

VII JORNADAS SOBRE CALIDAD EN EL CONTROL DE LA RADIATIVIDAD AMBIENTAL

Tarragona, mayo - junio 2012





**Edici3n: Comit3 Organizador de las VII Jornadas sobre Calidad
en el Control de la Radiactividad Ambiental.**

- Miguel L3pez Tortosa
- Francesc Borrull Ballar3n
- Marçal Salvadó Artells
- Carme Aguilar Anguera
- Ramon Casanovas Alegre
- Maria Cros Torrents
- Irene Hern3ndez Gir3n
- Juan Jos3 Morant Echevarne
- Antonio Nieto Cebri3n
- Sandra Peñalver Hernando

Índice *

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

Comités	6
Prólogo	7
Programa.....	8
Conferencia inaugural	10
Sesión Plenaria 1	11
1.1. Programas de vigilancia promovidos por el CSN. Sofía Luque (Consejo de Seguridad Nuclear).....	12
1.2. Experiencia de la red espaciada. Rafael García-Tenorio (Universidad de Sevilla)	16
1.3. Experiencia de la red densa. Alberto Otero (Universidad de La Coruña)	26
1.4. Situaciones accidentales. Desarrollo de protocolos de actuación. Fernando Legarda (Universidad del País Vasco), Carmen Rey (CSN).....	35
Sesión Plenaria 2	42
2.1. Directiva de aguas. Rosario Salas (Consejo de Seguridad Nuclear)	43
2.2. Instrucción y guía sobre radiactividad natural. María Teresa Sanz (CSN)	52
2.3. Industrias NORM. Juan Pedro Bolívar (Universidad de Huelva)	56
Radón. Alejandro Martín (Universidad de Extremadura)	64
Control regulador de la gestión de los residuos NORM. Julia López (CSN)	73
2.4. Nuevas Normas (AENOR, ISO, CSN). Montserrat Llauradó (Universitat de Barcelona)....	81
Sesión Plenaria 3	97
3.1. Determinación del índice de actividad alfa total. Antonio Baeza (Universidad de Extremadura)	98
3.2. Modificación de procedimientos existentes. Agustina Sterling (CSN).....	111

3.3. Medida de radón en suelos (exhalación). Concepción Dueñas (Universidad de Málaga)	118
3.4. Barreras frente al radón (membranas). Pilar Linares (Instituto Eduardo Torroja-CSIC). 126	
Sesión Plenaria 4	134
4.1. Criterios desarrollados para la validación de procedimientos. Josefina Ortiz Moragón (Universitat Politècnica de Valencia)	135
4.2. Análisis coste-beneficio de la acreditación. Margarita Herranz (Universidad del País Vasco).....	145
4.3. Auditorías de ENAC en Laboratorios de Radiactividad Ambiental. Oscar Recuero (ENAC)	152
4.4. Experiencias de laboratorios recientemente acreditados. José Ferrero (Universitat de Valencia) y Sergio Tejada (LABAQUA).....	155
4.5. Visión de un Auditor Técnico. Isabel Vallés (Universitat Politècnica de Catalunya).....	161
Sesión Plenaria 5	167
5.1. Presentación del laboratorio de Saelices. Luis Quindós (Universidad de Cantabria)	168
5.2. Extracción de torio en muestras sólidas. Juan Carlos Lozano (Universidad de Salamanca).....	182
5.3. Aplicación de ICP masas en la determinación de radionucleidos. José Luis Más (CITIUS, Universidad de Sevilla)	191
5.4. Utilización de detectores de LaBr ₃ para espectrometría gamma en tiempo real. Ramon Casanovas (Universitat Rovira i Virgili)	202
Ponencias Jóvenes Investigadores. Sesión 1	217
1. Niveles de radionucleidos en el aire superficial de las balsas de fosfoyeso de Huelva; implicaciones radiológicas. Manuel Gázquez y Rafael Luis Lozano	218
2. Determinación de isótopos de U y Th en muestras refractarias. Juan Mantero y Manuel Gázquez.....	226
3. Impacto radiológico de los electrodos revestidos de rutilo para soldadura. Saroa Rozas ...	236
4. Evaluación de una planta piloto para la eliminación de radionúclidos. Antonio Nieto	246
5. El Uranio como marcador de procesos en un sistema fluvial: el caso del río Odiel. Mouloud Lehritani.....	253
6. Determinación de la relación isotópica ²³⁴ U/ ²³⁸ U y la concentración de U total en el estuario del río Guadalete (suroeste de España). Juan Francisco Rodrigo	276
7. Contenido radiactivo en aguas subterráneas de la isla de Fuerteventura (Canarias). María López Pérez.....	284

8. Estudios experimentales de la relación entre el ^{210}Po depositado en superficies y la concentración retrospectiva de ^{222}Rn en aire de interiores. Julián de la Torre y Ana Belén Ruano	293
9. Comparación de diferentes técnicas de medida de la concentración de radón en agua. Ana Belén Ruano y Julián de la Torre.....	302
10. Características de la deposición total en Málaga durante siete años. Elisa Gordo	312
11. Contaminación radioactiva en el océano Pacífico derivada del accidente nuclear de Fukushima. Nuria Casacuberta	319
 Sesión 2: Ponencias Jóvenes Investigadores.....	 324
1. Propuestas de mejoras de los actuales sistemas de monitorización de agua en redes de alerta radiológicas automáticas. José Manuel Caballero.....	325
2. Técnicas de detección alternativas a la detección radiométrica para la determinación de radionucleidos de larga vida media. Jessica Avivar	347
3. Sistema lab on valve para automatizar la separación y preconcentración de ^{90}Sr y ^{210}Pb en muestras de lodos de una planta de tratamiento de agua. Montserrat Mola	358
4. Puesta a punto de colectores activos de tritio en aerosoles. Antonio Rodríguez	368
5. Preparación de muestras para la obtención de la curva de autoabsorción beta para un contador proporcional. María López	379
6. Modelo matemático para la determinación de ^{226}Ra . Aplicación en aguas naturales. Jordi Fons	383
7. Comparativa entre metodologías experimental y computacional en el cálculo de factores de corrección de la eficiencia en espectrometría gamma a bajas energías. José Antonio Galván y Juan Mantero	393
8. Funcionamiento de una bomba de aspiración de aire de alto flujo en un laboratorio de radiactividad ambiental. Problemas y soluciones. Nayra I. Rodríguez	407
9. Análisis de la transferencia de radionucleidos antropogénicos a plántulas de trigo en condiciones controladas de laboratorio. Juan Gabriel Muñoz	412
10. Determinación de ^{210}Po en organismos marinos y su contribución a la dosis por ingestión. Inmaculada Díaz-Francés y José Díaz	424
11. Modulación solar del ^7Be durante el ciclo solar 23. Francisco Piñero García	435
 Listado de participantes	 445
 Instituciones y Empresas colaboradoras.....	 449

Comités

COMITÉ ORGANIZADOR

Miguel López Tortosa, Presidente

Francesc Borrull Ballarín, Vicepresidente

Marçal Salvadó Artells, Secretario

Vocales:

Carme Aguilar Anguera

Ramon Casanovas Alegre

Maria Cros Torrents

Irene Hernández Girón

Juan José Morant Echevarne

Antonio Nieto Cebrián

Sandra Peñalver Hernando

COMITÉ DE SEGUIMIENTO

Lucila M^a Ramos Salvador

Subdirectora de Protección Radiológica Ambiental. CSN

Rafael Núñez-Lagos Roglá

Universidad de Zaragoza

Fernando M^a Legarda Ibáñez

Departamento de Ingeniería Nuclear y Mecánica de Fluidos. Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad del País Vasco.

Margarita Eugenia Herranz Soler

Departamento de Ingeniería Nuclear y Mecánica de Fluidos. Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad del País Vasco.

Rafael García-Tenorio García-Balmaseda

Física Aplicada II, Facultad de Física. Universidad de Sevilla

Miguel López Tortosa

Física Médica, Departamento de Ciencias Médicas Básicas. Facultad de Medicina.
Universitat Rovira i Virgili

Prólogo

Correspondió a la Universitat Rovira i Virgili el honor de establecer el marco para el desarrollo de las VII Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental que se celebraron en el Palau Firal i de Congressos de Tarragona del 30 de mayo al 1 de junio de 2012, en una línea de continuidad de los anteriores encuentros bienales de Bilbao, Salamanca, Valencia, Sevilla, Jaca y Cáceres.

En nombre del Comité Organizador quiero aprovechar la ocasión para resaltar la inestimable colaboración recibida del Consejo de Seguridad Nuclear y de la Universitat Rovira i Virgili para la realización de las VII Jornadas y agradecer las aportaciones de la Sociedad Española de Protección Radiológica, de la Sociedad Nuclear Española y del Ajuntament de Tarragona así como de las empresas colaboradoras.

El Comité Organizador alcanza su último objetivo con la edición de las 21 ponencias presentadas en las sesiones de mesas redondas y los 22 trabajos aportados por jóvenes investigadores. La documentación que aquí se presenta refleja fielmente el contenido de las jornadas y pone de manifiesto, desde nuestro punto de vista, la consolidación de los laboratorios dedicados al control de la radiactividad ambiental, el esfuerzo personal de muchos profesionales dedicados a este tema y la calidad de las aportaciones de los jóvenes investigadores.

Nuestro agradecimiento a todos y cada uno de los participantes por su espíritu de colaboración y especialmente a los ponentes por el esfuerzo que han realizado para que hoy podamos ofrecer esta publicación en recuerdo de lo que fueron las VII Jornadas y para impulso de la octava edición.

Miguel López Tortosa
Presidente del Comité Organizador

Programa

Martes, 29 de mayo

- 17:00 Entrega de documentación en el Palau de Congressos
- 19:00 Fin de entrega de documentación

Miércoles, 30 de mayo

- 08:30 Entrega de documentación en el Palau de Congressos
- 09:00 **Inauguración de las VII Jornadas**
- 09:30 **Conferencia inaugural: El accidente de Fukushima.**
Ramon De La Vega, Subdirector de Emergencias y Protección Física en Consejo de Seguridad Nuclear
- 10:30 Café
- 11:00 **Sesión Plenaria 1: Vigilancia radiológica en España tras el accidente de Fukushima.**
Moderador: Rafael Núñez-Lagos (Universidad de Zaragoza).
 - 1.1. Programas de vigilancia promovidos por el CSN. Sofía Luque (Consejo de Seguridad Nuclear)
 - 1.2. Experiencia de la red espaciada. Rafael García-Tenorio (Universidad de Sevilla)
 - 1.3. Experiencia de la red densa. Alberto Otero (Universidad de La Coruña)
 - 1.4. Situaciones accidentales. Desarrollo de protocolos de actuación. Fernando Legarda (Universidad del País Vasco), Carmen Rey (CSN)
- 13:00 Comida
- 14:30 **Sesión Plenaria 2: Nueva Normativa.**
Moderadora: Lucila Ramos (CSN).
 - 2.1. Directiva de aguas. Rosario Salas (Consejo de Seguridad Nuclear)
 - 2.2. Instrucción y guía sobre radiactividad natural. María Teresa Sanz (CSN)
 - 2.3. Industrias NORM. Juan Pedro Bolívar (Universidad de Huelva)
Radón. Alejandro Martín (Universidad de Extremadura)
Control regulador de la gestión de los residuos NORM. Julia López (CSN)
 - 2.4. Nuevas Normas (AENOR, ISO, CSN). Montserrat Llauredó (Universitat de Barcelona)
- 16:30 Café
- 17:00 **Sesión 1: Ponencias Jóvenes Investigadores.**
Moderadoras: Carme Aguilar (Universitat Rovira i Virgili) y Raquel Idoeta (Universidad del País Vasco).
- 19:00 Descanso
- 19:30 Visita guiada: Tarragona Romana.
- 21:00 Cóctel Cena

Jueves, 31 de mayo

- 9:00 **Sesión Plenaria 3: Procedimientos.**
Moderadora: María José de Lucas.
- 3.1. Determinación del índice de actividad alfa total. Antonio Baeza (Universidad de Extremadura)
 - 3.2. Modificación de procedimientos existentes. Agustina Sterling (CSN)
 - 3.3. Medida de radón en suelos (exhalación). Concepción Dueñas (Universidad de Málaga)
 - 3.4. Barreras frente al radón (membranas). Pilar Linares (Instituto Eduardo Torroja-CSIC)
- 11:00 Café
- 11:30 **Sesión 2: Ponencias Jóvenes Investigadores.**
Moderadora: M^a Ángeles de Pablos (CEDEX).
- 13:30 Comida
- 15:00 **Sesión Plenaria 4: Gestión de la calidad.**
Moderador: José Hernández Armas (Universidad de La Laguna).
- 4.1. Criterios desarrollados para la validación de procedimientos. Josefina Ortiz Moragón (Universitat Politècnica de Valencia)
 - 4.2. Análisis coste-beneficio de la acreditación. Margarita Herranz (Universidad del País Vasco)
 - 4.3. Auditorías de ENAC en Laboratorios de Radiactividad Ambiental. Oscar Recuero (ENAC)
 - 4.4. Experiencias de laboratorios recientemente acreditados. José Ferrero (Universitat de Valencia) y Sergio Tejada (LABAQUA)
 - 4.5. Visión de un Auditor Técnico. Isabel Vallés (Universitat Politècnica de Catalunya)
- 18:00 Descanso
- 21:30 Cena de las Jornadas.

