laboratorio de radiactividad ambiental, LARUEX, por el Ministerio de Ciencia e Innovación, MICIIN, referencia FIS2011-29788, dentro del subprograma de proyectos de investigación fundamental no orientada.

Bibliografía

- [1] IAEA 2003, Extend of Environmental Contamination by Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) and Technological Options for Mitigation. IAEA Technical reports series n°419, Vienna.
- [2] Tempeton, D.M.; Arese, A.; Cornelis, R.; Sanielsson, L.G.; Muntanau, H.; Van Leeuwen, H.; Lobinski, R.,2000. *Pure Appl. Chem*, 72(9), 1953.
- [3] Oughton, D.H., Salbu, B., Riise, G., Lien, H., Oestby, G., Noren, A. Radionuclide mobility and bioavailability in Norwegian and Soviet soils. *Analyst* 1992; 117, 481–486.
- [4] Filgueiras A. V., Lavilla I. y Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 2002; 4, 823-857.
- [5] Blanco P., Vera Tomé F., Lozano J.C. Sequential extraction for radionuclide fractionation in soil samples: a comparative study. *Applied Radiation and Isotopes* 2004; 61, 345–350.
- [6] Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Visón, M. *Anal. Chem.*, 1979; 57 (7):844-851.
- [7] Fawaris, B.H.; Johanson, J.K. *Sci. Total Environ.*, 1995;170,221-228.
- [8] Pavlotskaya, F.I. Migration of radioactive products from global fallout in soils. Moscow, Atomizdat. 1974
- [9] Cook, G.T.; Baxter, M.S.; Duncan, H.J.; Toole, J.; Malcolmson, R. *Nucl. Ins. Meth. Phys.Res.* 1984; 223, 517-522.
- [10] Schultz, M.K.; Inn, K.G.W.; Lin, Z. C.; Burnett, W.C.; Smith, G; Biegalski, S.R.; Filliben, J. *Appl. Radiat. Isot.* 1998; 49(9-11),1289-1293.
- [11] Riise, G.; Børnstad, H. E.; Lien, H. N.; Oughton, D.H.; Salbu, B. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1990; 142(2), 531-538.
- [12] Guillén J., Baeza A., Salas A. Speciation of radionuclides in terrestrial and aquatic ecosystems. In: Javier Guillén Gerada Editor. *Radionuclides: Sources, Properties and Hazards*. NOVA Science Publishers. INC. 2012.
- [13] Finck A. *Fertilizantes y fertilización*. Ed. Reverté. 1988.
- [14] Sill, C.W. Precipitation of actinides as fluorides or hydroxides for high resolution alpha spectrometry. *Nucl. Chem. Waste Manage.* 1987; Vol 7, pp.: 201-215
- [15] Baeza A., del Río L.M., Jiménez A. Procedure for Simultaneous Determination of ^{223,224,226,228}Ra by Alpha and Gamma Spectrometry. *Radiochim. Acta* 1998; 83, 53-60.
- [16] EU, European Commission, Radiation protection 122, 2002. Practical use of the concepts of clearance and exemption. Part II: Application of the concepts of exemption and clearance to natural radiation sources.

- [17] Kennedy V.H., Sanchez A. L., Oughton D. H., Rowland A. P., 1997. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. *Analyst*, 122. 89R-100R.
- [18] Baeza A., Guillén J., Mietelski J. W., Gaca P., 2006b. Soil-to-fungi transfer of ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, and ^{241}Am . *Radiochim. Acta*, 94, 75-80.

MOVILIDAD DE ISÓTOPOS DE URANIO Y TORIO EN FOSFOYESOS

S.M Pérez-Moreno, M.J. Gázquez, and J.P. Bolívar*

Departamento de Física aplicada, Universidad de Huelva.

**Corresponding author: E-mail: sylvipm@gmail.com, Tel.: +34-959219793, Fax: +34-959219777*

Resumen

El propósito de este trabajo ha sido aplicar el procedimiento de extracción secuencial, denominado "BCR" (Community Bureau of Reference), con el fin de cuantificar la movilidad de los radionucleidos naturales (isótopos de U y Th), en el fosfoyeso almacenado en los depósitos de Huelva, cuyo conocimiento permitiría mejorar la evaluación de su futuro potencial impacto radiológico en el medio ambiente y el público general. El BCR extrae tres fracciones según movilidad decreciente (F1, F2 y F3), más la fracción residual (FR). Los resultados muestran que la movilidad de los isótopos de torio es prácticamente nula, ya que más del 95% de dicho elemento está asociado con la fracción residual (FR). Por el contrario, los isótopos de uranio presentan una relativa alta movilidad ya que más del 20% se asocia con la F1 (fracción soluble en agua), lo que significa que hay un riesgo no despreciable de liberación de U hacia el medio ambiente en las actuales zonas de balsas sin restaurar (unas 400-500 ha).

Palabras clave: Fosfoyesos, radionucleidos, movilidad, BCR, extracción secuencial, especiación.

1. INTRODUCCIÓN

El fosfoyeso es un residuo generado en la producción de ácido fosfórico, el cual procede del tratamiento químico con ácido sulfúrico (H_2SO_4), a que se somete la roca fosfatada ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$). Dicha roca contiene altas concentraciones de impurezas (Si, Al, Fe y Ti), elementos traza (Sr, Cr, V, Zn, Y, Ni, Ba) y radionucleidos naturales (U y Th), que tras el proceso industrial quedan presentes en el fosfoyeso [1-4]. Se estima que, aproximadamente, por cada tonelada de ácido fosfórico producido, se generan de 4.5 a 5.5 toneladas de fosfoyesos.

En España, concretamente en Huelva, la producción de ácido fosfórico, y por consiguiente la generación de fosfoyesos, se inició en 1965, y se mantuvo activa durante más de 40 años. A lo

largo de este tiempo, los fosfoyesos han sido almacenados en pilas que alcanzan unos 5 m de altura y cubren una superficie de aproximadamente 1000 ha. Se estima que se han depositado alrededor de 2.5 millones de toneladas al año. Dichos depósitos se encuentran localizados en la confluencia de los ríos Tinto y Odiel, una zona estuarina de marismas saladas con un alto valor ecológico, declarada una Reserva de la Biosfera por la Unesco en 1983, y conocida como Ría de Huelva. En 1992, el gobierno regional de Andalucía restauró aproximadamente un 30% de los depósitos (zona 1), cubriéndola con una capa de 30 cm de suelo natural y una cubierta vegetal [5]. Posteriormente, fue restaurada otra proporción de depósitos (zona 4), con otros residuos industriales y materiales de construcción, más 1m de suelo y una cubierta vegetal [6]. Pero no fue hasta el 31 de diciembre de 2010 cuando el vertido de fosfoyesos fue prohibido por Tribunal Supremo de España [7].

Desde 1965 hasta el año de su cierre (2010), se han generado unos 2,5 millones de toneladas al año, por lo que se estima que existen más de 100 Mt de fosfoyesos apilados sobre las marismas del estuario de Huelva, suponiendo un potencial riesgo ambiental y para la población como consecuencia de que el apilamiento no es totalmente estanco. Este hecho permite que efluentes ricos en metales pesados y radionucleidos, debido a la lixiviación de los fosfoyesos en épocas de lluvia, lleguen a la Ría de Huelva.

Existen diversos trabajos [8-14] realizados con el fin de evaluar el impacto ambiental de las balsas de fosfoyesos y los riesgos que de ello deriva. En concreto, una de las mayores preocupaciones que envuelve a la balsa de fosfoyesos es su impacto radiológico. Varios estudios [2-4] determinaron que los fosfoyesos, compuestos principalmente por sulfato cálcico dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), se encuentran enriquecidos en isótopos de la serie del uranio procedentes de la roca fosfática usada como materia prima.

La concentración típica de uranio de dicha roca varía entre 700 a 2600 Bq kg^{-1} [6], dependiendo de su origen, encontrándose en equilibrio secular con el resto de radioisótopos. Durante el proceso de producción del ácido fosfórico, dicho equilibrio se rompe, y cada radionúclido se distribuye de forma independiente atendiendo a su solubilidad. Se ha estimado que más del 95% del contenido total de ^{226}Ra y ^{210}Pb - ^{210}Po contenido en la roca fosfatada es transferido a los fosfoyesos, mientras que el uranio es transferido de forma muy variable entre un 5-20% [2]. Según la normativa española [15]. Otro motivo de preocupación es la capacidad de lixiviación de los fosfoyesos y por tanto la contaminación de las aguas subterráneas o adyacentes a las balsas. Dado que sobre el 50% de los depósitos se encuentran

abiertos al medio ambiente (no restaurados), pueden ser afectados por las variaciones de marea y precipitaciones, que provocan la disolución de los elementos contenidos en los fosfoyesos, de modo que pueden ser transferidos a las aguas y, finalmente a los seres vivos.

Sin embargo, la determinación del contenido total de contaminantes en un residuo no es una buena medida para determinar su riesgo potencial, ya que en las condiciones ambientales habituales sólo una proporción del contenido total de los contaminantes serán móviles y/o biodisponibles. La movilidad y la toxicidad de elementos en el entorno dependen de la forma química a la que estén unidos a la fase sólida, es decir, a la especiación química de los residuos sólidos [16]. En este sentido, podemos afirmar que la peligrosidad de un material depende directamente de su capacidad para liberar contaminantes.

El avance más significativo en los estudios de extracción secuencial se produjo en **1987** cuando la **Comisión Europea** puso en marcha un programa (en el marco del BCR, Community Bureau of Reference) dirigido a la armonización de los procedimientos de extracción. En **1993** fue propuesto un **procedimiento estándar de extracción secuencial** conocido como **BCR** [18]. Las inconsistencias en la extracción de elementos trazas usando el protocolo de BCR (1993), conducen a diferentes investigaciones [19, 20] de las que resultan recomendaciones para el desarrollo de un **optimizado procedimiento BCR** (1999).