Viernes, 1 de junio

- 9:00 **Sesión Plenaria 5: Aspectos técnicos.**
Moderadora: Begoña Quintana (Universidad de Salamanca).
- 5.1. Presentación del laboratorio de Saelices. Luis Quindós (Universidad de Cantabria)
 - 5.2. Extracción de torio en muestras sólidas. Juan Carlos Lozano (Universidad de Salamanca)
 - 5.3. Aplicación de ICP masas en la determinación de radionucleidos. José Luis Más (CITIUS, Universidad de Sevilla)
 - 5.4. Utilización de detectores de LaBr₃ para espectrometría gamma en tiempo real. Ramon Casanovas (Universitat Rovira i Virgili)
- 11:00 Café
- 11:30 **Conferencia invitada¹: Métodos rápidos.** Simon Jerome (NPL, UK).
Presentadora: Margarita Herranz (Universidad del País Vasco)
- 13:00 **Clausura de las Jornadas**
- 13:30 Aperitivo de despedida

¹ Conferencia no realizada por circunstancias imprevistas del conferenciante

Conferencia inaugural

El accidente de Fukushima. Efectos. Situación actual. Actuaciones en España. Previsiones. Lecciones aprendidas.

Ramón de la Vega Riber

Subdirector de Emergencias y Protección Física del Consejo de Seguridad Nuclear

Enlace a la presentación (vídeo en formato WMV)



(Clicar sobre la imagen)

Sesión Plenaria 1

Vigilancia radiológica en España tras el accidente de Fukushima

Moderador: Rafael Núñez-Lagos (Universidad de Zaragoza)

- 1.1. Programas de vigilancia promovidos por el CSN.
Sofía Luque (Consejo de Seguridad Nuclear)
- 1.2. Experiencia de la red espaciada.
Rafael García-Tenorio (Universidad de Sevilla)
- 1.3. Experiencia de la red densa.
Alberto Otero (Universidad de La Coruña)
- 1.4. Situaciones accidentales. Desarrollo de protocolos de actuación.
Fernando Legarda (Universidad del País Vasco), Carmen Rey (CSN)

Programas de vigilancia promovidos por el CSN tras el accidente de Fukushima.

Sofía Luque Heredia ⁽¹⁾

(1) Consejo de Seguridad Nuclear (CSN).

A raíz del accidente de la central nuclear de Fukushima en Japón, el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) puso en marcha un dispositivo especial de vigilancia para el seguimiento de la contaminación radiactiva procedente de esta central a través de los valores proporcionados por las distintas redes de vigilancia radiológica ambiental de nuestro país.

Considerando las emisiones producidas por las explosiones ocurridas entre el 12 y el 22 de marzo por los tres reactores accidentados y las estimaciones del término fuente, se modelizó la dispersión de la contaminación radiactiva en la atmósfera a escala mundial por distintos organismos nacionales e internacionales como la Agencia Estatal de Meteorología española (AEMET), la agencia meteorológica francesa (METEOFRACTANCE-IRSN), la estadounidense National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) o la agencia meteorológica de Japón.

Los modelos que se utilizaron predecían la distribución de la emisión radiactiva en el aire de todo el hemisferio norte en concentraciones pequeñas y homogéneas. Según estos, en España, la entrada de la pluma se produciría alrededor del 24 de marzo por el sudoeste de la península, como así se confirmó posteriormente con los resultados obtenidos por las distintas redes y programas de vigilancia radiológica ambiental de nuestro territorio al igual que ocurrió en el resto de países europeos.

El hemisferio sur no se vio afectado por la dispersión hasta cuatro semanas después de las emisiones accidentales, fecha en la que se comenzó a detectar en Australia, Fidji y Malasia (zona pacífico-asiática) por las estaciones de vigilancia de la CTBTO (www.ctbto.org).

I. Marco legal en relación con la vigilancia radiológica ambiental en caso de emergencia.

En el ámbito internacional, los principales acuerdos u obligaciones a las que nuestro país debe responder en caso de accidente nuclear o emergencia radiológica, vienen englobadas tanto en la *Convención de pronta notificación de accidentes nucleares del Organismo Internacional de la Energía Atómica (OIEA)*, firmada y ratificada por España en Viena el 26 de septiembre 1986, (BOE 31/10/1989), y por la que cada Estado Miembro se compromete a proporcionar la información disponible relativa al desarrollo del accidente al OIEA, como en la *Convención de asistencia mutua en caso de accidente nuclear o emergencia radiológica*, firmada y ratificada en el mismo lugar y fecha, y por la que los Estados Miembros se comprometen a cooperar entre sí y con el OIEA para facilitar asistencia en caso de accidente nuclear o emergencia radiológica y ofrecer sus recursos a los Estados Partes. En ambos casos, el CSN es punto de contacto nacional.

A nivel europeo, existen dos acuerdos, el *Acuerdo de intercambio urgente de información radiológica en caso de accidente - ECURIE-UE (European Community Urgent Radiological Information Exchange)* tomado por Decisión del Consejo 87/600/EURATOM de 14 de diciembre de 1987, y por el que los Estados Miembros están obligados a informar a la UE cuando se produzca la detección, en su territorio o fuera del mismo, de niveles anormales de radiactividad que puedan ser nocivos para la salud pública, y la *Plataforma EURDEP (EUropean Radiological Data Exchange Platform)* que por Recomendación 2000/473/Euratom establece el desarrollo de un software con objeto de recabar y presentar los niveles de radiación del espacio europeo en tiempo real, presentándolos en forma de tasa dosis, a través del envío de los datos de las redes de detección automáticas de 34 países, entre los que se encuentra España.

En España, entre las obligaciones del CSN recogidas en el artículo 2 de la *Ley 15/1980 de 22 de abril de creación del CSN (reformada por la Ley 33/2007 de 7 de noviembre)*, está la obligación de este organismo de coordinar las medidas de apoyo y respuesta ante situaciones de emergencia, controlar y vigilar la calidad radiológica del medio ambiente en todo el territorio nacional, informar a la opinión pública y asesorar al gobierno respecto a compromisos establecidos con otros países u organismos en materia de seguridad nuclear y protección radiológica.

II. Dispositivo especial de vigilancia tras el accidente.

Para el dispositivo especial de vigilancia puesto en marcha en los días posteriores al accidente de la central japonesa, se contó especialmente con la participación de los laboratorios que conforman la REM (Red de Estaciones de Muestreo) dentro de la RED de Vigilancia Radiológica Ambiental nacional (REVIRA) financiada por el CSN.

Tuvieron lugar dos tipos de actuaciones, por un lado, las realizadas sobre los programas rutinarios de vigilancia, y por otro las actuaciones adicionales.

En el primer caso, se continuó con el seguimiento diario habitual de las redes automáticas de vigilancia en continuo desde la sala de emergencias del CSN (SALEM), como son, la Red de Alerta a la Radiactividad (RAR) dependiente de la Dirección General de Protección Civil y Emergencias, la Red de Estaciones Automáticas (REA) que forma parte de la anteriormente citada REVIRA, y las redes automáticas de las Comunidades Autónomas de Cataluña, Extremadura, País Vasco y Valencia. También se llevó a cabo la retirada y análisis de las muestras de aerosoles y cartuchos de radioyodos de la REM y de los Programas de Vigilancia Radiológica Ambiental en el entorno de las centrales nucleares (PVRA), se aumentó la frecuencia de muestreo y análisis de algunos tipos de muestras (filtros, cartuchos, leche, etc.), se adelantó la recolección de algunas muestras como leche, vegetales y otras y se solicitó a los laboratorios la comunicación de los resultados al CSN tan pronto como estuvieran disponibles.

Las actuaciones adicionales consistieron en el muestreo y análisis de algunas muestras específicas tomadas a raíz del accidente como vegetales, leche de vaca y

cabra, hierba, césped, agua de lluvia, o filtros de muestreo de aire procedentes de equipos de alto flujo no pertenecientes a la REM, y en la colaboración de laboratorios adicionales a los de las redes de vigilancia.

III. Resultados obtenidos tras el accidente.

En las redes automáticas de medida en continuo (RAR, REA y Redes de las Comunidades Autónomas de Cataluña, Extremadura, País vasco y Comunidad Valenciana), cuyo principal objetivo es la detección de incrementos de radiactividad ambiental en rango de accidente, oscilando su capacidad de detección entre 10^{-8} y $5 \cdot 10^9$ Sv/h, y de radioyodos entre $5 \cdot 10^{-1}$ y 10^7 Bq/m³, no se detectó el paso de la nube procedente de Fukushima.

Sin embargo, donde si se advirtió el paso de la nube por nuestro territorio fue en las redes de medida de niveles ambientales de radiactividad, observándose tanto en la REM y en los PVRA llevados a cabo por las instalaciones nucleares, como en los programas de vigilancia radiológica ambiental independientes (PVRAIN), que con un menor alcance, se superponen a los PVRA para garantizar la bondad de sus resultados y son llevados a cabo por laboratorios independientes con los que el CSN ha establecido acuerdos para este fin.

Principalmente se advirtió la presencia de ¹³¹I en aire, tanto en forma gaseosa como particulada, con un máximo en torno a los días veintiocho a treinta de marzo que no sobrepasó los 10 mBq/m³ en todos los casos. En las mismas fechas, también se detectó ¹³⁷Cs y ¹³⁴Cs en aerosoles con máximos inferiores a 1 mBq/m³, y en vegetales y leche, hubo ¹³¹I en cantidades menores a 2,50 Bq/kg y 6 Bq/l respectivamente, siendo sus valores máximos detectados días más tarde que en aire, hacía el 5 de abril, como era de esperar debido al proceso de deposición en suelo e incorporación a vegetales y leche de estos contaminantes. Asimismo, y únicamente en la red de muestreo de aire de alta sensibilidad de la REM, se apreciaron cantidades de mucha menor magnitud de algunos otros isótopos radiactivos como ^{110m}Ag, ¹³⁶Cs, ¹³²Te, ¹²⁹Te y ¹³²I.

Tras la obtención de los resultados aportados por todas las redes y programas de vigilancia y su representación gráfica conjunta, se pudo observar con gran satisfacción que los resultados fueron muy similares y presentaban las mismas tendencias, pudiendo considerarlo como una “*intercomparación espontánea*” entre laboratorios que arrojaba unos resultados homogéneos de los que nos debemos felicitar.

IV. Información al público.

La última fase del dispositivo especial de vigilancia, y una de las más importantes, fue la información al público. Con los resultados obtenidos se informó a las autoridades e instituciones nacionales, se elaboraron comunicados de seguimiento del dispositivo especial de vigilancia que fueron publicados en la página web del CSN cada 48h-72h, y se notificaron los resultados a la Comisión Europea a través del sistema ECURIE y EURDEP y a la OIEA a través del sistema de pronta

notificación EMERCOM/ENAC, dando así cumplimiento a los anteriormente citados compromisos internacionales.

En el caso de EURDEP la recomendación en situación de emergencia solicita el suministro de los datos de las estaciones automáticas de cada país con una frecuencia de al menos cada dos horas. Sin embargo, en el caso español tras el accidente, se suministraron los datos cada hora durante un tiempo razonable, hasta considerar confirmado que en estas redes no se detectaba nada, momento en el que se recuperó la frecuencia de envío habitual.

Con posterioridad a esta primera fase de información al público, una vez finalizada la emergencia y recibidos y evaluados todos los datos disponibles se han presentado los resultados, entre otros, en la Jornadas de Vigilancia Radiológica Ambiental del CSN en Octubre de 2011, en el Informe del CSN al Congreso de los Diputados y al Senado del año 2011, en el Informe Técnico de Resultados de los Programas de Vigilancia Radiológica Ambiental de 2011, y se han enviado a UNSCEAR, bajo petición de este organismo, para su evaluación por parte del mismo del conjunto de los datos mundiales.

V. Conclusión.

Como conclusión en esta presentación se destacó el buen funcionamiento de los laboratorios que forman las redes y programas de vigilancia de nuestro país, al haber detectado concentraciones muy pequeñas de radiactividad con resultados muy homogéneos entre ellos y con los del resto de países europeos. La capacidad de respuesta se consideró excelente.

Asimismo, tras el análisis y evaluación de los resultados obtenidos se pudo afirmar que los valores obtenidos por el dispositivo especial de vigilancia tras el accidente de Fukushima mostraron que en España no existió riesgo para la población ni el medio ambiente.

El Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de Sevilla (Red Espaciada) y el accidente de Fukushima: Acciones Tomadas y Lecciones Aprendidas

Rafael García-Tenorio ⁽¹⁾

(1) Grupo de Investigación Física Nuclear Aplicada, Universidad de Sevilla

El lector de esta ponencia no se va a encontrar con la estructura de un trabajo científico convencional. Su contenido será fundamentalmente expuesto de forma epistolar, realizándose una descripción detallada de todas las acciones tomadas para el conocimiento de los niveles de radiactividad en el aire de la ciudad de Sevilla y en diversos compartimentos de la cadena trófica debido a la llegada de trazas de las emisiones radiactivas originadas en el accidente nuclear de Fukushima, pero sin entrar en una discusión pormenorizada de los resultados, pues ello se sale fuera de sus objetivos.

El objetivo principal será realizar un análisis crítico de todo el trabajo de gestión realizado en la mencionada situación de emergencia, y de la serie de medidas que de una forma consecutiva y sin mucho tiempo para la reflexión hubo de ir tomando, de tal forma que se puedan extraer una serie de conclusiones que puedan ser tenidas en cuenta por los actuales gestores o por generaciones futuras en el caso de que, esperemos que no, el laboratorio de la Universidad de Sevilla u otro similar se tuviera que enfrentar a una situación de excepcionalidad parecida.