Este procedimiento ha sido aplicado en estudios anteriores para determinar la dinámica y/o el destino de las impurezas contenidas en los fosfoyesos (V, Zn, As, U, Ti, Cr, Cu, Cd, Fe,...) [16]. Ese trabajo concluyó que la extracción secuencial es una herramienta útil para evaluar la capacidad del fosfoyeso como una fuente de impurezas tóxicas móviles. El estudio determinó que de los contaminantes móviles que amenazan esta reserva natural, alrededor de 60-100% de la V, Zn, As y U, 10-40% del Ti, Cr, Cu, Cd, Fe y Ni, y 2-10% de la Y, Pb, Ce y Sr serían solubles en agua, y por lo tanto, potencialmente biodisponibles.

El propósito de este trabajo es aplicar el procedimiento optimizado de extracción secuencial "BCR" (Community Bureau of Reference), para evaluar la movilidad de los isótopos de U y Th contenidos en los fosfoyesos almacenados en los depósitos de Huelva, con objeto de evaluar su futuro potencial impacto radiológico.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MUESTREO

La balsa de fosfoyeso muestreada se encuentra localizada sobre las marismas del estuario formado por la confluencia de los ríos Tinto y Odiel, a menos de 1 km de la ciudad de Huelva. Para aplicar el procedimiento propuesto en este trabajo se ha seleccionado un punto de muestreo (Figura 1) de la zona no restaurada, del que fueron tomadas 6 muestras en profundidad con una barrena hasta alcanzar el basamento de marisma, de 50 en 50 cm aproximadamente, siendo el espesor de cada muestra en torno a 5 cm.



Figura 1. Localización de la balsa y punto de muestreo.

En la Tabla 1, se identifican los códigos de las muestras y la distancia a la que fueron extraídas con respecto a la superficie. A dichas muestras se les extrajo el agua de poro, o agua libre, y se les midieron parámetros químicos como pH y conductividad, mostrados también en la tabla 1. Se observa que ninguno de dichos parámetros presenta una tendencia con la profundidad. Los valores de pH son bajos y muy uniformes, en torno a 2.0, debido al contenido de ácido

fosfórico residual presente en los fosfoyesos. La conductividad presenta mayores fluctuaciones, siendo el valor medio unos 43 mS cm^{-1} , que es unas 100 veces superior a la típica de aguas continentales [21], lo que indica que existe elevada concentración de iones disueltos.

Muestras	Jn1	Jn2	Jn3	Jn4	Jn5	Jn6
Profundidad (m)	0	0.5	1.0	1.3	2.0	2.5
pH	-	2.05	2.03	1.97	2.02	2.05
Conductividad (mS/cm)	-	44.0	39.8	36.7	35.5	59.7

Tabla 1. Código de las muestras, localización en profundidad, pH y conductividad.

Posteriormente dichas muestras fueron liofilizadas para eliminar su contenido en humedad y homogeneizadas.

Para determinar la reproducibilidad del método fue utilizado el material de referencia certificado **BCR-701** [22,23]. Este material tiene certificado el valor de concentración para seis elementos traza (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) en las tres fracciones del método F1, F2 y F3, pero no hay aún datos para radionucleidos. En este sentido hay que destacar que, hasta el momento, no existe un material de referencia certificado del procedimiento BCR que tenga establecido la concentración de radionucleidos en cada fase. Por esta razón se hace necesaria una puesta a punto previa del método, detallada en el punto 3.1, del presente estudio.

2.2. MÉTODO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL

El grado de movilidad de los radionucleidos en las muestras se estudió aplicando el procedimiento de extracción secuencial BCR [19], basado en tres etapas de extracción (Tabla 2). Se ha tomado 1 g de cada muestra de fosfoyesos, seca y homogeneizada, para realizar las extracciones secuenciales de radionucleidos.

Fracción	Extractante	Condiciones operación
F1	Soluble en agua/ácido 40 mL de 0.11M CH_3COOH	Agitación durante 16 h a TA (*).
F2	Reducible 40 mL de 0.5M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (pH 2)	Agitación durante 16 h a TA.
F3	Oxidable 10 mL de 8.8 M H_2O_2 (pH 2) + 10 mL de 8.8 M H_2O_2 (pH 2), añadir 50 mL de 1M NH_4OAc (pH 2)	Digestión durante 1h a TA (con agitación manual ocasionalmente) y digestión durante 1 h a 85 °C; digestión durante 1 h a 85 °C; y agitación durante 16 h a TA.

FR*	Residual	10 mL de agua regia 3:1 (12M HCl + 15.8M HNO ₃)	Digestión durante 16h a TA; Digestión a TE (*) durante 2 h.
------------	----------	--	---

* La digestión del residuo no es un paso del protocolo BCR. TA: Temperatura ambiente. TE: Temperatura de ebullición.

Tabla 2. Extracción secuencial BCR

Como se puede ver en la tabla 2, en cada etapa del procedimiento se utilizan diferentes extractantes con diferente agresividad química, originándose distintas fracciones. La fracción 1 está compuesta por elementos intercambiables y solubles en agua o en condiciones ligeramente ácidas. Esta es la fracción más móvil y, por tanto, la más biodisponible y la que más fácilmente puede liberarse al medioambiente. La fracción 2 representa los elementos ligados a los óxidos y que pueden ser liberados si las condiciones cambian de óxicas a anóxicas, o sea, en condiciones reductoras (fracción reducible). La fracción 3 está compuesta por aquellos elementos unidos a los compuestos orgánicos y sulfuros, y que se pueden liberar bajo condiciones oxidantes. La suma de los tres pasos de la extracción secuencial corresponde al contenido total de elementos asociados a la fracción móvil que podría liberarse al medio ambiente. La fracción no móvil o fracción 4 corresponde con aquellos elementos asociados fuertemente a las estructuras cristalinas de los minerales, y que por tanto, es poco probable que se liberen, a menos que existan condiciones de meteorización extremas.

Para comparar la cantidad extraída de radionucleidos (F1+F2+F3+FR) con la "cantidad total" contenida en los fosfoyesos obtenida con la misma digestión ácida que la FR, se ha tomado aproximadamente otro gramo de cada muestra de fosfoyesos y se ha digerido con agua regia, siguiendo el protocolo de digestión recomendado por del procedimiento BCR [23].

2.3. ESPECTROMETRÍA ALFA CON DETECTORES DE SEMICONDUCTOR DE IMPLANTACIÓN IÓNICA (PIPS)

Cada una de las fracciones extraídas en el método de extracción secuencial (BCR modificado), ha sido sometida a un procedimiento radioquímico secuencial con tributilfosfato (TBP) y purificación con resina de intercambio iónico, donde se aislaron los isótopos de U y Th. Tras el aislamiento, los isótopos fueron electrodepositados sobre discos de acero inoxidable. Posteriormente, utilizando detectores semiconductores (tipo PIPS) de Si de implantación iónica, EG & G Ortec, han sido medidas las concentraciones de actividad de los diferentes isótopos. Por cada 5 muestras se ha realizado un blanco, ya que los reactivos pueden

introducir una cierta actividad a las muestras. Considerando el blanco, los límites de detección de los isótopos de U ($^{234,238}\text{U}$) y de Th ($^{230,232}\text{Th}$) estuvieron en torno a 0.4-0.8 mBq.

3. RESULTADOS

3.1. PUESTA A PUNTO DEL PROCEDIMIENTO

Un aspecto esencial en los métodos de extracción secuencial es verificar su repetibilidad, ya que son métodos definidos operacionalmente. Para evaluar la repetibilidad del método aplicado en este estudio se ha utilizado el material de referencia certificado BCR-701 [23], el cual sólo está certificado para un conjunto de metales pero no para radionucleidos. Se han tomado 3 alícuotas de dicho material, de 1 g cada una, siendo sometidas al procedimiento de extracción secuencial BCR. Para la identificación de las alícuotas se ha tomado el siguiente código: 1S/2S/3S que identifica la alícuota, mientras que F1/F2/F3/FR indican la fase extraída.

Los resultados obtenidos de la concentración de ^{238}U y ^{230}Th en cada fracción se muestran en la tabla 3.

Muestras	^{238}U (mBq g ⁻¹)	^{230}Th (mBq g ⁻¹)
BCR-1S-F1	1.89±0.33	2.48±0.41
BCR-2S-F1	1.89±0.34	2.71±0.32
BCR-3S-F1	1.75±0.32	3.06±0.41
Promedio	1.84±0.05	2.75±0.17
BCR-1S-F2	2.29±0.35	2.02±0.26
BCR-2S-F2	2.39±0.36	1.83±0.24
BCR-3S-F2	2.49±0.36	1.91±0.29
Promedio	2.39±0.06	1.92±0.05
BCR-1S-F3	25.08±1.40	1.43±0.26
BCR-2S-F3	24.29±1.22	1.44±0.22
BCR-3S-F3	24.93±2.03	1.89±0.27
Promedio	24.8±0.3	1.58±0.15
BCR-1S-FR	16.83±1.26	34.91±1.81
BCR-2S-FR	18.56±1.23	34.25±1.64
BCR-3S-FR	19.07±1.38	33.06±1.74
Promedio	18.1±1.4	34.1±0.5

Tabla 3. Concentraciones de U y Th extraídas en las distintas fracciones líquidas del procedimiento BCR aplicado a la muestra de referencia certificada BCR-701. La incertidumbre de la media se ha calculado como la desviación estándar de la media ($S_{media} = Sx/n^{1/2}$)

Se observa que para todas las fracciones estudiadas, tanto para el ^{238}U como para el ^{230}Th , se obtienen valores de concentración de actividades muy uniformes en las tres alícuotas, indicando que el grado de repetibilidad es muy alto. Este hecho se refleja en el valor de la incertidumbre de la media, que en general son bajos. Así, para los promedios del ^{238}U en las fracciones móviles presentan incertidumbres en torno al 1-2%, mientras que en la fracción residual es mayor (8%). Para el ^{230}Th las incertidumbres de los promedios son algo superiores como se observa en la tabla 3 (3-6% para las fracciones móviles y 1.5% para la residual). Estos resultados demuestran que el procedimiento BCR aplicado en nuestros laboratorios posee una alta repetibilidad para los isótopos de Th y U. Similares conclusiones se obtienen para los otros isótopos del U ($^{234,235}\text{U}$) y del Th ($^{232,228}\text{Th}$).