Palabras clave: accidente de Fukushima,

I. Introducción

A mediados del mes de Marzo del 2011 y tras el terrible terremoto seguido de tsunami que asoló a la costa este del Japón, los medios informativos nos bombardeaban con noticias, muchas de ellas contradictorias, sobre el impacto que dicho desastre había tenido sobre el conjunto de reactores nucleares, situados en la costa de la prefectura de Fukushima. No es el objetivo de este trabajo, el describir los problemas que experimentaron los reactores nucleares afectados. Simplemente, y para nuestro objetivo, es necesario indicar que en los días siguientes al terremoto se produjeron escapes o vertidos (dependiendo de la involuntariedad o no de de las emisiones) de elementos radiactivos artificiales a la atmósfera, en la mayoría de los casos cuando el régimen de vientos en la zona soplaba hacia el este, lo que transportó la gran mayoría de las emisiones hacia el océano Pacífico.

Rápidamente, y mediante la aplicaciones de modelos de dispersión globales atmosféricos, la comunidad científica llegó a la conclusión de que la nube radioactiva alcanzaría en pocos días la costa Oeste de los Estados Unidos, para posteriormente y tras cruzar el continente americano, dispersarse por el Atlántico

Norte hasta llegar a Europa. Estos modelos, indicaban además que debido a la magnitud de las emisiones (término fuente) y a los efectos de dispersión, las concentraciones de actividad que se observarían en la atmósfera europea no tendrían prácticamente ninguna relevancia radiológica. No obstante, nuestro laboratorio de radiactividad debía de estar preparado para responder a la situación excepcional que se avecinaba.

De una forma secuencial, las predicciones de los modelos atmosféricos se fueron ratificando tanto en el tiempo de llegada de la nube radiactiva a diversas zonas del hemisferio norte, como en la magnitud de la contaminación atmosférica por la presencia de elementos radiactivos artificiales. A través de las diversas estaciones automáticas de la red mundial CBTO se observó la llegada de la nube radiactiva a la costa oeste Americana el 17 de marzo, a Islandia el 21 de marzo, a las islas Azores el 24 de marzo, mientras se esperaba llegada a la Península Ibérica para el día 26 de Marzo.

El autor de esta ponencia fue consciente de la fecha de llegada de la nube radiactiva a España, aproximadamente un par de días antes de su llegada (el 24 de Marzo) a través de comunicaciones con colegas europeos. Y la primera decisión que tuvo que tomar fue si proceder a aplicar una campaña de tomas de muestras y de medidas excepcionales a partir de ese momento o esperar a tener evidencias de la llegada de la nube radiactiva a partir de los resultados que se fueran obteniendo dentro del programa de vigilancia radiológica convencional que aplica el laboratorio como miembro de la Red Espaciada financiada por el Consejo de Seguridad Nuclear. Teniendo presente que la retirada semanal tanto del filtro de alto flujo que colecta aerosoles como del cartucho de carbón activado para la detección de Iodo gaseoso estaba previsto para el lunes 28 de Marzo a primera hora, la decisión fue esperar hasta observar los resultados de esas medidas para la adopción o no de acciones extraordinarias.

Las medidas realizadas el 28 de marzo de las muestras retiradas ese mismo día confirmaron la llegada a Sevilla de la nube radiactiva con origen en el accidente de Fukushima. Se detectó la presencia de ^{131}I , ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{136}Cs y ^{132}Te en el filtro que colecta aerosoles con un sistema de alto flujo, y la presencia de ^{131}I gaseoso en el cartucho de carbón activo. Rápidamente comunicamos esta información al Consejo de Seguridad Nuclear que nos indicó la detección también de la nube por la estación de Cáceres, y nos alentó a comenzar un programa especial de colección de muestras y de medidas, con remisión de informes periódicos prácticamente en tiempo real.

Había llegado el momento de tomar decisiones. Y estas decisiones tenían que ser muchas, de muy diverso tipo, y tenían que ser adoptadas en un margen temporal muy pequeño: por ejemplo, había que tomar muchas decisiones de logística en el laboratorio, decidir la resolución temporal en la toma de muestras de aerosoles y de cartuchos de carbón activo, decidir la conveniencia o no de toma de muestras de deposición seca o deposición húmeda, decidir que compartimentos de la cadena trófica podría ser interesante analizar para estudiar la evolución temporal de su contaminación radiactiva, era necesario caracterizar perfectamente la

composición en radionucleidos artificiales de la nube radiactiva a su llegada a la península y la magnitud de esa contaminación etc. Todas esas decisiones se fueron tomando de forma escalonada, aplicando para ello una máxima: estas decisiones tenían que basarse en la experiencia previa (el autor de esta ponencia, en sus etapas iniciales en el campo de la Radiactividad Ambiental ya participó en este mismo laboratorio en la evaluación del impacto en nuestra península del accidente de Chernobyl) y en la lógica. Y todo ello, para tratar de cubrir un objetivo fundamental: dar un servicio apropiado a la sociedad.

II. Programa de medidas y resultados

II.1. Atmósfera

Atendiendo a las características y medio de transporte de la contaminación radiactiva, el compartimento atmosférico fue considerado esencial en los estudios a realizar. La toma y medida de muestras de aerosoles con el sistema colector de alto flujo con el que se encuentra equipado nuestro laboratorio y la medida de ^{131}I en estado gaseoso haciendo pasar aire por cartuchos de carbón activo se consideró prioritario frente a otro tipo de medidas que describiremos posteriormente y que se realizaron cuando los sistemas de detección disponibles no se encontraban ocupados con las medidas atmosféricas.

La primera decisión importante que hubo que adoptar fue decidir el intervalo temporal de colección de las muestras de aerosoles con el sistema de alto flujo. Tras el análisis de los resultados obtenidos en la primera medida, y conociendo la magnitud del flujo de aire que filtra el sistema, se llegó a la conclusión (consensuada con el Consejo de Seguridad Nuclear) de que este muestreo fuera diario, lo que permitiría observar con buena resolución temporal la evolución de la contaminación. Pasados unos 15 días del accidente y al disminuir notablemente las concentraciones de los radionucleidos procedentes de Fukushima en los aerosoles colectados, el intervalo de muestreo se incrementó a 2-3 días, para volver al intervalo de colección semanal fijado en el programa de vigilancia convencional una vez que había pasado prácticamente un mes desde la detección en la península de las primeras trazas con origen en el accidente.

En el caso de la toma de muestras para la medida de ^{131}I gaseoso, y al filtrar el sistema con el que estamos equipados un relativamente bajo flujo de aire, se decidió que el intervalo de muestreo debía ser de 3-4 días. Este programa de muestreo se mantuvo durante 3 semanas hasta recuperar el programa normal de toma de muestra semanal.

En este documento no entraremos a mostrar en detalle los resultados obtenidos en los muestreos en aire realizado. El lector interesado en estos resultados puede recurrir a una publicación internacional en relación con el accidente de Fukushima [1] en el que se han recopilado los resultados obtenidos analizando todo tipo de

matrices en tres estaciones de la Red Espaciada del Consejo de Seguridad Nuclear: concretamente las situadas en Cáceres Barcelona y Sevilla. Simplemente indicaremos que el radionucleido detectado en mayor concentración fue el ^{131}I con concentraciones en partículas en el entorno del mBq/m^3 , siendo las concentraciones de ^{137}Cs y ^{134}Cs un orden de magnitudes inferiores. La nube radiactiva procedente de Fukushima estaba por otra parte caracterizada por un cociente isotópico $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$ igual a 1 y por presentar en su llegada a la península una proporción superior de ^{131}I gaseoso frente al ^{131}I particulado. Además de los radionucleidos indicados, y solo en los primeros 2-3 días, se detectaron trazas de ^{136}Cs y ^{132}Te (^{132}I).

II.2 Muestras de deposición

Otra decisión, prácticamente inmediata, que tomó el equipo de gestión del laboratorio fue el tomar muestras representativas tanto de deposición seca como deposición húmeda, aprovechando para ello la infraestructura existente en el laboratorio. Aunque este tipo de medidas no se encuentran incluidas dentro del protocolo que debe seguir el laboratorio de forma convencional para cubrir el programa de vigilancia radiológica ambiental como componente de la Red Espaciada, se estimó que podían dar una información muy relevante sobre el impacto de las emisiones de Fukushima en el área geográfica en estudio y servir de base para fundamentar los resultados que se obtuvieran en el análisis de muestras de la cadena trófica.

La toma de muestras de deposición húmeda se realizaron utilizando para su toma un colector cónico de acero inoxidable de 1 m^2 de superficie, mientras que para la toma de las muestras de deposición seca se utilizó una batea de polietileno de 0.5 m^2 de superficie que contenía agua en su base para evitar la posible resuspensión de la materia previamente depositada.

Los resultados obtenidos en este tipo de muestras permitieron calibrar la magnitud del impacto causado por el accidente de Fukushima en el sur de España. El único radionúclido detectado fue el ^{131}I con una deposición total en el área de estudio no superior a 10 Bq/m^2 , mientras que la deposición de ^{137}Cs y ^{134}Cs se pudo evaluar como de un orden de magnitud inferior. Todos estos valores ponen de manifiesto la prácticamente nula trascendencia radiológica del evento bajo análisis en el sur de España.

Como dato anecdótico, podemos indicar que una medida indirecta de la deposición asociada al accidente de Fukushima se obtuvo adicionalmente midiendo una muestra de césped cortada prácticamente al ras del suelo en los jardines de la Facultad de Física, y representativa de un área bien definida. Los valores de deposición obtenidos tras su medida fueron totalmente concordantes con las medidas convencionales de deposición indicando la idoneidad de las muestras de césped para medidas integradas de deposición en situaciones accidentales como la aquí analizada.

II.3 Muestras de la Cadena Trófica

Tras un análisis detallado tanto de las diferentes posibilidades existentes como de la posibilidad de acceso al tipo de muestras que son bien conocidas por ser buenos indicadores del posible impacto ambiental de un accidente nuclear como el de Fukushima, nuestros estudios se centraron en el análisis de muestras de vegetales de hoja ancha y muestras de leche (tanto de vaca como de cabra). Se desechó rápidamente la posible medida de aguas superficiales, pues a partir de las medidas realizadas en las muestras de agua de lluvia (deposición húmeda) en las que sólo se detectó ^{131}I en concentraciones del orden del mBq/l, era fácilmente deducible la presencia de los radionucleidos con origen en el accidente de Fukushima en las aguas superficiales en cantidades ínfimas y muy por debajo de los límites de detección alcanzables en nuestro laboratorio.

Como muestras representativas de vegetales de hoja ancha se midieron muestras de acelgas y espinacas, adquiridas a agricultores de la zona en el entorno de Sevilla los días siguientes a la llegada de la nube radiactiva procedente de Fukushima. Sólo se observó la presencia en dichas muestras de trazas de ^{131}I durante los diez días siguientes a la llegada de la nube radiactiva a la península, con concentraciones máximas que no superaron los 1.5 Bq/kg peso húmedo. La mencionada contaminación por ^{131}I de los vegetales es principalmente por la deposición y/o fijación de aerosoles en las hojas (ruta aérea) con factores de concentración del orden de 10^3 , y tiene por otra parte, una nula trascendencia radiológica.

En relación con las muestras de leche, se colectaron periódicamente tanto muestras de leche de vaca como de leche de cabra. Las muestras de leche de vaca fueron muestras de la denominada leche del día y fueron adquiridas en los comercios de la ciudad, mientras que la leche de cabra se obtuvo de un rebaño situado en la sierra norte sevillana. Los resultados obtenidos fueron muy diferentes: en la gran mayoría de muestras de leche de vaca no se detectó la presencia de ningún radionucleido artificial (sólo en una muestra se observaron trazas de ^{131}I), mientras que en las muestras de leche de cabra, si que se observó la presencia durante los 15 días siguientes a la llegada de la nube radiactiva de ^{131}I en concentraciones de hasta 1 Bq/l.

Con independencia de que en ambos casos las implicaciones radiológicas son prácticamente nulas, si que es necesario indicar que la diferencia observada en los resultados entre esos dos tipos de leche se fundamenta en dos hechos: a) en primer lugar en el tipo de alimentación del ganado “donador” de las muestras, pues mientras que la leche de vaca procede fundamentalmente de ganado estabulado y con una alimentación basada en piensos generados con anterioridad al accidente de Fukushima, las muestras de leche de cabra proceden de un rebaño que pasta libremente la mayor parte del día y se alimentaron fundamentalmente de hierba contaminada con la deposición de radionucleidos artificiales, y b) en segundo lugar porque es bien conocido que por la fisiología de los animales bajo estudio, los factores de transferencia de los radionucleidos ingeridos a la leche de cabra

son claramente superiores a los de la leche de vaca [2]. La leche de cabra es conocida en la comunidad científica trabajando en este campo como un excelente marcador en situaciones post-accidentales como la analizada en esta ponencia.

El estudio temporal de la evolución de las concentraciones de ^{131}I en la leche de cabra, reprodujo por otra parte el perfil de concentraciones observado previamente para ese radionucleido en las muestras atmosféricas, eso sí con un gap o retraso de 1-2 días, totalmente esperable.