En la figura 2 se representa para cada fase la fracción extraída de cada radionucleido estudiado (^{238}U y ^{230}Th) respecto al total extraído (F1+F2+F3+FR). Tal y como se ha comentado con anterioridad, los porcentajes extraídos en cada fracción no difieren sustancialmente para las 3 alícuotas. El mayor porcentaje extraído de ^{238}U está contenido en la fracción 3 (53%), representando la fracción móvil (F1+F2+F3) aproximadamente un 60% de lo extraído. El resto (40%) queda en la fracción no móvil.

La distribución de torio en las fracciones es diferente, tal y como muestra la figura 2. En este caso, prácticamente la totalidad de ^{230}Th extraído queda en la fracción no móvil (85%), representando sólo el 15% la fracción móvil. Estos resultados están en conformidad con el comportamiento químico de este elemento [24-26], el cual posee baja solubilidad y en general, tiene tendencia a estar ligado fuertemente a la materia particulada.

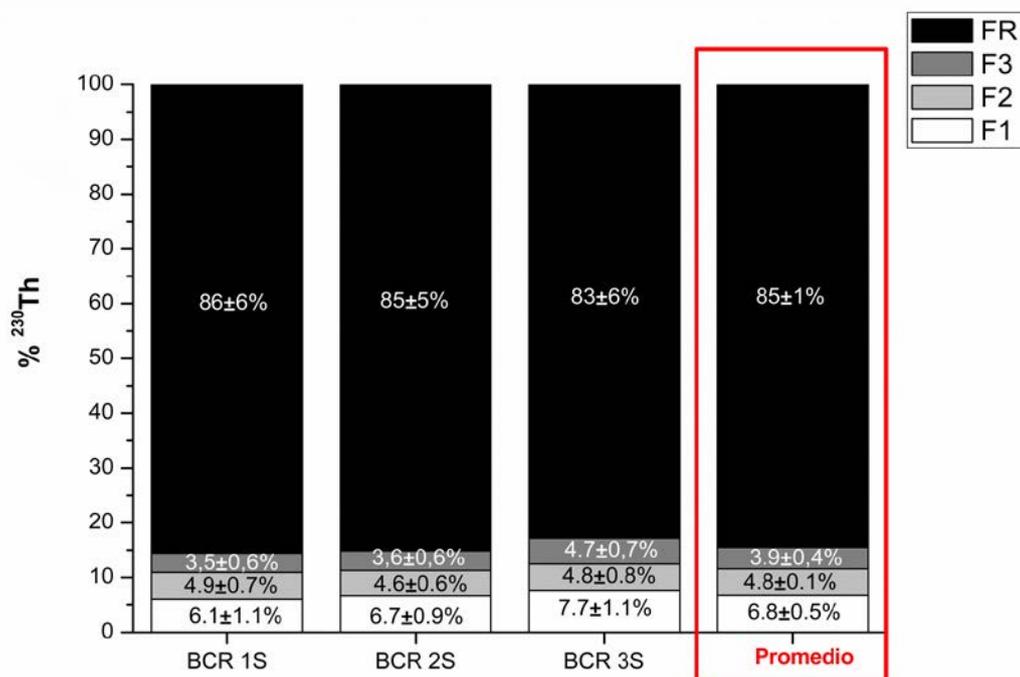
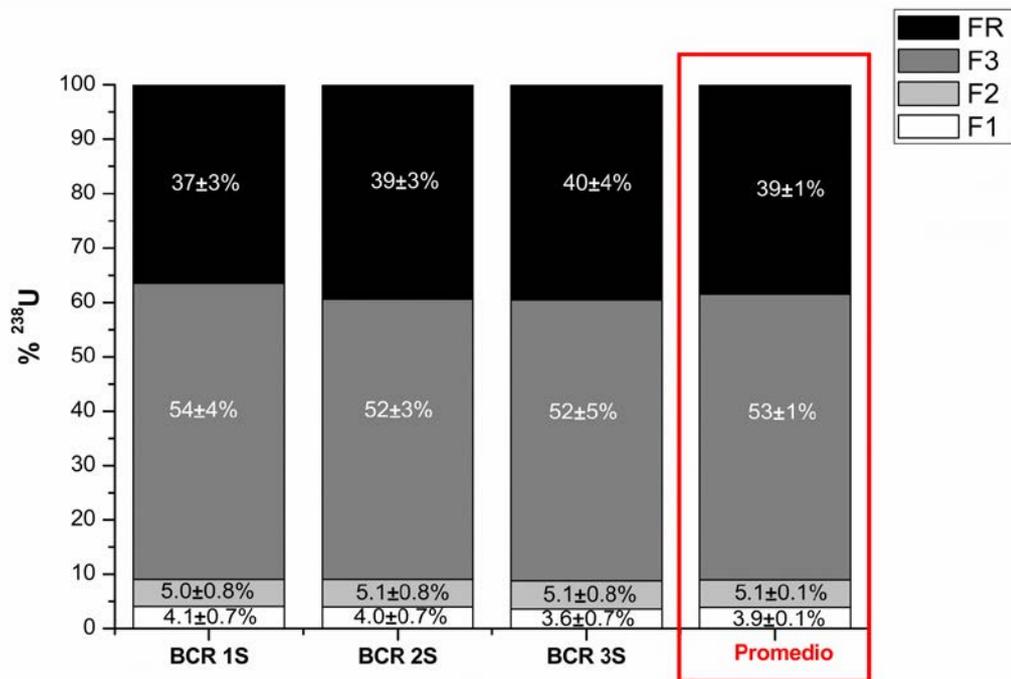


Figura 2. Porcentajes de ^{238}U y ^{230}Th extraída en cada fase para las 3 alícuotas del material de referencia certificado BCR-701.

Para la verificación del método es necesario, además, determinar si la cantidad total extraída (suma de todas las fases) es igual a la cantidad de isótopos contenidos en la muestra original,

cuyo cumplimiento ratificaría que los extractantes no interactúan entre ellos de forma significativa. Por ello, se ha comparado el "total extraído secuencialmente" con el contenido total de radionucleidos naturales en la muestra de referencia BCR-701 siguiendo el mismo método de digestión que en la fracción FR (Figura 3). Dichos resultados mostraron que el contenido total de ^{238}U es de 47 mBq g^{-1} . En el caso del torio, el contenido total obtenido (20 mBq g^{-1}) resulta ser menor que la suma de las diferentes fases. Este hecho indica que la solubilidad de la muestra se ve afectada por los extractantes utilizados en el procedimiento de extracción secuencial, ratificando que las diferentes etapas no son independientes para este radioisótopo. De modo que no podemos decir que el resultado del contenido total de torio en la muestra de referencia BCR-701 sea conclusivo, ya que sólo se ha medido una alícuota.

En la figura 3 se representa el cociente de extracción, definido como la relación entre la cantidad total de ^{238}U y ^{230}Th extraído secuencialmente en el BCR ($\sum Fi$), con respecto al contenido en el material de referencia BCR-701 (Ts), obtenido mediante digestión ácida de la muestra original. En la gráfica se identifica la línea negra como el valor teórico de eficiencia ($\eta = 1$), en el que la cantidad total extraída es la misma que la contenida en la muestra. Y con una línea roja se identifica el valor promedio de la eficiencia de extracción obtenida para las tres alícuotas, junto con su intervalo de incertidumbre. Los datos obtenidos son muy uniformes para ambos isótopos, tal y como puede observarse. En el caso del ^{238}U , el valor promedio (1.01 ± 0.02) es totalmente compatible con el valor teórico, dentro de los errores experimentales.

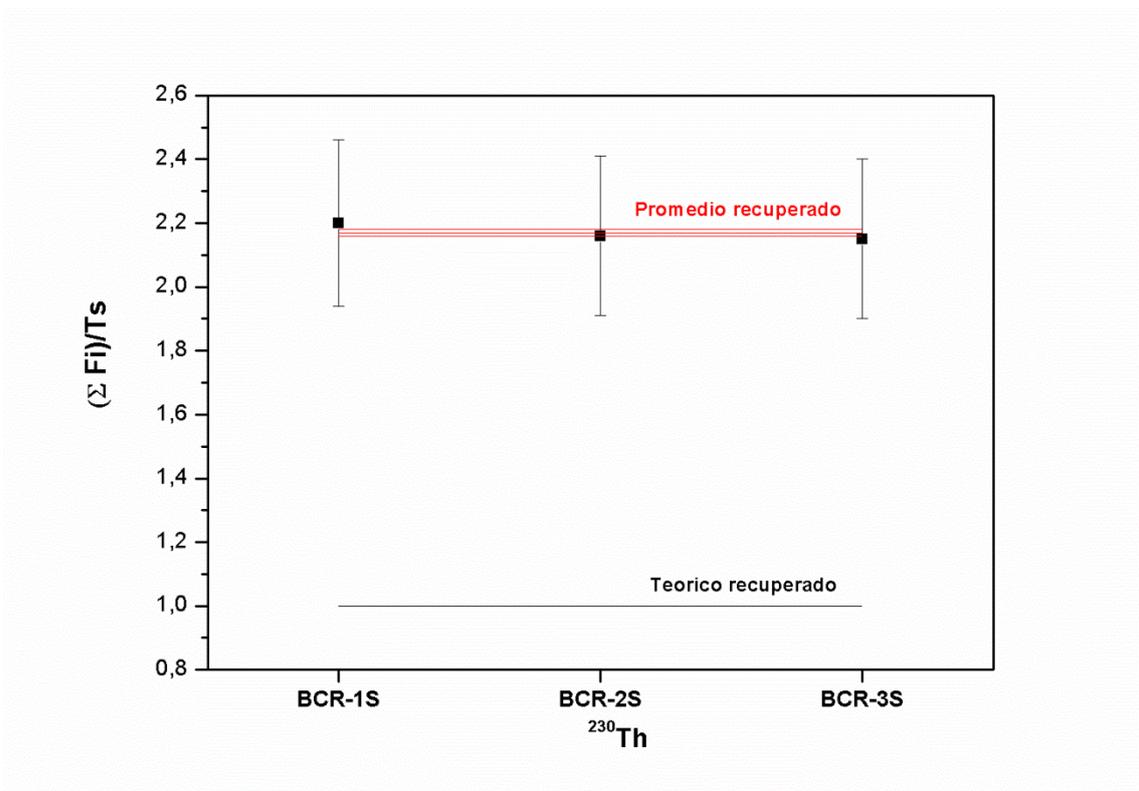
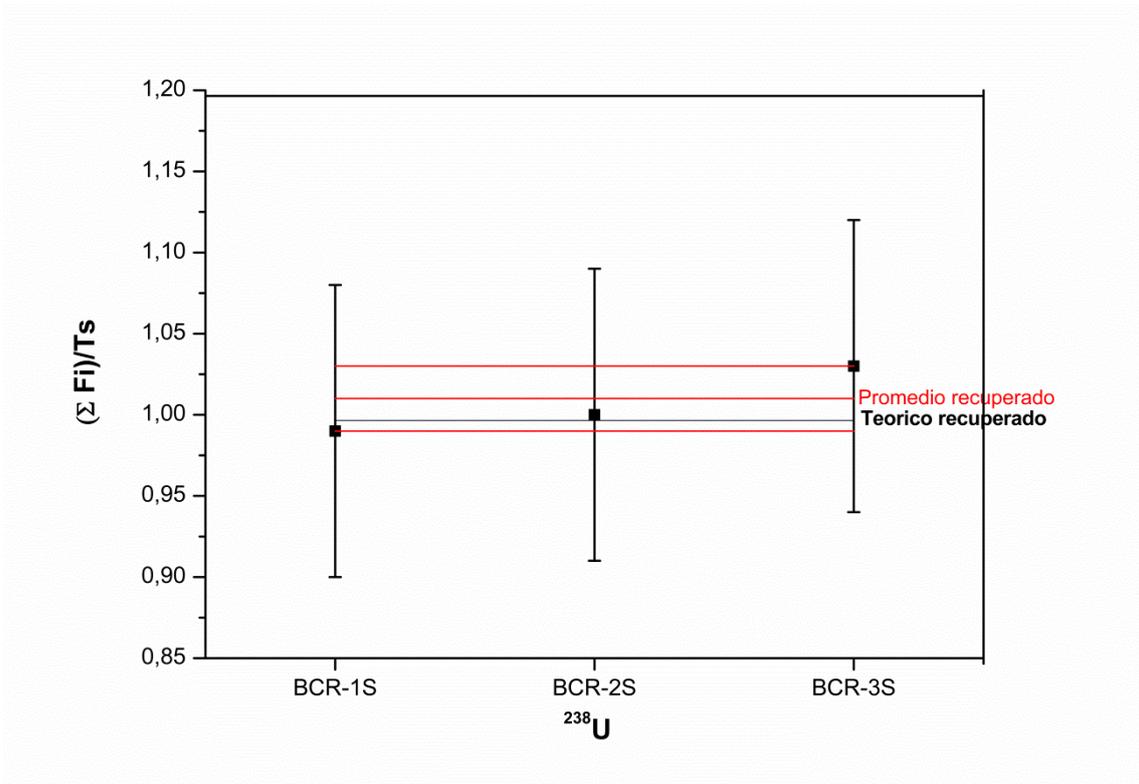


Figura 3. Eficiencia de extracción para el ^{238}U y ^{230}Th contenido en la muestra de referencia BCR-701

En el caso del ^{230}Th , como fue comentado anteriormente, el resultado de la digestión total de la muestra es menor que el obtenido en la extracción secuencial. Es por ello, que el valor promedio recuperado ($2,17\pm 0,01$) difiere del valor teórico. A pesar de ello, podemos afirmar que el procedimiento es, por tanto, reproducible para la extracción de radionucleidos. Así como para el U, la suma de las actividades obtenidas en las cuatro fracciones es similar al contenido de la muestra original si usamos la misma digestión ácida de disolución de la muestra.

3.2. DISTRIBUCIÓN DE RADIONUCLEIDOS EN EL FOSFOYESO

Tras determinar que el método de extracción secuencial BCR es reproducible para la medida de radionucleidos naturales, se aplicó a las muestras de fosfoyesos tomadas en profundidad. Los resultados obtenidos de la concentración de ^{238}U y ^{230}Th en cada fracción se muestran en la tabla 4.

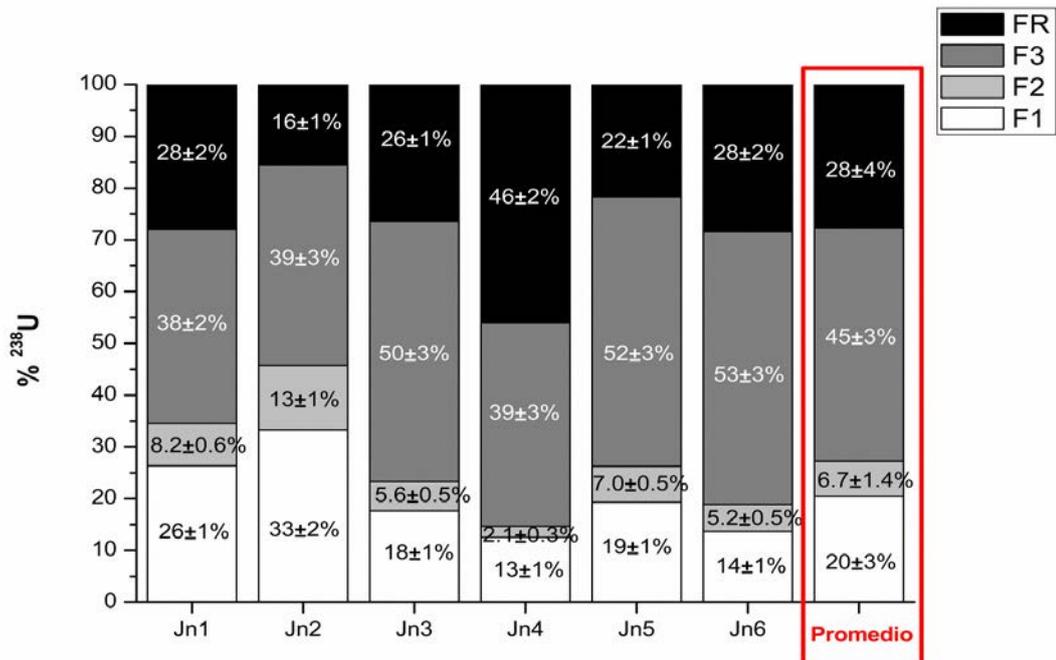
Muestras	^{238}U (mBq g ⁻¹)	^{230}Th (mBq g ⁻¹)	
Jn1	F1	32±1 (26±1)	<LD
	F2	10±1 (8.2±0.6)	0.34±1.34 (0.12±0.48)
	F3	47±2 (38±2)	6.2±1.0 (2.2±0.4)
	FR	35±2 (28±2)	273±9 (98±5)
Jn2	F1	26±1 (33±2)	<LD
	F2	9.9±1.0 (13±1)	3.4±2.5 (0.80±0.59)
	F3	30±2 (39±3)	9.3±1.6 (2.2±0.4)
	FR	12.±1 (16±1)	416±15 (97±5)
Jn3	F1	35±1 (18±1)	<LD
	F2	11±1 (5.6±0.5)	<LD
	F3	99.±5 (50±3)	9.6±0.8 (1.1±0.1)
	FR	52±2 (26±1)	828±36 (99±6)
Jn4	F1	56±2 (13±1)	3.2±1.3 (0.23±0.09)
	F2	9.4±1.2 (2.1±0.3)	0.30±2.57 (0.022±0.184)
	F3	176 ±13 (39±3)	6.8±0.8 (0.49±0.06)
	FR	206±6 (46±2)	1381±73 (99±7)
Jn5	F1	51±2 (19±1)	<LD
	F2	18±1 (7.0±0.5)	1.5±1.4 (0.27±0.26)
	F3	137±7 (52±3)	17±1 (3.3±0.2)
	FR	57±6 (22±1)	510±14 (96±4)
Jn6	F1	20±1 (14±1)	0.78±0.30 (0.18±0.07)

F2	7.7±0.7 (5.2±0.5)	1.7±1.4 (0.40±0.32)
F3	77.±3 (53±3)	8.2±0.8 (1.9±0.2)
FR	42±2 (28±2)	430±12 (98±4)

Tabla 4. Concentraciones de U y Th, en mBq g⁻¹ de fosfoyeso, extraídas en las distintas fracciones del procedimiento BCR aplicado a las muestras de fosfoyesos. Entre paréntesis se muestra el porcentaje extraído (%).

Los resultados obtenidos para la fracción más móvil F1 (20-56 mBq g⁻¹ - ²³⁸U, <1 mBq g⁻¹ - ²³⁰Th), son muy similares a los valores encontrados en estudios anteriores [27] en los que se midieron lixiviados en la misma zona de la balsa, en la cual se tomaron las muestras estudiadas en este trabajo.

Para un mejor análisis de los resultados, se ha representado en la figura 4 la cantidad de ²³⁸U y ²³⁰Th extraídos para cada fracción, con respecto al total recuperado (F1+F2+F3+FR). Si comparamos ambas gráficas, se observa que los porcentajes extraídos en cada fase para ambos radionucleidos difieren notablemente.