II.4. Preparación de las muestras para su medida

Las muestras analizadas en los apartados previos obviamente debieron experimentar un proceso de preparación y acondicionamiento como paso previo a su medida. Teniendo en cuenta que todos los análisis radiométricos se fundamentaron en la aplicación de la técnica de espectrometría gamma de alta resolución, el tipo de preparación aplicado a las muestras a ser analizadas dependió del tipo de matriz considerada, pero en todos los casos se caracterizó por su simplicidad y por su rápida aplicación, dada la situación de excepcionalidad en el que nos encontrábamos, primando siempre la capacidad de respuesta en aportar resultados frente a la obtención de menores límites de detección que se podrían alcanzar aplicando procedimientos de preparación más sofisticados. Es este el motivo por lo que en ningún caso se aplicaron en nuestro laboratorio procedimientos radioquímicos para aislar y/o concentrar los radionucleidos artificiales de interés en muestras analizadas para estudiar el impacto del accidente de Fukushima en el sur de España.

En el caso de las muestras de aerosoles colectados con el sistema de alto flujo y en el caso de los cartuchos de carbón activo para la medida del ^{131}I gaseoso se utilizó el procedimiento de preparación habitual utilizado en nuestro laboratorio para este tipo de muestras dentro del programa de vigilancia radiológica ambiental convencional que aplicamos. En el caso de las muestras de deposición húmeda, de deposición seca y de leche se procedió a la realización de medidas directas en geometría Marinelli de un litro sin aplicación de procedimientos de concentración por evaporación o precipitación, aunque ello conllevara la obtención de límites de detección algo más elevados. Y en el caso de vegetales de hoja ancha se procedió simplemente a su trituración sin previo secado y a su posterior medida en geometría Marinelli de 1 litro.

III Lecciones aprendidas

El lector habrá podido deducir de la lectura del apartado previo que en un tiempo inferior a un mes se procedió en el laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de Sevilla a la medida de un centenar de muestras de muy diverso tipo asociadas al estudio del impacto del accidente de Fukushima en nuestra área geográfica. Ello pone de manifiesto un punto fundamental y dominante durante

esta situación de excepcionalidad: **La necesidad de tomar de una forma prácticamente continuada, y a veces estresante, decisiones** con base en la mayoría de los casos únicamente en la aplicación de la lógica o experiencia y en algunos casos más extremos con asesoramiento del personal del Consejo de Seguridad Nuclear.

Efectivamente, en un intervalo de tiempo muy corto de tiempo hubo que tomar decisiones sobre puntos o aspectos como:

- a) ¿Que tipo de muestras medir?
- b) ¿Con qué resolución temporal?
- c) ¿Qué orden de prioridad establecer entre diversos tipos de muestras?
- d) ¿Qué tipo de preparación de muestras a aplicar?
- e) ¿Qué límites de detección buscar?
- f) ¿Con que frecuencia verificar la no contaminación de los equipos de medida?
- g) ¿Con que frecuencia reportar al CSN resultados?, etc

Y lo trascendente, en opinión del autor de este escrito, es que ninguna de las decisiones anteriormente indicadas, deberían ser tomadas al buen entender del operador o laboratorio durante el periodo de crisis de medidas en situaciones post-accidentales.

La inmensa mayoría de esas decisiones tienen que ser tomadas, en mi opinión, tras su apropiada reflexión y estudio por un comité de expertos, y reflejadas en un documento apropiado, para que cualquier laboratorio tenga claro como actuar en situaciones post-accidentales como la reflejada en esta ponencia.

En definitiva, considero absolutamente imprescindible que a corto o medio plazo se proceda a la elaboración de una guía que describa las actuaciones recomendadas a los laboratorios españoles enmarcados en la red de vigilancia radiológica nacional en situaciones de crisis post-accidentales. Esta guía debe realizarse en mi opinión bajo el paraguas del Consejo de Seguridad Nuclear y en su elaboración además del personal especialista del organismo regulador debería participar algunos responsables de los laboratorios pertenecientes tanto a la Red Espaciada como a la Red Densa, que pudieran volcar la gran experiencia ganada durante la situación reciente de excepcionalidad asociada al accidente de Fukushima.

Llegados a este punto, y con base en la opinión desgranada en los tres últimos párrafos, algún lector puede tener la impresión de que con la recomendación de generar una guía práctica como la indicada, se pretende exclusivamente liberar de responsabilidades a los gestores de los laboratorios encuadrados en el programa de vigilancia nacional. No es esa la intención del autor de este artículo.

Únicamente se pretende que los gestores de esos laboratorios se puedan centrar en las labores propias de gestión y no se vean absorbidos por otro tipo de decisiones en los que la experiencia previa en situaciones excepcionales similares juegue un papel fundamental.

En opinión del que firma este artículo las labores de los responsables de los laboratorios pertenecientes al programa de vigilancia radiológica en España se debe centrar, durante situaciones de excepcionalidad como la vivida, en labores de gestión como las citadas a continuación:

- a) Establecimiento de turnos de trabajo apropiados
- b) Delimitación de zona o zonas en el laboratorio para el tratamiento de estas muestras excepcionales.
- c) Asegurar la apropiada colección y recepción de muestras
- d) Asegurar la máxima representatividad de las muestras analizadas
- e) Asegurar la apropiada preservación y posterior archivo de las muestras analizadas.
- f) Asegurar la apropiada provisión en el laboratorio de todo el material necesario para la apropiada realización de los análisis radiométricos.
- g) Tomar, en caso de se estimara necesario, las oportunas medidas de radioprotección de los trabajadores en el laboratorio.
- h) Proceder a la correcta y apropiada gestión de los residuos generados
- i) Elaboración de todos los informes requeridos por las autoridades competentes, en el formato apropiado.
- j) Establecer todos los controles internos necesarios para verificar la calidad de los resultados iobtenidos.
- k)

En definitiva, toda la labor de los gestores responsables de los laboratorios de medida debe estar centrada en **ASEGURAR LA CALIDAD DE LOS RESULTADOS GENERADOS Y SU MAXIMA REPRESENTATIVIDAD**. Con la delimitación de responsabilidades aquí propuesta, se conseguiría, en mi opinión una máxima eficiencia en la producción de resultados de calidad en situaciones excepcionales post-accidentales como la vivida tras el accidente de Fukushima.

Me gustaría finalizar indicando que las opiniones vertidas por el autor en esta última sección no deben interpretarse como una crítica asociada a un posible mal funcionamiento de la red de vigilancia nacional en la crisis post-Fukushima. Nada más lejos de la realidad: en mi opinión los laboratorios de la red de vigilancia y el Consejo de Seguridad Nuclear en la mencionada situación de excepcionalidad han

demostrado la madurez y consistencia de la red de vigilancia radiológica ambiental española: los primeros respondiendo de forma unánime y en tiempo real a la demanda de datos existente, con una coherencia entre los resultados obtenidos en los diversos laboratorios muy reseñable y el organismo regulador aplicando una labor de coordinación imprescindible y una política de tomas de decisiones y de transparencia a la sociedad que es necesario destacar. Los comentarios y opiniones vertidas pues en este trabajo única y exclusivamente pretenden aportar un grano de arena que permitan avanzar aún más en el camino para conseguir la excelencia. Excelencia que debe ser entendida con una meta límite y dinámica a la que nunca se puede llegar, pero a la que uno cada vez se puede acercar más. Siempre, y por muy cerca que se perciba la meta, hay que seguir esforzándose por avanzar hacia ella. Una parada en el camino, basada en la autocomplacencia, puede simultáneamente alejarnos de ella.

CONCLUSIONES

De una forma epistolar y sin entrar en demasiados aspectos técnicos, en esta ponencia se ha realizado en primer lugar una recopilación de las labores realizadas por el laboratorio de Radiactividad de la Universidad de Sevilla (como parte integrante de la Red Espaciada) durante la situación de excepcionalidad originada por la llegada de trazas radiactivas a la Península Ibérica con origen en el accidente nuclear de Fukushima. Especial énfasis se ha puesto en remarcar el tipo de muestras analizadas y el porqué de su elección, así como en indicar los condicionantes que determinaron el tipo de pretratamiento dado a las muestras y la metodología de medida.

La labor realizada en esta época de excepcionalidad (que abarcó prácticamente un mes) ha permitido al autor de esta ponencia el reflexionar sobre que medidas habría que tomar a corto o a medio plazo, para transmitir/recordar a los actuales gestores o a generaciones futuras de gestores de laboratorios de vigilancia radiológica ambiental todo lo aprendido. El objetivo es que estos laboratorios puedan de una de forma coordinada actuar con la máxima eficacia posible en posibles situaciones post-accidentales como la recientemente vivida.

REFERENCIAS

[1] A. Baeza, J.A. Corbacho, A. Rodríguez, J. Galván , R. García-Tenorio, G. Manjón , J. Mantero, I. Vioque, D. Arnold, C. Grossi, I. Serrano , I. Vallés , A. Vargas.
“Influence of the Fukushima Dai-ichi nuclear accident on Spanish environmental radioactivity levels”
Journal of Environmental Radioactivity. Aceptado para publicación

[2] B.J. Howard, N.A. Beresfold, R.W. Mayes, C.S. Lamb.
“Transfer of ^{131}I to sheep milk from vegetation contaminated by the Chernobyl accident”
Journal of Environmental Radioactivity 19 (1993) 155-161.

AGRADECIMIENTOS

No puedo terminar este escrito sin públicamente reconocer la labor llevada a cabo en mi laboratorio y durante el periodo de excepcionalidad causado por el accidente de Fukushima, por dos estudiantes de doctorado coordinados por el Dr. Guillermo Manjón. A Juan Mantero y José Galván todo el reconocimiento por su labor incansable. Os portasteis como verdaderos jabatos.

Y como no, se ha agradecer siempre la dedicación de nuestro Pepe Díaz, oficial de laboratorio que con su experiencia y buen hacer nos saca de muchos atolladeros (aunque ello implique que las paredes de nuestros laboratorios estén infectadas de escudos del Real Betis Balompié).

EXPERIENCIA DE LA RED DENSA

Alberto Otero Pazos¹, José Luis Calvo Rolle²

¹Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de A Coruña, Departamento de Química Analítica, Escuela Universitaria Politécnica. Avda. 19 de Febrero, s/n. 15405 Ferrol –A Coruña.

²Universidad de A Coruña, Departamento de Ingeniería Industrial, Escuela Universitaria Politécnica. Avda. 19 de febrero s/n.15.405, Ferrol - A Coruña

Palabras clave: Fukushima, concentración de actividad, vigilancia radiológica, radiactividad.

I. INTRODUCCIÓN

Los programas de vigilancia radiológica ambiental tienen como principales objetivos detectar la presencia y vigilar la evolución de la concentración de actividad de isótopos radiactivos en el medio ambiente, estimar la exposición potencial de la población a la radiactividad y establecer, si fuera el caso, medidas correctoras.

La red densa, a la que pertenece el Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de A Coruña, realiza concretamente programas de muestreo ambiental (aerosoles, suelos, aguas, leche de vaca y dieta tipo) para la determinación de la concentración de actividad de emisores gamma, alfa total, beta total y Sr-90.

Durante los meses de marzo y abril del 2011 se ha producido una elevación en los niveles de algunos isótopos radiactivos (I-131, Cs-134, Cs-137) en diversas muestras de aire y leche de vaca recogidas atribuibles a la nube radiactiva consecuencia del accidente de la central nuclear de Fukushima (Japón).

En esta ponencia se relata cronológicamente la secuencia de actuación de este laboratorio relacionada con dicha alteración de los niveles de radiactividad desde el punto de vista analítico, de la protección radiológica e informativo.

II. LABORATORIO DE RADIATIVIDAD AMBIENTAL DE LA UNIVERSIDAD DE A CORUÑA

El laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de A Coruña nace en 1997 tras la firma de un convenio de colaboración con el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), por el que pasa a formar parte de la Red de Estaciones de Muestreo (REM, Red Densa) de la Red de Vigilancia Radiológica (Revira).

Este laboratorio se encuentra situado en la Escuela Universitaria Politécnica de Ferrol, y está adscrito al Departamento de Química Analítica de la Universidad de A Coruña.

Desde el año 2010 la empresa AENOR certifica el cumplimiento de los requisitos especificados en la norma ISO 9001: 2008, con el siguiente alcance:

Diseño y realización de análisis de radiactividad en muestras ambientales, AENOR ER-0069/2010 (fecha de certificación: 21/01/2010).

III. CRONOLOGÍA DEL ACCIDENTE DE FUKUSHIMA

El 11 de Marzo de 2011 se produce un terremoto de 9 en la escala de Richter y posterior tsunami que azota la ciudad de Fukushima (Japón). Este desastre natural afecta a la central nuclear administrada por TEPCO Tokyo Electric Power Company, programándose una parada automática de los 11 reactores nucleares en operación. Más tarde se produce un fallo en el sistema de refrigeración del núcleo y liberación de gas en el reactor N° 1.

Al día siguiente, 12 de Marzo de 2011, se produce una explosión en el edificio del reactor 1, además de una serie de problemas en el reactor 3.

El Gobierno japonés declara el Estado de Alerta (explosiones causan una fusión del núcleo y la liberación de pocos aerosoles radiactivos, gases nobles e hidrógeno).

Durante el 14 y el 15 de marzo de 2011 se notifica una explosión del reactor N°2 (rotura contenedor primario) que provoca incendios y fuga de material radiactivo, además de un incendio en el reactor N°4, con emanación de radiactividad a la atmósfera (incendio en el reactor N°4).

La central de Fukushima llega al nivel 7 de la escala INES (International Nuclear Event Scale), situándose a la altura del accidente de Chernobyl.

IV. COMUNICACIONES DEL CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR AL LABORATORIO DE RADIATIVIDAD AMBIENTAL DE LA UNIVERSIDAD DE A CORUÑA.

A Continuación se describen brevemente las comunicaciones más importantes realizadas por el CSN a los laboratorios de la Red de Vigilancia Radiológica en relación con el accidente de Fukushima.

22/03/11: Petición de envío de las últimas determinaciones de aerosoles y de cartuchos de carbón activo.

28/03/11: Aviso de la detección de ^{131}I , ^{134}Cs y ^{137}Cs en los laboratorios de Cáceres y Sevilla (bombas de alto flujo).

31/03/11: Petición de resultados oficiales para comunicación (fechas de recogida de muestra, tiempo de medida y volumen muestreado).

06/04/11: Informe de seguimiento a nivel europeo de los niveles de radiactividad ambientales tras el accidente de Fukushima. Piden adelantar recogida de muestras de leche e incluso completar el análisis con alguna muestra de hierba.

07/04/11: Envío de formato para mandar los resultados obtenidos (fichero Excel).

15/04/11: Informe de la estabilización de la situación en España tras el accidente de Fukushima. Se informa de la vuelta a la realización del programa de muestreo habitual. (Se siguen mandando resultados donde se detecte ^{131}I , ^{134}Cs y ^{137}Cs).

V. RESUMEN DE MUESTRAS DEL LRA-UDC RELACIONADAS CON EL ACCIDENTE DE FUKUSHIMA

La **Tabla 1** que se presenta a continuación muestra los resultados definitivos todas las muestras que han rendido concentración de actividad de ^{131}I , ^{134}Cs y ^{137}Cs , sus incertidumbres asociadas y sus AMD's, así como sus fechas de muestreo.

ID. MUESTRA	FECHA MUESTREO	MUESTRA	ISÓTOPO	ACTIVIDAD (Bq/m ³)	INCERTIDUMBRE 2s (Bq/m ³)	AMD (Bq/m ³)
3103111-I	24-31/03/11	CARBÓN ACTIVO	¹³¹ I	9,877E-03	5,750E-04	6,237E-04
0704111-I	31/03/11-07/04/11	CARBÓN ACTIVO	¹³¹ I	2,032E-03	2,536E-04	3,440E-04
1404111-I	07-14/04/11	CARBÓN ACTIVO	¹³¹ I	8,940E-04	3,620E-04	5,758E-04
2004111-I	14-20/04/11	CARBÓN ACTIVO	¹³¹ I	6,238E-04	2,887E-04	4,572E-04
3m20111-pp	24/02/11-31/03/11	AEROSOLES	¹³¹ I	1,019E-03	3,517E-04	5,694E-04
0504113-lv	05/04/11	LECHE VACA	¹³¹ I	9,062E+02	1,195E+02	1,682E+02
			¹³⁴ Cs	1,592E+02	4,241E+01	1,173E+02
			¹³⁷ Cs	2,473E+02	1,039E+02	1,624E+02
1905113-lv	19/05/11	LECHE VACA	¹³⁴ Cs	2,623E+01	3,088E+00	1,576E+01
			¹³⁷ Cs	9,769E+01	1,470E+01	2,290E+01

Tabla 1. Resultados definitivos de muestras del LRA-UDC en relación con el accidente de Fukushima.

VI. MEDIDAS DE ¹³¹I EN CARTUCHOS DE CARBÓN ACTIVO

Para el muestreo de radioiodos se emplea un cartucho marca Radeco CP-100, que presenta una retención del 99% para flujos de aspiración de unos 30 L/min). La recogida de la muestra se realiza semanalmente (los jueves), y las medidas a realizar se muestran en la **Figura 1**.

MEDIDA	TRATAMIENTO MUESTRA	TIPO DE MEDIDA ESPECTROMETRÍA GAMMA	FECHA DE MEDIDA
1ª MEDIDA	-	20 HORAS (¹³¹ I)	MISMO DÍA RECOLECCIÓN

Figura 1. Medidas realizadas en las muestras de cartucho de carbón activo.

Antes de la medida de la muestra de cartucho de carbón activo se realiza la verificación de la calibración de filtro saic. Además, se realiza la medición de un blanco de muestra de geometría de filtro saic todos los meses. Estas dos acciones se realizan para la medida por espectrometría gamma de todas las muestras del LRA-UDC y, más concretamente en lo referente a esta ponencia, a las muestras de aerosoles atmosféricos y de leche de vaca.

VII. ESTUDIO DEL ESPECTRO GAMMA PARA LAS MUESTRAS DE CARTUCHO DE CARBÓN ACTIVO

El análisis de los espectros gamma obtenidos como el que se muestra en la **Figura 2**, se realiza con el programa GENIE 2000. La detección de picos se realiza aplicando un umbral de significación de 2.70. A continuación se realiza una inspección visual de todo el espectro con el fin de detectar posibles anomalías o picos no seleccionados. El siguiente paso consiste en la identificación de todos y cada uno de los picos del espectro, a través de la página web <http://nucleardata.nuclear.lu.se/nucleardata/toi/>. Como último paso se realiza la cuantificación de los isótopos de interés, calculando la concentración de actividad, la incertidumbre y la actividad mínima detectable bien por medida directa, o mediante el uso de hojas de cálculo.

Hay que señalar que este esquema para el estudio de los espectros gamma para las muestras de cartucho de carbón activo es extrapolable para los espectros gamma de las demás muestras (aerosoles atmosféricos y leche de vaca) tratadas en este artículo.

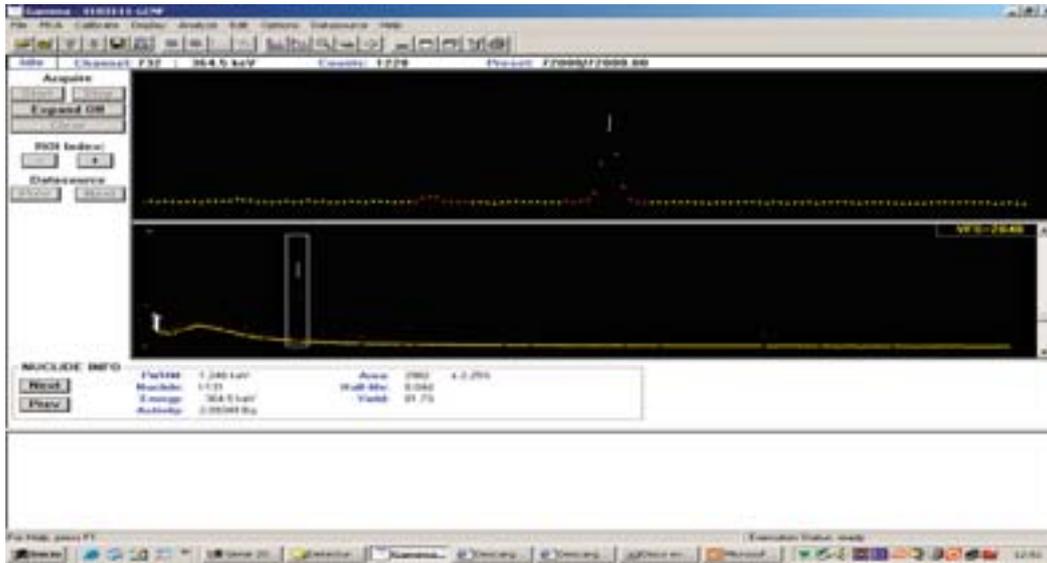


Figura 2. Ejemplo de un espectro gamma obtenido al medir una muestra de radioiodos.

VIII. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LAS MUESTRAS DE CARTUCHO DE CARBÓN ACTIVO

Como se puede observar en la **Figura 3**, se muestran los resultados derivados del análisis de concentración de actividad de ^{131}I por espectrometría gamma de las muestras de cartucho de carbón activo desde el 24 de febrero al 19 de mayo de 2011.

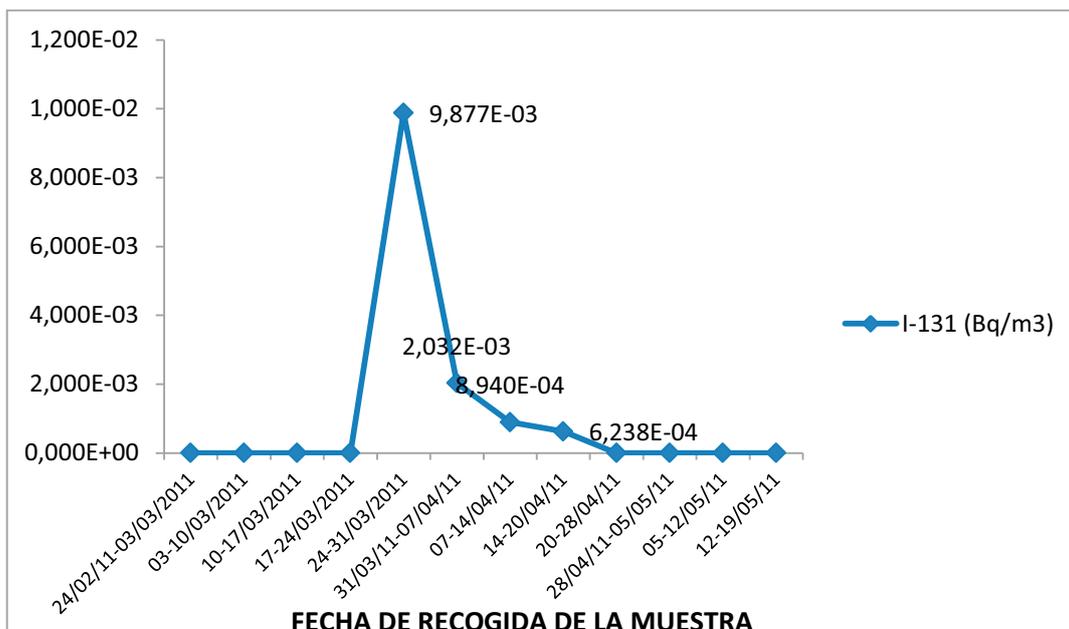


Figura 3. Resultados de la concentración de actividad de ^{131}I en muestras de cartucho de carbón activo del LRA-UDC.

Como se puede observar, se detectó concentración de actividad de ^{131}I desde finales de marzo hasta finales de abril, en 4 muestras de cartucho de carbón activo, observándose un máximo de $9.877 \text{ E-}03 \text{ Bq/kg}$. Todas las muestras recogidas posteriormente, no han dado concentración de actividad de ^{131}I .

IX. MEDIDAS POR ESPECTROMETRÍA GAMMA DE MUESTRAS DE LECHE DE VACA

La recogida de las muestras de leche de vaca tiene un carácter mensual, y en ella se recogen 9 litros de leche para la realización de diversos análisis, como es la espectrometría gamma. Para dicha técnica, se llevan a cabo las siguientes medidas, como se puede ver en la Figura 4.

MEDIDA	TRATAMIENTO MUESTRA	TIPO DE MEDIDA ESPECTROMETRÍA GAMMA	FECHA DE MEDIDA
1ª MEDIDA	FRESCA	24 HORAS (^{131}I)	MISMO DÍA RECOLECCIÓN
2ª MEDIDA	SECADA A $105\text{ }^\circ\text{C}$ CALCINADA A $450\text{ }^\circ\text{C}$	68 HORAS (ISÓTOPOS NO VOLÁTILES)	1 SEMANA TRAS CIERRE GEOMETRÍA
3ª MEDIDA	SECADA A $105\text{ }^\circ\text{C}$ CALCINADA A $450\text{ }^\circ\text{C}$	68 HORAS (DESCENDIENTES RADONES)	23 DÍAS TRAS CIERRE GEOMETRÍA

Figura 4. Medidas realizadas en las muestras de leche de vaca.

Al igual que en las muestras de cartucho de carbón activo, se realiza la verificación de la calibración de la geometría de cenizas de leche así como la medición de un blanco de muestra todos los meses.

X. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LAS MUESTRAS DE LECHE DE VACA

Como se muestra en la Figura 5, se representan los resultados derivados del análisis de las concentraciones de actividad de ^{131}I , ^{134}Cs y ^{137}Cs por espectrometría gamma de las muestras de leche de vaca en el período comprendido entre noviembre del 2010 y noviembre del 2011.

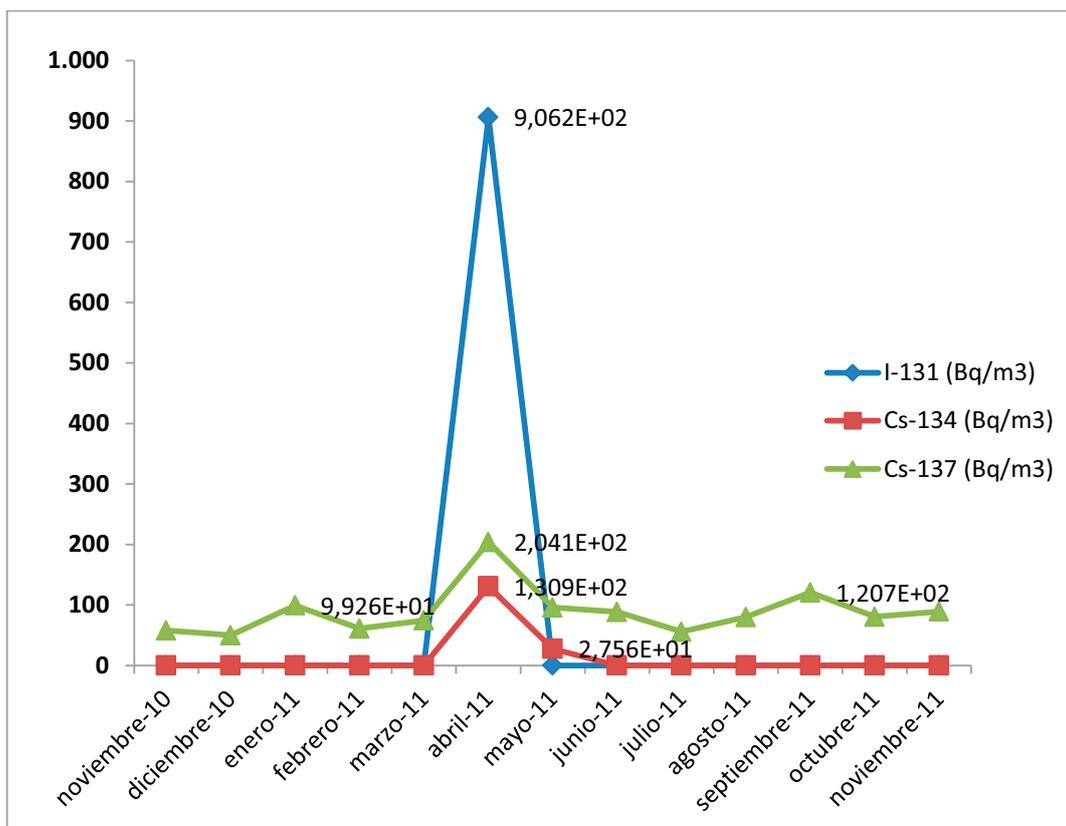


Figura 5. Resultados de las concentraciones de actividad de ^{131}I , ^{134}Cs y ^{137}Cs en muestras de leche de vaca del LRA-UDC.