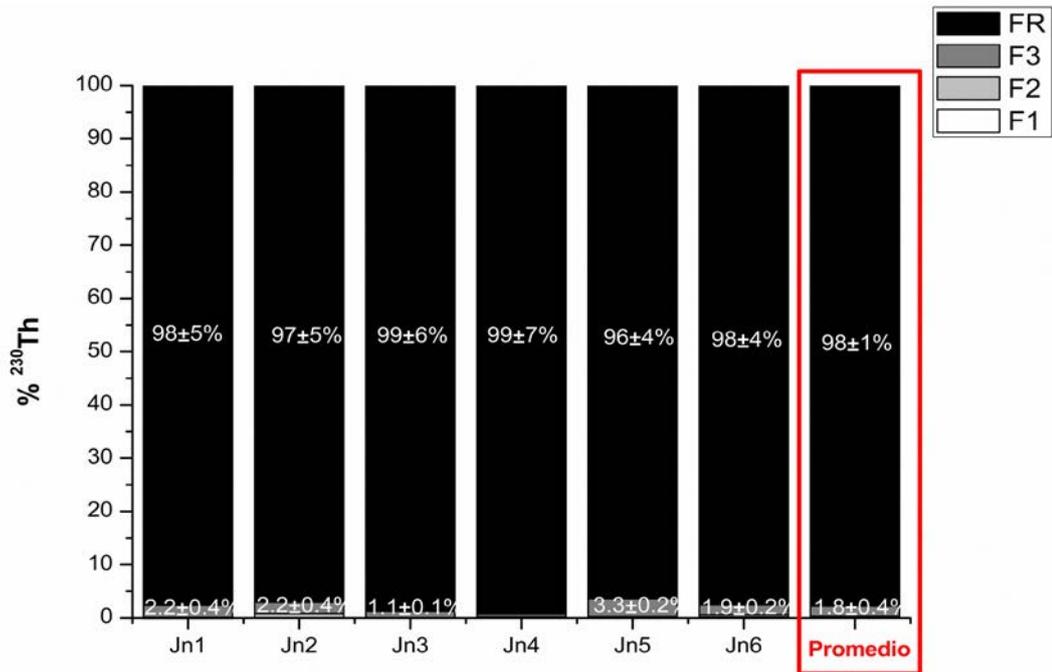


Figura 4. Porcentajes de ^{238}U y ^{230}Th extraída en cada fase para las muestras de fosfoyesos.

Para el uranio, existe una cierta dispersión entre los porcentajes extraídos dependiendo de la muestra, aunque dicho comportamiento no presenta ninguna tendencia con la profundidad. Se aprecia que el mayor porcentaje extraído de ^{238}U está contenido en la fracción 3 ($45 \pm 3\%$), representando la fracción móvil (F1+F2+F3) aproximadamente un 72% de lo extraído. El resto ($28 \pm 4\%$) queda en la fracción fija, corroborando lo obtenido para la muestra de referencia estudiada anteriormente.

La distribución de torio en las fracciones es totalmente diferente al uranio, tal y como se ha comentado antes. En este caso los resultados son muy uniformes para todas las muestras de fosfoyesos, pero tampoco presenta ninguna tendencia con la profundidad. Prácticamente la totalidad de ^{230}Th extraído queda en la fracción no móvil (98%), representando sólo el 2% la fracción móvil.

La figura 5 muestra las concentraciones totales de ^{238}U y ^{230}Th obtenidas por digestión ácida directa de las distintas muestras. En esta figura se observa que las concentraciones de los isótopos de U y Th varían de unas muestras a otras, pero, nuevamente no se observa tendencia alguna con la profundidad. Este resultado es esperable si se tiene en cuenta que la composición del fosfoyeso tampoco sigue un determinado patrón con la profundidad, ya que

ésta sólo dependerá del tipo de roca fosfatada (materia prima del proceso industrial), modificaciones en el proceso industrial y del tiempo almacenado en la balsa, o sea, la composición y propiedades iniciales del fosfoyeso almacenado es muy variable tanto en extensión como en profundidad [6].

La mayor concentración de ^{238}U (400 mBq g^{-1}), junto con la mayor concentración de ^{230}Th (1073 mBq g^{-1}) coinciden en la muestra Jn4, que se encuentra a aproximadamente 1.3 m de profundidad. Por otro lado, la concentración de actividad más pequeña encontrada para el ^{238}U y el ^{230}Th fue de 75 mBq/g y 391 mBq/g , respectivamente, encontrándose en la muestra Jn2, aproximadamente a 0.5 m de profundidad. En general se observa que el patrón de concentraciones con la profundidad es muy similar para ambos radionucleidos, estando probablemente relacionado este hecho con el origen del mineral usado en su día para cada capa de la balsa, de forma similar a como se forma una columna sedimentaria.

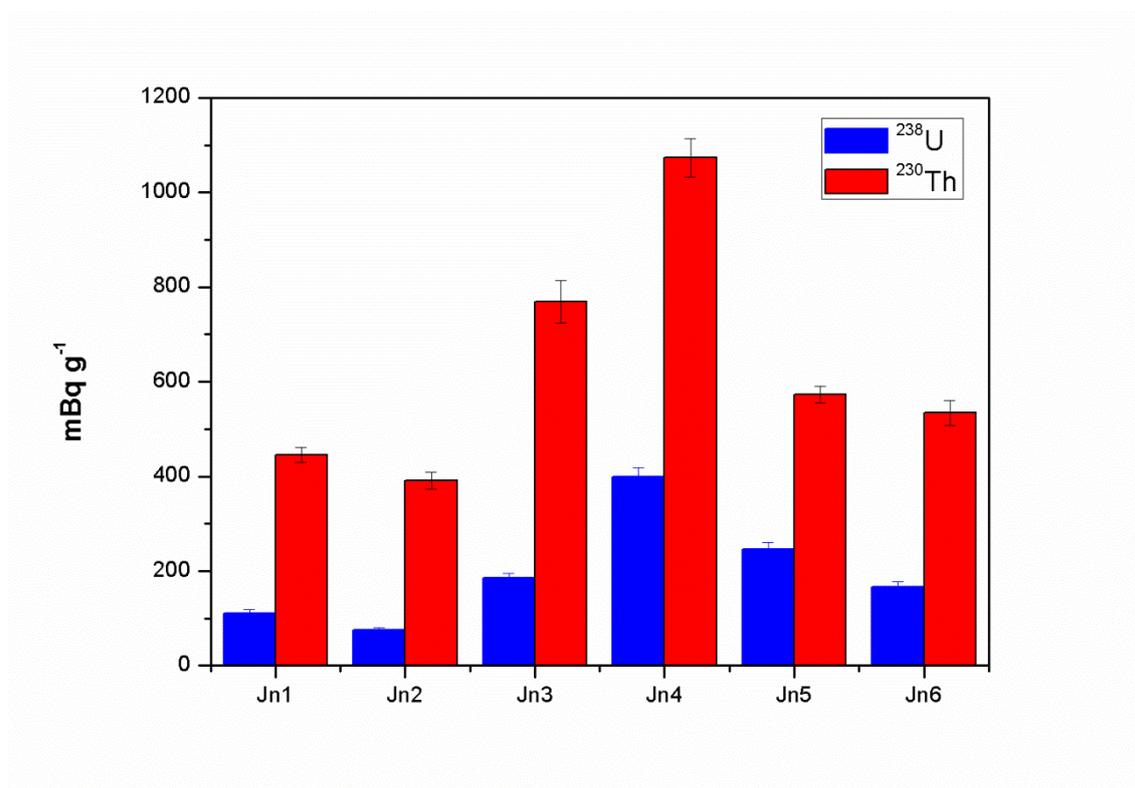
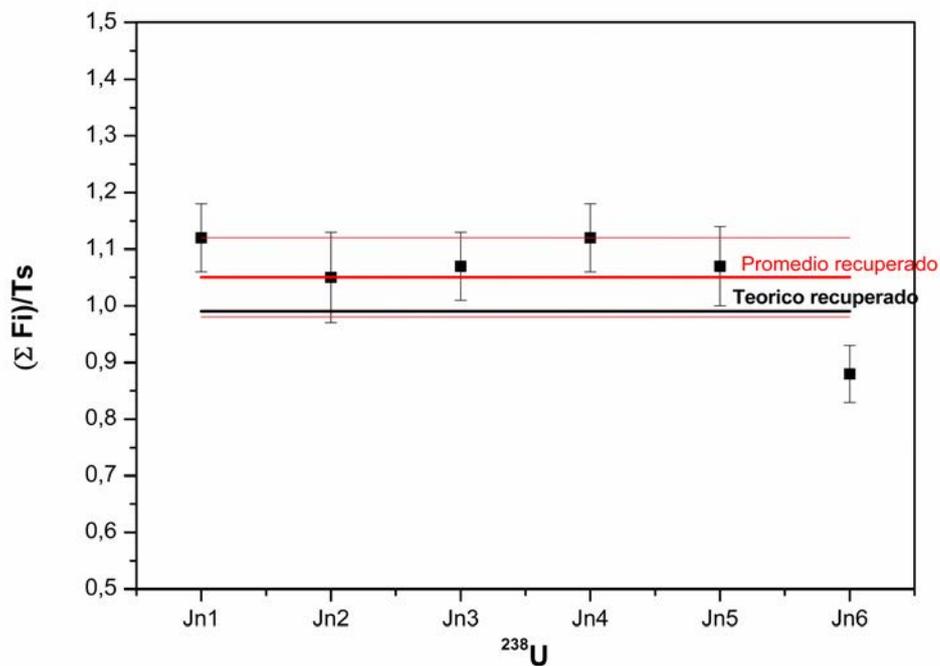


Figura 5. Concentraciones totales de ^{238}U y ^{230}Th (mBq g^{-1}), en las muestras de fosfoyeso.

Por último, para cada radioisótopo, fue evaluado la "eficiencia de extracción" ($\varepsilon = (\sum F_i)/T$), la concentración total extraída entre las cuatro fracciones ($\sum F_i$) dividida entre la cantidad

extraída por digestión ácida directa del fosfoyeso (T), del mismo modo que en la puesta a punto del procedimiento (apartado 3.1). En la figura 6 se representa los resultados para ambos radioisótopos. Puede verse que para el uranio las eficiencias de extracción son más uniformes que para el torio, pero en ambos casos el valor promedio (1.05 ± 0.04 para el ^{238}U , y 0.98 ± 0.09 para el ^{230}Th), es compatible con el valor teórico de la unidad, dentro de los errores experimentales (4% para el ^{238}U y 9% para el ^{230}Th).



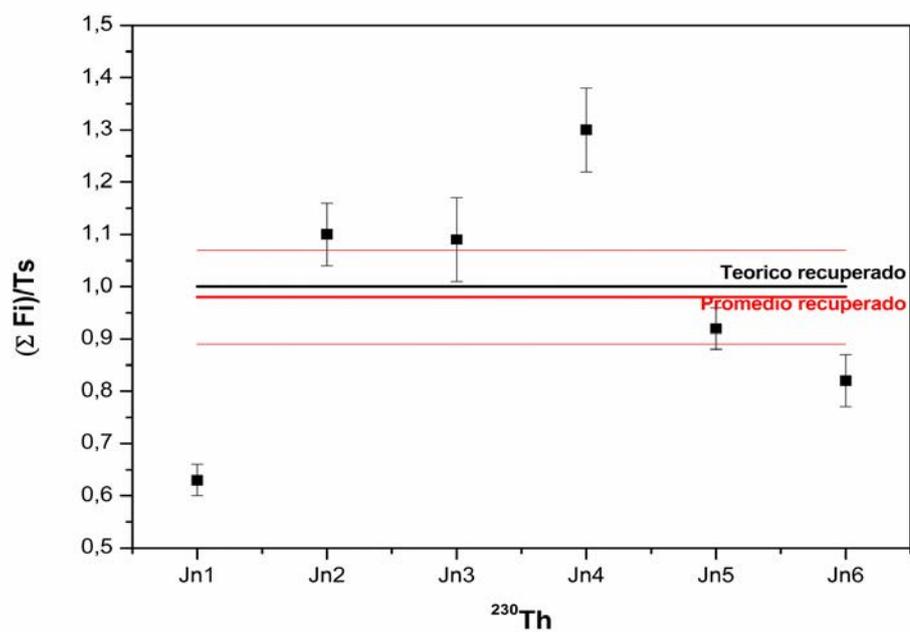


Figura 6. Eficiencia de extracción para el ^{238}U y ^{230}Th contenido en las muestras de fosfoyesos.

4. CONCLUSIONES

El propósito de este trabajo ha sido poner a punto y aplicar un procedimiento de extracción secuencial, denominado "BCR" (Community Bureau of Reference), para determinar la movilidad ambiental de los radionucleidos naturales en los fosfoyesos almacenados en los depósitos de Huelva.

El procedimiento se ha validado para la medida de isótopos de U y de Th, utilizando el material de referencia certificado BCR-701. Los resultados encontrados confirman que dicho procedimiento es reproducible para las cuatro fracciones secuenciales de la extracción de radionucleidos, así como eficiente en la extracción de la totalidad de los radionucleidos contenidos en la muestra original, o sea, la fracción extraída en total para las cuatro fracciones del procedimiento es similar a la obtenida por digestión ácida directa de la muestra.

Las conclusiones más relevantes de este estudio indican que:

- (i) La movilidad del torio en fosfoyesos es prácticamente nula, ya que el 98% está contenido en la fracción inmóvil o fracción residual (FR), implicando este resultado que el potencial impacto radiológico es muy bajo en las condiciones ambientales habituales en las que se encuentran las balsas. Esta conclusión es totalmente compatible con las bajas concentraciones de ^{230}Th medidas en los lixiviados emitidos al estuario por las actuales balsas de fosfoyeso.

- (ii) Por el contrario, el uranio muestra una movilidad mayor. Por tanto, si se consideran las condiciones a las que están expuestas las balsas de fosfoyesos (inviernos lluviosos y veranos secos y cálidos), las fracciones más contaminantes para el medio ambiente son la intercambiable y la oxidable, lo que implica que aproximadamente el 65% del contenido total podría liberarse al medio acuático en balsas sin restaurar, lo que representa una cantidad de uranio no despreciable si tenemos en cuenta que hay 100 Mt de fosfoyesos. Este resultado supondría una liberación al medio ambiente de, en el caso más desfavorable, de unos $2.6 \cdot 10^{13}$ Bq de ^{238}U .

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.P. Bolivar, R. Garcia-Tenorio, M. Garcia-Leon. Enhancement of natural radioactivity in soils and salt-marshes surrounding a non-nuclear industrial complex. *The Science of the Total Environment* 173/174 (1995) 125-136.
- [2] J.P. Bolívar, García-Tenorio, R., García-Leon, M. On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (1996) 214, 77-88.
- [3] J.P. Bolivar, J.E. Martín, R.Garcia-Tenorio, J.P.Perez-Moreno, J.L. Mas. Behaviour and fluxes of natural radionuclides in the production process of a phosphoric acid plant. *Applied Radiation and Isotopes* 67 (2009) 345–356.
- [4] M. Rentería-Villalobosa, I. Vioquea, J. Manteroa, G. Manjóna. Radiological, chemical and morphological characterizations of phosphate rock and phosphogypsum from phosphoric acid factories in SW Spain. *Journal of Hazardous Materials* 181 (2010) 193–203.
- [5] J. L. Mas, J. P. Bolivar, R. García-Tenorio, J. L. Aguado, E. G. San Miguel, and J. Gonzalez-Labajo. A dosimetric model for determining the effectiveness of soil covers for phosphogypsum waste piles. *Health Physics* January 2001, Volume 80, Number 1.
- [6] J.L. Mas, E.G. San Miguel, J.P. Bolívar, F. Vaca, J.P. Pérez-Moreno. An assay on the effect of preliminary restoration tasks applied to a large TENORM wastes disposal in the south-west of Spain. *Science of the Total Environment* 364 (2006) 55–66.
- [7] DIRECTIVA 96/61/CE DEL CONSEJO de 24 de septiembre de 1996 relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación.
- [8] P.M. Rutherford, M.J. Dudas, R.A. Samek P. Review article Environmental impacts of phosphogypsum. *The Science of the Total Environment* 149 (1994) 1-38.
- [9] M. Rutherford, M. J. Dudas and J. M. Arocena. Radioactivity and elemental composition of phosphogypsum produced from three phosphate rock sources. *Waste Management & Research* (1995) 13, 407-423.
- [10] J.E. Martín, J.P. Bolivar, M.A. Respaldiza, R. Garcia-Tenorio, M.F. da Silva. Environmental impact of fertilizer industries evaluated by PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 103 (1995) 477-481.
- [11] J.P. Bolivar, R. Garcia-Tenorio And F. Vaca. Radioecological study of an estuarine system located in the south of Spain. *Wat. Res.* Vol. 34, No. 11, pp. 2941±2950, 2000.
- [12] J.P. Bolivar, R. Garcia-Tenorio, J.L. Mas, F. Vaca. Radioactive impact in sediments from an estuarine system affected by industrial wastes releases. *Environment International* 27 (2002) 639– 645.

- [13] J.L. Aguado, J.P. Bolívar, E.G. San Miguel, R. García-Tenorio. Ra and U isotopes determination in phosphogypsum leachates by alpha-particle spectrometry. *Radioactivity in The Environment 2005 Volume 7*.
- [14] H. Tayibi, M. Choura, F.A. López, F.J. Alguacil, A. López-Delgado. Review Environmental impact and management of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2377–2386.
- [15] Real Decreto 783/2001, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes.
- [16] R. Perez-Lopez, J. M. Nieto, I. Lopez-Coto, J.L. Aguado, J.P. Bolivar, M. Santisteban. Dynamics of contaminants in phosphogypsum of the fertilizer industry of Huelva (SW Spain): From phosphate rock ore to the environment. *Applied Geochemistry* 25 (2010) 705–715.
- [17] A. Tessier, P. G. C. Campbell, And M. Bisson. Sequential Extraction Procedure For The Speciation Of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, Vol. 51, No. 7, June 1979.
- [18] R.P. Thomas, A.M. Ure, C.M. Davidson and D. Littlejohn. Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Analytica Chimica Acta*, 286 (1994) 423-429.
- [19] A. Sahuquillo, J.F. Lopez-Sanchez, R. Rubio, G. Rauret, R.P. Thomas, C.M. Davidson, A.M. Ure. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 382 (1999) 317-327.
- [20] G. Rauret, J. F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure and Ph. Quevauviller. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.*, 1999, 1, 57–6.
- [21] M. Toro, S. Robles, I. Tejero, N. Prat, C. Solá and D. Beltrán, 2009. Aguas continentales corrientes. Ecosistemas lóticos. En: VV.AA., Bases ecológicas preliminares para la conservación de los tipos de hábitat de interés comunitario en España. Madrid: Dirección General de Medio Natural y Política Forestal, Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino. 134 p.
- [22] A. Ross Sutherland. BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. *Analytica Chimica Acta* 680 (2010) 10–20.
- [23] G. Rauret, J.F. López-Sánchez, D. Luck, M. Yli-Haila, H. Muntau and Ph. Quevauviller. BCR information Reference materials. The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure. BCR 701. European Commission. 2001.
- [24] C. Degueldre, A. Kline. Study of thorium association and surface precipitation on colloids. *Earth and Planetary Science Letters* 264 (2007) 104–113.
- [25] G. Jia, G. Torri, R. Ocone, A. Di Lullo, A. De Angelis, R. Boschetto. Determination of thorium isotopes in mineral and environmental water and soil samples by α -spectrometry and the fate of thorium in water. *Applied Radiation and Isotopes* 66 (2008) 1478–1487.