La muestra correspondiente al mes de abril del 2011 registró concentración de actividad para ^{131}I y ^{134}Cs , además de una elevación de la actividad de concentración de ^{137}Cs de aproximadamente el doble, atribuibles al accidente de Fukushima. En la muestra correspondiente al mes de mayo del 2011, ya sólo se detectó concentración de actividad de ^{134}Cs , y a partir de ahí ninguna de las muestras de leche de vaca ha vuelto a registrar ni concentraciones de ^{131}I ni de ^{134}Cs , sólo las correspondientes al fondo radiactivo del ^{137}Cs .

XI. MEDIDAS POR ESPECTROMETRÍA GAMMA DE MUESTRAS DE AEROSOLES ATMOSFÉRICOS

Las muestras de aerosoles atmosféricos, al igual que las de cartucho de carbón activo, se recogen con carácter semanal, pero la medida por espectrometría gamma es mensual, agrupando las muestras (4-5 filtros de aerosoles) para su posterior medida. En la **Figura 6** pueden verse las medidas que se llevan a cabo.

MEDIDA	TRATAMIENTO MUESTRA	TIPO DE MEDIDA ESPECTROMETRÍA GAMMA	FECHA DE MEDIDA
1ª MEDIDA	-	46 HORAS (ISÓTOPOS PERÍODO CORTO)	1 SEMANA TRAS RECOLECCIÓN ÚLTIMA MUESTRA
2ª MEDIDA	-	46 HORAS (DESCENDIENTES RADONES)	23 DÍAS TRAS CIERRE GEOMETRÍA

Figura 6. Medidas realizadas en las muestras de aerosoles atmosféricos

Antes de la medida de las muestras se realiza la verificación de la calibración de la geometría de aerosoles atmosféricos así como la medición de un blanco de muestra todos los meses.

XII. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LAS MUESTRAS DE AEROSOLES ATMOSFÉRICOS

Como se puede apreciar en la **Tabla 1** de Resumen de Resultados, la muestra de aerosoles atmosféricos correspondiente al mes de Marzo de 2011 rindió concentración de actividad de ^{131}I de $1,019 \text{ E-}03 \text{ Bq/m}^3$. En los siguientes meses y hasta la fecha de hoy, no se ha vuelto a detectar concentración de actividad de ^{131}I .

XIII. CONCLUSIONES

Hay que destacar que la respuesta del LRA-UDC en relación con el accidente de Fukushima ha sido adecuada, detectando, cuantificando y notificando las concentraciones de actividad de isótopos relacionados con dicho accidente.

Además el LRA-UDC respondió a todos los requerimientos efectuados por el CSN (máximo organismo competente a nivel nacional) con eficacia y rapidez sin alterar su modo de operación habitual.

Vigilancia radiológica en España tras el accidente de Fukushima.

Situaciones accidentales. Desarrollo de protocolos de actuación.

Fernando Legarda, Universidad del País Vasco

Carmen Rey, Consejo de Seguridad Nuclear.

Palabras clave: accidente, protocolo actuación

I.- Introducción

La aplicación de los protocolos operativos de las distintas redes de vigilancia radiológica ambiental, en particular de las redes DENSA y ESPACIADA, al seguimiento de la nube generada en la Central de Fukushima requirió el desarrollo en “*tiempo real*” de adaptaciones orientadas a mejorar sus prestaciones y efectuar así un seguimiento eficaz de la nube.

Este hecho fue puesto de manifiesto en la Jornada de Vigilancia Radiológica Ambiental celebrada en la sede del Consejo de Seguridad Nuclear en Octubre de 2011 en Madrid.

Se señaló que el análisis de las actuaciones y adaptaciones debiera permitir:

- extraer algunas conclusiones que sirvan para hacer más efectiva la actuación de las redes en el futuro
- diseñar Protocolos operativos específicos para actuación ante éste y otros escenarios similares, que garanticen esa mayor eficacia y faciliten la coordinación entre el CSN y los diferentes laboratorios.

En este sentido, con objeto de que esos Protocolos puedan garantizar su efectividad, en su desarrollo debieran, al menos, incluirse los siguientes aspectos:

- Identificación de los análisis y de las medidas que requeriría el CSN
- Método de identificación de las zonas para la toma de muestras
- Procesos de optimización en las técnicas de análisis y medidas
- Mecanismo de activación de los laboratorios de la red
- Establecimiento de tiempos máximos para la obtención de las medidas
- Formato de notificación de resultados al CSN

II.- Desarrollo de Protocolos

Para iniciar el desarrollo de los Protocolos, la primera tarea a acometer es la identificación de posibles escenarios. Estos serán aquellas situaciones excepcionales que pueden requerir la activación de las redes de vigilancia en forma diferente a su actuación ordinaria:

- Accidentes Nucleares o Radiológicos
 - Centrales Nucleares, con liberación fuera Zona Bajo Control Explotador (PLABEN¹, PENXX²)
 - Instalaciones/Actividades con Riesgo Radiológico (DBRR³, PER⁴) con posibles consecuencias radiológicas en el exterior.
- Sucesos en España o en el extranjero que no supongan la activación de los PENXX o PER

En las situaciones de emergencia en Centrales Nucleares, las primeras actuaciones se llevan a cabo bajo la responsabilidad del titular de la instalación, de acuerdo a lo establecido en su Plan de Emergencia Interior (PEI) y Plan de Vigilancia Radiológica en Emergencia (PVRE).

Los Planes de Emergencia Nuclear Exteriores (PENXX) se activan en el caso de liberaciones importantes que superen los niveles de intervención expresados en términos de dosis evitables para la población y serán por tanto sus correspondientes Grupos Radiológicos los que, en una primera instancia, se encargarán de la atención radiológica de la emergencia, de modo que los laboratorios de la REM no tendrán, en principio, un papel asignado.

Sin embargo, en caso de liberaciones menos importantes que incluso no justifiquen la activación de los PENXX en cuanto a la adopción de medidas de protección a la población, las redes de vigilancia, constituidas como apoyo al CSN, podrían jugar un papel determinante. Incluso en accidentes con activación del Plan de Emergencia Nuclear Específico (PENXX), la participación de las redes de vigilancia en la primera fase de emergencia y por supuesto en las fases intermedia y de recuperación puede ser muy importante.

En los accidentes en instalaciones o actividades con potencial riesgo radiológico bajo la consideración específica de la Directriz Básica de Planificación de Protección Civil ante el Riesgo Radiológico la atención de las situaciones de emergencia se describirá en los Planes de Emergencia Radiológica Estatal y Autonómicos, según los casos.

Según consta en el Catalogo Nacional de Instalaciones o Actividades elaborado por el CSN, en España existen actualmente unas 1.500 instalaciones (Figura 1 y Tabla 1) que puedan dar lugar a situaciones por riesgo radiológico, de las cuales un porcentaje aproximado del 23% pueden dar lugar a emergencia en el exterior.

¹ Plan Básico de Emergencia Nuclear. R.D. 1546/2004 de 25 de junio, modificado por R.D. 1428/2009 de 11 de septiembre.

² Planes de Emergencia Exteriores a las Centrales Nucleares: Burgos (PENBU), Cáceres (PENCA), Guadalajara (PENGUA), Tarragona (PENTA), Valencia (PENVA)

³ Directriz básica de planificación de protección civil ante el riesgo radiológico. R.D. 1564/2010 de 19 de noviembre.

⁴ Planes Especiales de Emergencia Radiológica Estatales y Autonómicos (pendientes de desarrollo).



Figura 1.-Mapa de Instalaciones radiactivas e instalaciones con potencial riesgo radiológico

Tabla 1.- Instalaciones radiactivas e instalaciones con potencial riesgo radiológico

CCAA	Nº Instalaciones/ actividades	Nº con Riesgo Int+Ext
ANDALUCÍA	234	62
ARAGÓN	63	14
PRINCIPADO DE ASTURIAS	44	13
ISLAS BALEARES	16	4
CANARIAS	31	6
CANTABRIA	27	9
CASTILLA - LA MANCHA	56	19
CASTILLA Y LEÓN	90	14
CATALUÑA	293	51
EXTREMADURA	24	7
GALICIA	65	17
COMUNIDAD DE MADRID	266	72
REGIÓN DE MURCIA	37	12
COMUNIDAD FORAL DE NAVARRA	35	8
PAÍS VASCO	145	30
LA RIOJA	8	2
COMUNIDAD VALENCIANA	115	28
CEUTA	1	0

Salvo en el caso de Dispositivos de Dispersión Radiológica (DDR) puestos en marcha debido a actos mal intencionados, y que podrían justificar la activación de la red nacional de vigilancia, en estas instalaciones cabe esperar nubes de corta duración que en principio no harían necesario un seguimiento de la nube, aun cuando no pueda descartarse. Si que podrían requerir un seguimiento del depósito en el que participarían los laboratorios de la red nacional.

Finalmente, habrán de considerarse aquellos sucesos e incidentes que puedan tener lugar en España o en el extranjero que no supongan la activación de los PENXX o PER debido a su escasa o nula repercusión radiológica en la población.

En este ámbito, ya se han producido en el pasado un conjunto de situaciones que han requerido actuaciones específicas.

Ejemplos reales que han dado lugar al desarrollo de planes especiales de vigilancia:

- Chernobyl – 26 de abril 1986
- Acerinox – 30 de mayo de 1998
- Submarino Tireless – 2000
- Suceso liberación partículas de C.N. Ascó – Abril de 2008
- Fukushima- 11 marzo de 2011
- Radiofarmacia (Hungría) – 2011

III.- La experiencia en el seguimiento del accidente de Fukushima

Una de las situaciones citadas en el apartado anterior, el accidente ocurrido en la Central Nuclear de Fukushima Dai-ichi en marzo de 2011, causó una liberación radiactiva en la atmósfera que alcanzó nuestro país en los últimos días de marzo.

En su seguimiento, como ya se ha anticipado, se puso de manifiesto que era necesario ampliar los Protocolos utilizados en situación normal con objeto de realizar una valoración de impacto de modo eficiente.

Durante el paso de la nube por nuestro país se observó que:

- La actividad detectada fue dosimétricamente irrelevante
 $1,16 \cdot 10^{-4} \text{ Bq/m}^3$ de ^{137}Cs durante 10 días supondría una dosis de 1,5 nSv, y esto es un cálculo sumamente conservador, pero puede que no sea tan irrelevante
- La actividad detectada fue espectrométricamente elevada,
> $5,8 \cdot 10^{-5} \text{ Bq/m}^3$ de ^{137}Cs frente a un LID de $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ Bq/m}^3$ en muestreo de alto flujo
> $8 \cdot 10^{-4} \text{ Bq/m}^3$ de ^{131}I frente a un LID de 10^{-4} Bq/m^3 en muestreo de bajo flujo sobre carbón activo

Estos valores sugieren la posibilidad de incrementar el LID hasta en un orden de magnitud y mejorar así la resolución temporal del seguimiento, teniendo datos diarios en lugar de semanales.

Para ello se pueden recortar los tiempos de muestreo y los tiempos de contaje de modo que el producto de los factores de reducción (FR) cumpla:

$$FR_{\text{muestreo}} * \sqrt{FR_{\text{contaje}}} \sim 10 \quad (1)$$

si bien esto incrementará la incertidumbre de los resultados

Desde luego habrá que dejar decaer los descendientes del Radón durante al menos 2 o 3 horas para mejorar el LID.

En los programas de la red nacional, para el análisis de espectrometría gamma se requiere un listado mínimo de radionucleidos que deben incluirse en los informes de resultados, a los que se deben añadir todos aquellos de los que se detecte actividad por encima del LID.