[26] M.J. Gázquez, S. Pérez-Moreno, J. Mantero, R. García –Tenorio and J.P. Bolívar. Thorium: Chemical Properties, Uses and Environmental Effects. Chapter: Behavior of Th-Isotopes Along the Pigment TiO₂ Industrial Production Process. Nova Science Publishers. 2014.

[27] M.J. Gazquez, J. Mantero, F. Mosqueda, J.P. Bolívar, R. García-Tenorio. Radioactive characterization of leachates and efflorescences in the neighbouring areas of a phosphogypsum disposal site as a preliminary step before its restoration. *Journal of Environmental Radioactivity* 137 (2014) 79-87.

Evolución temporal de los niveles de radiactividad en el suelo superficial de Quéntar (Granada, España)

Francisco Piñero García, M^a Ángeles Ferro García

Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental, Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Univ. Granada

Resumen

En este trabajo se analiza los resultados obtenidos en las muestras de suelo recogidas anualmente en Quéntar, Granada (España), en el periodo comprendido entre 2001 - 2013. El objetivo central es determinar el contenido radiactivo de la capa superficial y estudiar su evolución e impacto radiológico.

Se han detectado radionucleidos naturales: ^7Be , ^{40}K , miembros de la familia del ^{232}Th (^{208}Tl , ^{212}Bi , ^{212}Pb , ^{228}Ac) y de la serie del ^{238}U (^{210}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{226}Ra) y antropogénicos: ^{90}Sr y ^{137}Cs . Las concentraciones de actividad media (Bq/kg) de ^{40}K , ^{228}Ac , ^{226}Ra , ^{90}Sr y ^{137}Cs han sido 591.3 ± 27.9 ; 46.3 ± 2.9 ; 92.51 ± 3.0 ; 10.0 ± 0.4 y 48.7 ± 1.7 , respectivamente. El impacto radiológico se puede considerar despreciable ya que la actividad equivalente de radio (R_{eq} : 142.3 - 269.4 Bq/kg), el índice de riesgo externo (0.4 - 0.7) y la dosis equivalente efectiva anual (74.1 - 143.3 $\mu\text{Sv/y}$) son inferiores a las recomendaciones internacionales.

Finalmente, se ha estudiado la evolución de los radionucleidos, las precipitaciones y las propiedades del suelo mediante el Análisis de Componentes Principales (PCA). Tres componentes explican el 84.2% de la varianza total. PC1 (59.1%) agrupa el efecto de dilución de las precipitaciones, al ^{40}K , ^{137}Cs y la serie del ^{238}U , mientras que PC2 (15.2%) y PC3 (9.9%) están controladas por la serie del ^{232}Th y las propiedades del suelo, respectivamente.

Palabras Claves: Suelo; Radionucleidos naturales; ^{137}Cs ; ^{90}Sr ; Dosis efectiva anual.

1. Introducción

El ser humano está expuesto en su día a día a las radiaciones ionizantes y una de las principales contribuciones son las radiaciones naturales que provienen de los suelos. Las concentraciones de radionucleidos presentes en los mismos, no son homogéneas, y dependerán de la región, de la composición de los suelos y las rocas presentes en la zona [1] [2]. Por tanto, el estudio de este tipo de muestras será muy importante a la hora de evaluar el comportamiento y la evolución del fondo de la radiaciones naturales [3]. Las fuentes principales de la radiación gamma externa son los radionucleidos de la serie del ^{238}U y ^{232}Th y el ^{40}K [3]. Además, los diferentes accidentes nucleares acontecidos a lo largo de la historia y los ensayos de armamentos nucleares han sido responsables de que en estas matrices además se encuentren trazas de radionucleidos de origen antropogénicos como son ^{90}Sr y ^{137}Cs .

Por estas razones, las medidas de radiactividad en suelo pueden ser muy útiles para conocer mejor la distribución de estos radionucleidos en el medio ambiente y así evaluar el riesgo

radiológico que puede suponer tanto para el ser humano como para la naturaleza. Con esta idea, este trabajo trata de establecer unos niveles de fondo, además de evaluar la evolución temporal y determinar el riesgo radiológico que se puede derivar de las concentraciones de actividad detectadas.

2. Materiales y Métodos

2.1. Muestreo

El punto de muestreo utilizado para el estudio se ubica en el término municipal de Quéntar (Lat.: 37°14'05"07 N; Long.: 03°23'52"01 W Altitud: 1312 m.) a 34Km de la ciudad de Granada. Una de las razones de la importancia de esta zona es su proximidad al embalse de Quéntar que se encarga junto con el de Canales de abastecer a la ciudad de Granada y su vega. El punto de muestreo fue seleccionado con la idea de establecer los niveles de fondo con el objetivo de realizar un seguimiento sistemático del mismo. Por tanto, para su elección se tuvieron en cuenta las recomendaciones dictadas por el CSN para la realización de este tipo de estudios [4]:

- Que el punto de muestreo no esté apantallado.
- Que el punto de muestreo posea poca inclinación y un buen drenaje.
- Que en el punto de muestreo no se haya visto alterado por actividades humanas ni animales.
- Que el terreno del punto de muestreo no sea pedregoso.
- Ausencia de vegetación asociada (opcional).



Figura 1. Imagen de Google Earth del punto de muestreo

En la Figura 1 se muestra una imagen de Google Earth del punto de muestreo, la imagen pone de manifiesto el cumplimiento de los criterios fijados. La metodología seguida para la recogida y conservación de las muestras de suelo ha sido la descrita por el CSN en sus procedimientos técnicos [4] [5]. Se han recolectado la capa superficial del suelo (5 cm de profundidad), mediante el uso de transectos de 25 x 25 cm². Se ha recogido 5 transectos en línea recta, por muestra, con una separación de 50 cm entre los transectos. Una vez muestreado se homogenizaron las sub-muestras, identificándola como una única muestra y anotando en su hoja de registro el peso de la muestra y los kg/m². A continuación en el laboratorio, las

muestras fueron acondicionadas, secadas y tamizadas por debajo de 0,5 mm; antes de ser sometidos a los análisis pertinentes [5].

Las muestras de suelo además fueron caracterizadas por el Instituto andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR), según los procedimientos habituales que utilizan [6]. En la Tabla 1 se recogen las propiedades Físico – Químicas del suelo muestreado. Por tanto, teniendo en cuenta las características texturales que se presenta en la Tabla 1, se puede concluir que el suelo muestreado es de tipo Franco Limoso.

Tabla 1. Caracterización Físico – Química del Suelo muestreado

Caracterización			
pH	6,5	Arcilla	12,6 %
Conductividad	446,7 $\mu\text{S/cm}$	Limo	51,8 %
Humedad	20,3 %	Arena Fina	30,4 %
Materia Volatil	19,7 %	Arena Gruesa	5,2 %

2.2. Análisis radiométrico

Para cada una de las muestras se realizó una caracterización radiológica, por espectrometría gamma (Canberra Industries Inc., USA, modelo GR-2020 7500SL). En la Tabla 2 se muestran los fotopicos utilizados para la determinación de los radionucleidos detectados. Además, se utilizó un contador proporcional de bajo fondo, (Berthold LB 770-2/5), para determinar la presencia de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, tras su separación radioquímica siguiendo el procedimiento técnico del CSN [7]. Previamente se calibraron los equipos, en energía y eficiencia y se evaluaron los fondos correspondientes a las distintas geometrías de medidas utilizadas.

Tabla 2. Propiedades Radioquímicas de los Radionucleidos Detectados

Radionucleido	$t_{1/2}$	Energía (KeV)	Yield (%)	Radionucleido	$t_{1/2}$	Energía (KeV)	Yield (%)
^7Be	53,3 d	477,6	10,4	^{212}Pb	10,6 h	238,6	43,3
^{40}K	$1,3 \cdot 10^9 \text{a}$	1460,8	11,0	^{214}Bi	19,9 m	609,3	46,1
^{137}Cs	30,2 a	661,7	85,2	^{214}Pb	26,8 m	351,9	37,6
^{208}Tl	3,0 m	583,2	84,5	^{226}Ra	1600 a	Eq. Sec. $^{214}\text{Pb}/^{214}\text{Bi}$	
^{210}Pb	22,3 a	46,5	4,3	^{228}Ac	6,2 h	911,2	25,8
^{212}Bi	60,5 m	727,3	6,6				

3. Resultados y discusión

3.1. Evolución y comportamiento

Un total de 13 muestras han sido analizadas desde 2001 a 2013, en la Tabla 3 se muestran el rango y el promedio en Bq/kg para cada uno de los radionucleidos detectados. En la tabla se puede observar como la mayoría de los radioisótopos detectados han sido de origen natural: ^7Be , ^{40}K y elementos de la familia del ^{238}U (^{210}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{226}Ra) y la serie del ^{232}Th (^{208}Tl , ^{212}Bi , ^{212}Pb , ^{228}Ac). Además, en todas las muestras se ha detectado ^{90}Sr y ^{137}Cs cuyo origen es antropogénico.

Tabla 3. Rango y Concentración de Actividad Promedio de los radionucleidos detectados

Radionucleido	Rango (Bq/kg)	Promedio (Bq/kg)	Radionucleido	Rango (Bq/kg)	Promedio (Bq/kg)
^7Be	0,5 – 19,4	8,1	^{212}Bi	35,3 – 59,2	48,1
^{40}K	346,4 – 976,5	591,3	^{212}Pb	33,4 – 54,3	46,4
^{90}Sr	1,1 – 19,1	9,3	^{214}Bi	42,1 – 109,7	78,5
^{137}Cs	17,5 – 83,4	48,7	^{214}Pb	40,9 – 111,6	80,0
^{208}Tl	10,2 – 18,0	15,2	^{226}Ra	60,4 – 124,2	92,5
^{210}Pb	91,9 – 228,1	151,1	^{228}Ac	29,2 – 57,3	46,3

En la Figura 2 se representa la concentración de actividad de ^{137}Cs versus ^{40}K , durante el periodo de muestreo estudiado. En ella se observa que el comportamiento de ambos radionucleidos es muy similar con un coeficiente de Pearson de 0,91; este resultado está en concordancia en que ambos son metales alcalinos y por tanto su comportamiento químico será muy similar. Además, también existe una buena correlación entre el ^{137}Cs y ^{90}Sr , Coeficiente de Pearson 0,66; y que estaría poniendo de manifiesto que ambos radionucleidos tienen la misma procedencia, los accidentes nucleares y los ensayos de armamento nuclear.