Teniendo dicho hecho en cuenta, en el programa de medidas que fue llevado a cabo se constató que los radionucleidos detectados fueron una pequeña fracción de los considerados en los programas rutinarios, ampliados (Tabla 2), eso si, con radionucleidos del mismo grupo de comportamiento (Tabla 3)

Tabla 2.- Listado estándar para los programas rutinarios y radionucleidos detectados

Naturales	Be 7	K 40	Tl 208	Pb 210	Pb 212
	Bi214	Pb214			
Activación y Corrosión	Cr 51	Mn 54	Fe 59	Zn 65	
Gases Nobles	no se dispone de capacidad de medida				
Halógenos	I 131	<i>I 132</i>			
Alcalinos	Cs134	Cs137	<i>Cs 136</i>		
Grupo del Teluro	<i>Te 129m</i>	<i>Te 131</i>	<i>Te 132</i>		
Bario-Estroncio	Ba140				
Metales nobles	Ru103	Ru106	Co 58	Co 60	
Grupo del Cerio	Ce144				
Lantánidos	La140	Zr 95	Nb 95		

Negrita: incluido en el listado y detectado

Cursiva: no incluido en el listado y detectado

Tabla 3.- Radionucleidos agrupados por grupo de comportamiento

Grupo	Radionucleidos
Gases nobles	Kr, Xe
Halógenos	I, Br
Alcalinos	Cs, Rb
Grupo del Teluro	Te, Sb, Se
Bario-Estroncio	Ba, Sr
Metales nobles	Ru, Rh, Pd, Mo, Tc, Co
Lantánidos	La, Zr, Nd, Eu, Nb, Pm, Pr, Sm, Y, Cm, Am
Grupo del Cerio	Ce, Pu, Np

En conjunto puede decirse que

- La evolución de la nube fue rápida, y seguramente será más rápida en el caso de un vertido cercano. Esto es debido a los diferentes tiempos de transporte que a su vez inducirán gradientes de concentración paralelamente diferentes. Cabrá esperar gradientes reducidos tras largos tiempos de transporte y elevados tras tiempos cortos, por lo que en general sería interesante utilizar tiempos de respuesta cortos.
- La actividad detectada fue elevada. Esto permite por un lado acortar los períodos de muestreo y por otro lado plantea los inconvenientes de actividades elevadas, y podrán ser muy elevadas en el caso de vertidos cercanos. Entre los inconvenientes debiera considerarse la influencia en la detección: muy elevado número de picos y apilamiento, así como la contaminación del laboratorio y las implicaciones dosimétricas

IV.- Conclusiones

El seguimiento de la nube procedente de Fukushima ha puesto de manifiesto la necesidad de desarrollar Protocolos operativos específicos para actuación ante éste y otros escenarios similares, que hagan más efectiva la actuación de las redes de vigilancia y faciliten la coordinación entre el CSN y los diferentes laboratorios.

Entre las actuaciones identificadas cabría señalar:

- Considerar la posibilidad de adecuar el listado de radionucleidos objeto de atención primaria.
- Considerar la posibilidad de desarrollar capacidades para determinar el contenido de gases nobles.

- Considerar la posibilidad de definir un periodo de muestreo y un periodo de contaje más cortos que el que se emplea en condiciones normales, quizá de medio día o un día.
- Habilitar un período de decaimiento de descendientes del Radón de 2 o 3 horas para mejorar los límites de detección.
- Definir un criterio de paso a medida en emergencia.
- Hacer coincidir los períodos de muestreo de todos los laboratorios al objeto de obtener medidas comparables.

Sesión Plenaria 2

Nueva Normativa

Moderadora: Lucila Ramos (CSN)

2.1. Directiva de aguas.
Rosario Salas (Consejo de Seguridad Nuclear)

2.2. Instrucción y guía sobre radiactividad natural.
María Teresa Sanz (CSN)

2.3. Industrias NORM.
Juan Pedro Bolívar (Universidad de Huelva)

Radón.
Alejandro Martín (Universidad de Extremadura)

Control regulador de la gestión de los residuos NORM.
Julia López (CSN)

2.4. Nuevas Normas (AENOR, ISO, CSN).
Montserrat Llauradó (Universitat de Barcelona)

Propuesta de Directiva por la que se establecen requisitos para la protección sanitaria de la población con respecto a las sustancias radiactivas en las aguas destinadas al consumo humano.

M^a del Rosario Salas Collantes ⁽¹⁾

(1) Consejo de Seguridad Nuclear

En esta ponencia se expone el proceso de tramitación de la propuesta de Directiva por la que se establecen requisitos para la protección sanitaria de la población con respecto a las sustancias radiactivas en las aguas destinadas al consumo humano, su situación actual y perspectivas, analizando las variaciones en el contenido de las diferentes propuestas.

Palabras clave: Directiva, aguas, consumo humano.

I. Tramitación

El 27-06-2011 la Comisión Europea (CE) adoptó una propuesta de Directiva por la que se establecen requisitos para la protección sanitaria de la población con respecto a las sustancias radiactivas en las aguas destinadas al consumo humano basada en el artículo 31 del Tratado Euratom, de referencia **COM(2011) 385 final, 2011/0170 (NLE)**, en adelante **borrador 0**.

En esa misma fecha, la CE consultó al Comité Económico y Social Europeo (CESE) sobre este borrador, y el 27 de octubre de 2011 el CESE emitió su Dictamen, que se publicó en el Diario Oficial de la Unión Europea el 28-01-2012.

Las recomendaciones fundamentales del CESE son la inclusión del radón y los productos de desintegración del radón en el ámbito de la Directiva propuesta. No obstante, recomienda que los radionucleidos de vida larga del polonio (polonio-210) y del plomo (plomo-210) se incluyan en la definición de la dosis indicativa total (DIT). También señala que los valores paramétricos del tritio descritos en el anexo I de la propuesta de Directiva son 100 veces más bajos que en las Guías para la calidad del agua potable de la OMS. Y que aunque un valor de tritio excesivamente bajo no conduce hoy en día a restricciones injustificadas y puede ser útil como indicador de otros problemas, habrá de reconsiderarse en la perspectiva de las futuras tecnologías. Por otro lado, señala que, en la nota 2 del anexo II, la Comisión autoriza a los Estados miembros a utilizar el número de habitantes de una zona de abastecimiento en lugar del volumen de agua, para determinar la frecuencia de auditoría para el control de las aguas destinadas al consumo humano suministradas desde una red de distribución, y que esto no tiene en cuenta los casos en que el agua, al salir de la red de distribución, está embotellada para su comercialización.

En paralelo la CE presentó el borrador 0 de esta propuesta de Directiva al Grupo de Cuestiones Atómicas, AQG por sus siglas en inglés, donde fue discutido ampliamente con todos los Estados miembros en varias reuniones del grupo, pasando por cinco revisiones del borrador hasta llegar a una versión consolidada en la reunión del 14-12-2011, correspondiente a la revisión 5 más el corrigendum 1 (REV 5+ COR 1). El 15-12-2011 el Comité de Representantes Permanentes de los Gobiernos de los Estados miembros de la UE (COREPER) tomó nota del pleno acuerdo alcanzado. El 16-12-2011 se emitió una propuesta de Directiva con el texto finalmente acordado entre los Estados miembros, con número de referencia **18744/11 ATO 163 ENV 987**, en adelante **versión consolidada (VC)**.

Además de la consulta al CESE, la propuesta de Directiva se remitió a consulta interservicios dentro de la CE.

Como resultado de todo lo anterior el 2-04-2012, la CE emitió la propuesta de Directiva con un nuevo texto, **COM(2012) 147 final, 2012/0074 (NLE)**, con número 8483/12 ATO 48 ENV 262 SAN 69, en adelante **nuevo texto (NT)**, que fue presentado en la reunión del AQG del 13-04-2012.

De acuerdo con lo indicado por la CE en la presentación realizada en el AQG, la versión consolidada de 14-12-2011 ha sido modificada en este nuevo texto para tener en cuenta el Dictamen del CESE y la consulta interservicios de la CE. En el texto acordado no se había tenido en cuenta la existencia de una Regulación de la CE referente al agua embotellada de uso humano (Regulación EC 852/2004), aspecto que ha sido incluido en el nuevo texto.

Como continuación de la tramitación, la Comisión Europea solicitó al Parlamento Europeo Dictamen sobre el nuevo texto de la propuesta de Directiva. Una vez que se disponga de este se procederá a su tramitación final a nivel de Consejo de la UE para adopción como Directiva.

La CE no concretó si va a abrir nuevamente el proceso de discusión del nuevo texto en el Grupo de Cuestiones Atómicas para su adopción antes de pasarlo a Consejo de Ministros para su adopción final.

II. Diferencias entre el nuevo texto y la versión consolidada

A continuación se analizan las diferencias entre el nuevo texto de la Directiva con número 8483/12 ATO 48 ENV 262 SAN 69 (NT), disponible en español, y la versión consolidada con número de referencia 18744/11 ATO 163 ENV 987 (VC). En esta última se mantiene el inglés, idioma de la versión disponible, junto con el español por si se pierden matices con la traducción realizada.

En general el NT adopta la redacción del borrador 0, aceptando las recomendaciones del CESE y las derivadas de la consulta interservicios dentro de la CE, y no tiene en cuenta las modificaciones introducidas durante los seis meses de discusión en el seno del AQG y sus correspondientes reuniones de expertos para tratar en concreto determinados aspectos de la Directiva.

II.1. Considerandos

- En el NT se eliminan dos considerandos de la VC. Uno que hacía referencia a la posibilidad que tienen los Estados miembros de establecer criterios más restrictivos. Otro sobre la necesidad de revisar periódicamente los anexos II y III de acuerdo con el progreso técnico y científico.
- En el NT el considerando (8) que hace referencia a las excepciones de las aguas minerales naturales y de las que son productos medicinales, se amplía incluyendo el Reglamento (CE) 852/2004 en relación con el control de las aguas envasadas en botellas u otros recipientes destinados a la venta, excepto las aguas minerales naturales.
- El considerando (6) del NT modifica la redacción de su correspondiente (7) en la VC:

NT: En caso de incumplimiento de un parámetro **que tiene una función indicadora**, el Estado miembro de que se trate debe evaluar si dicho incumplimiento supone un riesgo para la salud humana y, en su caso, adoptar medidas correctoras **para restablecer la calidad del agua**.

VC: In the event of non-compliance with a parametric value, **this parametric value should not be regarded as a limit value**, but the Member State concerned should consider whether that non-compliance poses a risk to human health which requires action and, where necessary, take remedial action **to improve the quality of the water to a level which complies with the requirements for the protection of human health from a radiation protection point of view**.

En caso de incumplimiento de un valor paramétrico, **este valor paramétrico no debe ser considerado como un límite**, el Estado miembro de que se trate debe evaluar si dicho incumplimiento supone un riesgo para la salud humana que requiera una acción y, en su caso, adoptar medidas correctoras **para restablecer la calidad del agua hasta que cumpla los requisitos de protección de la salud desde el punto de vista de la protección radiológica**.

II.2. Articulado

II.2.1. *Artículos 2 Definiciones y 3 Ámbito de aplicación*

El NT no incluye de forma explícita ni las definiciones ni las excepciones a la aplicación. En el primer caso refiere al artículo 2 de la Directiva 98/83 CE del Consejo, con lo que desaparecen las definiciones de sustancia radiactiva, dosis indicativa y valor paramétrico, y en el segundo a las excepciones que establece el

artículo 3, apartado 1 de la misma Directiva y que se hayan establecido con arreglo al artículo 3, apartado 2, de la misma.

II.2.2. Artículo 4 Obligaciones generales

La redacción del NT se modifica con respecto a la de la VC:

NT: ... los Estados miembros adoptarán todas las medidas necesarias para establecer un programa de control adecuado que permita **garantizar que** las aguas destinadas al consumo humano **cumplen los valores paramétricos** establecidos de conformidad con la presente Directiva.

VC: ... Member States shall take all measures necessary to establish an appropriate monitoring programme of water intended for human consumption, to ensure that in the event of non-compliance with the parametric values established in accordance with this Directive it shall be assessed whether that non-compliance poses a risk to human health which requires action and, where necessary, remedial action shall be taken to improve the quality of water to a level which complies with requirements for the protection of human health from a radiation protection point of view

... los Estados miembros adoptarán todas las medidas necesarias para establecer un programa de control del agua de consumo humano adecuado, que **garantize que en el caso de incumplimiento** de los valores paramétricos establecidos de acuerdo con esta Directiva, se evalúe si dicho incumplimiento supone un riesgo para la salud humana que requiera una acción y, en su caso, se adopten medidas correctoras **para restablecer la calidad del agua hasta que cumpla los requisitos de protección de la salud desde el punto de vista de la protección radiológica.**

II.2.3. Artículo 5 del NT: Valores paramétricos

Recoge el punto (1) del artículo 5 de la VC, añadiendo la referencia al Reglamento (CE) 852/2004.

II.2.4. Artículo 6 del NT: Control.

Recoge el punto 1. del *artículo 6* de la VC modificándolo ligeramente:

NT: Los Estados miembros velarán por el control regular de las aguas destinadas al consumo humano de conformidad con el anexo II a fin de comprobar **que** las concentraciones de sustancias radiactivas **no superan** los valores paramétricos establecidos de conformidad con el artículo 5.

VC: Member States shall take all measures necessary to ensure that monitoring for radioactive substances in water intended for human consumption is undertaken in accordance with the monitoring strategies and frequencies set out in Annex II, in order to check whether the concentrations of radioactive substances meet the parametric values laid down in Annex I

Los Estados miembros tomarán todas las medidas necesarias para asegurar que se lleva a cabo el control de las sustancias radiactivas en las aguas destinadas al consumo humano de conformidad con las estrategias y frecuencias de control establecidas en el anexo II, a fin de comprobar **si** las concentraciones de sustancias radiactivas **cumplen** los valores paramétricos fijados en el anexo I.

II.2.5. Artículo 7 del NT: Lugares de toma de muestras.