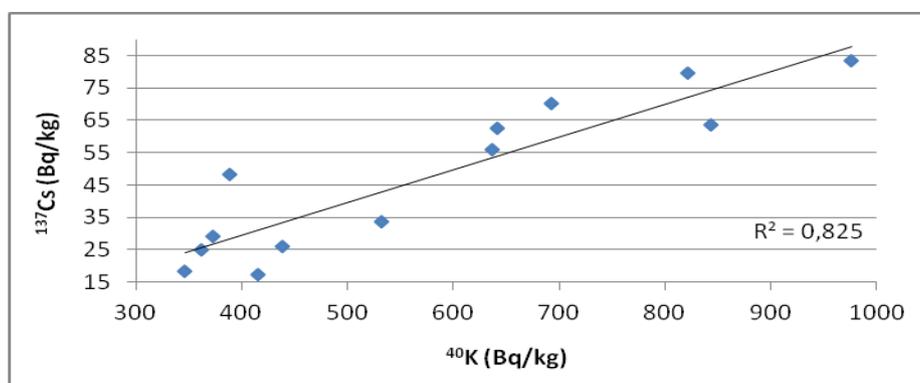


Figura 2. Concentración de actividad de ^{137}Cs (Bq/kg) vs concentración de actividad de ^{40}K (Bq/kg)

Si analizamos los resultados de la Tabla 3, considerando las series naturales del ^{238}U (^{210}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{226}Ra) y ^{232}Th (^{208}Tl , ^{212}Bi , ^{212}Pb , ^{228}Ac). Se observa, que la familia del ^{232}Th se encuentra prácticamente en equilibrio secular, mientras que por el contrario en la serie del ^{238}U dicho equilibrio no se ha alcanzado. Esto podría estar poniendo de manifiesto que los radionucleidos de la serie del ^{232}Th se encuentran asociados a la fase inmovilizada del suelo permitiendo que se alcance el equilibrio dentro de la serie.

3.2. Análisis de Componentes Principales

Se ha llevado a cabo el Análisis de Componentes Principales (ACP), con el objetivo de extraer la información más relevante de los datos y a partir de los componentes encontrar la combinación de variables que mejor describen los resultados. Además, esto nos permitirá identificar las similitudes y diferencias entre los comportamientos de las variables que representan a los radionucleidos detectados en las muestras de suelos analizadas.

Los resultados del ACP mostraron que dos Componentes Principales (CP) explicaban el 87 % de la varianza total del set de datos. CP1 explicaba el 74,2 % mientras que CP2 el 12,6 %. Para determinar que variables controlaban a las CP, se les realizó una rotación Varimax. La Tabla 4 presenta los loadings de las componentes rotadas. Se puede considerar que las variables con loadings superiores a 0,7 serán las que controlen la componente [8].

Tabla 4. Loadings de los Factores Rotados Varimax

	CP1	CP2		CP1	CP2
^{40}K	0.868	0.269	^{90}Sr	0.461	0.595
^{137}Cs	0.889	0.391	^{208}Tl	0.402	0.885
^{210}Pb	0.834	0.362	^{212}Pb	0.315	0.883
^{214}Bi	0.890	0.324	^{212}Bi	0.268	0.935
^{214}Pb	0.867	0.321	^{228}Ac	0.396	0.903
^{226}Ra	0.814	0.507			

Como se puede observar de los resultados tras la rotación Varimax, la CP2 está controlada por los radionucleidos de la serie del ^{232}Th , mientras que la CP1 está controlada por la familia del ^{238}U , ^{137}Cs y ^{40}K . Por tanto, teniendo en cuenta estos resultados podríamos concluir que la CP1 nos aportará información sobre los radionucleidos asociados a la fase móvil del suelo y que se van a ver más afectados por diferentes efectos como podría ser el de las precipitaciones. Sin embargo la CP2 nos sirve para comprender mejor el efecto que tiene sobre la muestra la

presencia de los radionucleidos asociado a la fase inmovilizada del suelo como es el caso de la familia del ^{232}Th .

3.3. Evaluación del Riesgo Radiológico

Finalmente se decidió evaluar el riesgo radiológico que suponía la presencia de los radionucleidos detectados en los suelos analizados. Para ello se calculo la tasa de dosis y la dosis efectiva, considerando la metodología propuesta por la UNSCEAR 2000 [2] y Quindos et al. [9]. Además se calcularon algunos de los parámetros y coeficientes que habitualmente se emplean para determinar el riesgo radiológico derivado de los suelos utilizados en construcción como son R_{eq} y H_{ex} (external hazard Index) [10]. La Tabla 5 muestra dichas evaluaciones y como se puede observar en los resultados se encuentran por debajo de las recomendaciones internacionales. Por tanto, se puede concluir que, desde el punto de vista radiológico, las concentraciones de actividad detectadas en las muestras de suelo analizadas no suponen ningún riesgo ni para el ser humano ni el medio ambiente.

Tabla 5. Mínimo, Máximo y Promedio de la tasa de dosis, dosis efectiva, R_{eq} y H_{ex} y comparación con los límites de referencia

	Tasa de Dosis (nGy/h)	Dosis Efectiva ($\mu\text{Sv}/\text{y}$)	R_{eq} (Bq/Kg)	H_{ex}
Mínimo	60.4	74.1	142.3	0.4
Máximo	116.8	143.3	269.4	0.7
Promedio	86.8	106.5	204.3	0.6
Límites de Referencia			370	<1

4. Conclusiones y perspectivas futuras

En este trabajo se ha analizado la evolución temporal de los radionucleidos presentes en la capa superficial de suelo que se recogen en el Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental de la Universidad de Granada como parte del Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental que se realiza bajo la coordinación del CSN. Como conclusiones más importantes cabe resaltar:

- Que se ha encontrado una evolución similar para el comportamiento de los radionucleidos ^{40}K y ^{137}Cs .
- Que los radionucleidos detectados de la serie del ^{232}Th se encuentran en equilibrio secular y por tanto se encontraran en la fase inmovilizada del suelo y su evolución se ha visto menos alterada que la de la familia del ^{238}U .

- Las concentraciones detectadas no suponen ningún impacto radiológico en la zona estudiada.

Para mejorar y profundizar más en el estudio del punto de muestreo en el que el laboratorio realiza el programa de vigilancia radiológica ambiental, nos planteamos que puede ser interesante en un futuro cercano, realizar estudios de perfiles de profundidad, para determinar mejor la distribución de los radionucleidos detectados en la zona objeto de la vigilancia.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo institucional y económico que el Consejo de Seguridad Nuclear viene dando desde el año 1992 al Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental de la Universidad de Granada. Además los autores quieren agradecer a todo el personal técnico que a lo largo del periodo estudiado han hecho posible la recolección de las muestras analizadas y a al Instituto andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR) por la caracterización físico química de las muestras de suelo.

Referencias

- [1] M. Montes, R. Mercader, M. Taylor, J. Runco y J. Desimoni, «Assessment of natural radioactivity levels and their relationship with soil characteristics in undisturbed soils of the northeast of Buenos Aires province, Argentina,» *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 105, pp. 30-39, 2012.
- [2] UNSCEAR, Sources and Effects of Ionizing Radiation, Report of the General Assembly with Scientific Annexes, vol. 1, New York, 2000.
- [3] A. Kurnaz, B. Küçükömeroglu, R. Keser, N. Okumusoglu, F. Korkmaz, G. Karahan y U. Çevik, «Determination of radioactivity levels and hazards of soil and sediment samples in Firtına Valley (Rize, Turkey),» *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 65, p. 1281–1289, 2007.
- [4] M. Herranz, R. Jiménez, E. Navarro, J. Payeras y J. Pinilla, «Procedimiento 1.1. Procedimiento de toma de muestras para la determinación de la radiactividad en suelos: capa superficial,» Serie Vigilancia Radiológica Ambiental, Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), Madrid, 2003.
- [5] A. Baeza, A. Alonso y M. Heras, «Procedimiento 1.2. Procedimiento para la conservación y preparación de muestras de suelo para la determinación de la radiactividad,» Serie de Vigilancia Radiológica Ambiental, Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), Madrid, 2003.
- [6] A. Sevilla Perea, El uso de enmiendas para la recuperación de la escombrera de una mina de Fe abandonada (Alquife, sureste español). Incidencia sobre la calidad y productividad

del suelo, Granada: Tesis Doctoral. Universidad de Granada, 2014.

- [7] M. Llauradó, I. Vallés, A. Abelairas, A. Alonso, M. Díaz, M. de Lucas, R. García y J. Suárez-Navarro, «Procedimiento 1.6. Procedimiento para la determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr en suelos y sedimentos,» Serie de Vigilancia Radiológica Ambiental, Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), Madrid, 2005.
- [8] F. Piñero-García, M. Ferro-García, J. Drozdak y C. Ruiz-Samblás, «Exploratory data analysis in the study of ^{7}Be present in atmospheric aerosols,» *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 19, pp. 3317-3326, 2012.
- [9] L. Quindos, P. Fernández, C. Ródenas, J. Gómez-Arozamena y J. Arteché, «Conversion factors for external gamma dose derived from natural radionuclides in soils,» *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 71, p. 139–145, 2004.
- [10] J. Ademola y C. Nwafor, «Radiological risk assessment of natural radionuclides in sand collected from some beaches along the coastline of southwestern Nigeria,» *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 156, p. 458–464, 2013.