Recoge los puntos (2) y (3) del *artículo 5* de la VC, modificando el apartado (2) (a) que se sustituye por el apartado (3):

NT: ... a) en el caso del agua suministrada a partir de una red de distribución, en el punto de la zona de abastecimiento o en las instalaciones de tratamiento si puede demostrarse que este muestreo dará un valor medido igual o superior para los parámetros de que se trate;

VC: ... (2) (a) in the case of water supplied from a distribution network, at the point at which it emerges from the taps where the water is normally taken;

(3) The definition of points of compliance in (2)(a) is without prejudice to the choice of a sampling point, which may be any point within the supply zone or at the treatment works provided there is no adverse change of the concentration value from that point to the point of compliance

... (2) (a) en el caso del agua suministrada a partir de una red de distribución, en el punto en el que emerge de los grifos donde se toma normalmente el agua;

(3) La definición de los puntos de cumplimiento en (2)(a) es sin perjuicio de poder elegir un punto de muestreo que puede ser cualquier punto de la zona de abastecimiento o en las instalaciones de tratamiento si puede demostrarse que no hay un cambio negativo del valor de concentración de este punto con respecto al punto de cumplimiento.

II.2.6. Artículo 8 del NT: Muestreo y análisis.

El apartado 1. recoge la última parte del apartado 1. y el apartado 2. del *artículo 6* de la VC.

El apartado 2. recoge el punto 3. del *artículo 6* de la VC con ligeras modificaciones:

NT: ... Los Estados miembros velarán por que todos los laboratorios en que se analicen las muestras de aguas destinadas al consumo humano dispongan de un sistema de control de la calidad de los análisis. Velarán asimismo por que dicho sistema sea **comprobado de vez en cuando por una persona** independiente que haya sido autorizada al efecto por la autoridad competente

VC: ... Member States shall ensure that any laboratory at which samples are analysed has a system of analytical quality control that is subject to checking by an organisation which is external to the laboratory and which is approved by the competent authority for that purpose

... Los Estados miembros velarán por que todos los laboratorios en que se analicen las muestras dispongan de un sistema de control de la calidad de los análisis sujeto a **comprobación por una organización** externa al laboratorio que haya sido autorizada al efecto por la autoridad competente.

II.2.7. Artículo 9 del NT: Medidas correctoras y notificación a los consumidores

Se corresponde con el *artículo 7* de la VC modificando los apartados 2. y 3.:

NT: ... 2. Cuando se produzca un incumplimiento de los valores paramétricos establecidos de conformidad con el artículo 5, el Estado miembro evaluará si dicho incumplimiento representa un riesgo para la salud humana. En caso de que exista tal riesgo, el Estado miembro adoptará medidas correctoras **a fin de restablecer la calidad del agua.**

3. Cuando el riesgo para la salud humana no pueda considerarse **trivial**, el Estado miembro velará por que se notifique a los consumidores.

VC: ... 2. Where a failure to comply with a parametric value occurs, the Member State shall assess whether the failure poses a risk to human health which requires action.

3. In the event that there is such a risk, the Member State shall

- a) take remedial action in order to comply with requirements for the protection of human health from a radiation protection point of view, and
- b) ensure that the general public is notified of the risk and the remedial action taken and furthermore is advised on any additional precautionary measures that may be needed for the protection of human health in respect of radioactive substances

... 2. Cuando se produzca un incumplimiento de los valores paramétricos, el Estado miembro evaluará si dicho incumplimiento representa un riesgo para la salud humana que requiera una acción.

3. En caso de que exista tal riesgo, el Estado miembro

- a) adoptará medidas correctoras **a fin de cumplir los requisitos de protección de la salud desde el punto de vista de la protección radiológica**, y
- b) velará por que se notifique a los consumidores **del riesgo y de las medidas correctoras aplicadas y por que, además, se aconsejen todas las medidas protectoras adicionales que puedan ser necesarias para la protección de la salud con respecto a las sustancias radiactivas.**

II.2.8. Artículo 10 del NT: Transposición

Corresponde al *artículo 8* de la VC modificándolo de modo que da un año para la transposición cuando en la VC daba dos años.

II.3. Anexos

II.3.1. Anexo I

En el NT se modifica el título de la tabla, se elimina la nota 1 que acompañaba al radón dando flexibilidad, y la nota 2 que acompañaba al tritio aclarando el sentido de este valor y lo que se requiere en caso de superarse. Se vuelve a dosis indicativa total y sus unidades mSv/año:

NT:

Valores paramétricos para el radón y el tritio y valores paramétricos para la dosis indicativa total, para otras sustancias radiactivas, en las aguas destinadas al consumo humano

Radiactividad

Parámetro	Valor paramétrico	Unidad	Notas
Radón	100	Bq/l	
Tritio	100	Bq/l	
Dosis indicativa total	0,10	mSv/año	(Nota 1)

Nota 1: Excluidos el tritio, el potasio-40, el radón y los productos de desintegración del radón de vida corta.

VC:

Parametric values for radon, tritium and Indicative Dose of water intended for human consumption

Parameter	Parametric value	Unit	Notes
Radon	100	Bq/l	(Note 1)
Tritium	100	Bq/l	(Note 2)
Indicative Dose	0.10	mSv	

Note 1

(a) Member States may set a level for radon which is judged inappropriate to be exceeded and below which optimisation of protection should be continued, without compromising water supply on a national or regional scale. The level set by a Member State may be higher than 100 Bq/l but lower than 1000 Bq/l. In order to simplify national legislation, Member States may choose to adjust the parametric value to this level.

(b) Remedial action is deemed to be justified on radiological protection grounds, without further consideration, where radon concentrations exceed 1000 Bq/l.

Note 2: Elevated levels of tritium may indicate the presence of other artificial radionuclides. If the tritium concentration exceeds its parametric value, an analysis of the presence of other artificial radionuclides shall be required.

II.3.2. Anexo II

En el NT cambia la redacción:

- En la VC se indicaba que no era necesario realizar los controles cuando los valores previstos fueran inferiores a los paramétricos, y en el NT se dice cuando sean **muy inferiores**.
- La nota 2 del anexo I de la VC se repetía también en el anexo II en el apartado del tritio. En el NT tampoco se incluye en el anexo II.
- En el NT se elimina del apartado “Dosis indicativa total” la referencia al alfa total y beta total, cuando se establece que los Estados miembros pueden definir la frecuencia del control de la radiactividad natural:

NT: ... En caso de que deban controlarse los niveles de radionucleidos naturales, los Estados miembros definirán la frecuencia adecuada habida cuenta de toda la información disponible con respecto a las variaciones temporales de los niveles de radionucleidos naturales en distintos tipos de aguas.

VC: ... Where monitoring for natural radionuclide levels is required, Member States shall define the frequency of the monitoring of either gross alpha activity, gross beta activity or individual natural radionuclides depending on the screening strategy adopted by the Member States (according to Annex III).

... En caso de que deban controlarse los niveles de radionucleidos naturales, los Estados miembros definirán la frecuencia de control para el alfa total, beta total o radionucleidos naturales individuales según la estrategia adoptada por los Estados miembros (de acuerdo con el anexo III).

II.3.3. Anexo III

En el NT cambia el título y la redacción.

Lo más destacado es que en la VC se indicaban los valores de cribado de 0,1 Bq/l para alfa total y 1,0 Bq/l para beta total como recomendados, y daba la opción a los Estados miembros de establecer valores alternativos si podían demostrar que esos valores alternativos cumplían con el valor de la DIT de 0,1 mSv, y en el NT se ha eliminado.

III. Conclusiones

La Comisión Europea (CE) adoptó el 27-06-2011 una propuesta de Directiva por la que se establecen requisitos para la protección sanitaria de la población con respecto a las sustancias radiactivas en las aguas destinadas al consumo humano

basada en el artículo 31 del Tratado Euratom, y en esa misma fecha consultó al Comité Económico y Social Europeo (CESE) sobre este borrador

La propuesta de Directiva fue ampliamente discutida en el Grupo de Cuestiones Atómicas hasta llegar a una versión consolidada en la reunión del 14-12-2011, correspondiente a la revisión 5 más el corrigendum 1 (REV 5+ COR 1). El 15-12-2011 el Comité de Representantes Permanentes de los Gobiernos de los Estados miembros de la UE (COREPER) tomó nota del pleno acuerdo alcanzado. El 16-12-2011 se emitió una propuesta de Directiva con el texto de esta versión consolidada entre los Estados miembros, con número de referencia 18744/11 ATO 163 ENV 987.

El 27 de octubre de 2011 el Comité Económico y Social Europeo aprobó su Dictamen, que se publicó en el Diario Oficial de la Unión Europea el 28-01-2012; la propuesta de Directiva se remitió además a consulta interservicios dentro de la CE.

Como resultado de todo lo anterior el 2-04-2012, la CE emitió la propuesta de Directiva con un nuevo texto, COM(2012) 147 final, 2012/0074 (NLE), con número 8483/12 ATO 48 ENV 262 SAN 69, que fue presentado en la reunión del Grupo de Cuestiones Atómicas del 13-04-2012, donde se indicó que la versión consolidada de 14-12-2011 había sido modificada en este nuevo texto de acuerdo al Dictamen del CESE y a la consulta interservicios de la CE. En el texto acordado no se había tenido en cuenta la existencia de una Regulación de la CE referente al agua embotellada de uso humano (Regulación EC 852/2004), aspecto que ha sido incluido en el nuevo texto.

No obstante, analizando el nuevo texto se observa que en general adopta la redacción del borrador 0, aceptando las recomendaciones del CESE y las derivadas de la consulta interservicios dentro de la CE, y no tiene en cuenta las modificaciones introducidas durante los seis meses de discusión en el seno del Grupo de Cuestiones Atómicas y sus correspondientes reuniones de expertos para tratar en concreto determinados aspectos de la Directiva.

La Comisión Europea solicitó al Parlamento Europeo Dictamen sobre el nuevo texto de la propuesta de Directiva, y una vez que se disponga de este se procederá a su tramitación final a nivel de Consejo de la UE para adopción como Directiva. La CE no concretó si va a abrir nuevamente el proceso de discusión del nuevo texto en el Grupo de Cuestiones Atómicas para su adopción antes de pasarlo a Consejo de Ministros para su adopción final.

Instrucción y guía de seguridad sobre radiación natural

María Teresa Sanz Alduán
Consejo de Seguridad Nuclear

I. Introducción

El Pleno del Consejo de Seguridad Nuclear ha emitido la instrucción IS-33 sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural (21/12/11) y ha aprobado también la guía 11.2, “Control de la exposición a fuentes naturales de radiación” (18/01/12).

Los borradores de esta instrucción y guía se sometieron a comentarios externos y, debido a la gran cantidad de comentarios recibidos (124 comentarios a la instrucción y 60 a la guía), en la versión aprobada se han incorporado cambios sustanciales.

El objeto de la ponencia es exponer estos cambios, junto con otros que no se derivan de los comentarios externos, y los comentarios más destacados que no se han aceptado. Se describen inicialmente los aspectos relativos a la instrucción IS-33 y, posteriormente, los de la guía 11.2.

II. Instrucción IS-33

II.1. Contenido

La instrucción incluye la regulación de los siguientes aspectos:

- Valores de dosis efectiva a los trabajadores cuya superación requeriría la adopción de medidas correctoras o dispositivos de vigilancia.
- Concentraciones de radón en lugares de trabajo cuya superación requeriría la adopción de medidas correctoras o dispositivos de vigilancia.
- Criterios sobre la aplicación total o parcial de los títulos del RPSRI citados en el título VII en los casos en los que los resultados de los estudios demuestren que se han superado los niveles de dosis establecidos.
- Declaración de actividades.
- Remisión de los estudios al órgano competente.
- Actividades laborales afectadas.

II.2. Cambios incorporados

Se ha incluido la consideración del fondo radiactivo natural.

Se ha eliminado la distinción entre condiciones de trabajo normales e improbables y se han eliminado los límites superiores de dosis que había en el borrador, añadiendo una aclaración sobre la aplicabilidad de los límites de dosis del RPSRI y otro sobre la aplicabilidad a estas exposiciones del principio de optimización.

Se ha modificado lo relativo a la declaración de actividades para dejar claro que no es necesario haber hecho los estudios para presentar los datos.

No se ha incorporado la dosis al público como un límite porque no se había aprobado previamente por el Pleno del CSN, sin embargo para dar una orientación se ha añadido un requisito en el apartado séptimo de forma que se remitan los estudios al CSN cuando se supere el valor de 0,3 mSv/año sobre el nivel del fondo para los miembros del público.

El listado de actividades laborales se ha adaptado al borrador de la Directiva Europea de febrero de 2010 añadiendo los lugares de trabajo con exposición al radón. Adicionalmente, se ha incluido una frase que indica que el listado no es exhaustivo.

El valor de concentración de radón establecido como nivel de protección para los trabajadores se consideraba demasiado bajo y se ha modificado, pasando de 400 Bq/m³ a 600 Bq/m³.

Se ha añadido en toda la instrucción que las concentraciones de radón consideradas corresponden a la concentración media anual de Rn-222.

II.3. Comentarios rechazados

No se ha ampliado el plazo de mantenimiento del archivo histórico de dosis de los trabajadores, dado que la instrucción trata de relajar los requisitos del artículo 38.1 del Reglamento de Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes.

No se han incorporado requisitos para trabajadoras en situación de embarazo y lactancia, ya que los estudios que pide el título VII tratan de determinar si existe una situación de aumento de exposición a radiaciones. Las consideraciones relativas a las personas potencialmente expuestas se realizarían posteriormente, una vez confirmada la presencia de riesgo radiológico.

No se han ampliado los detalles de carácter técnico ya que se recogen en otros documentos.

No se ha incorporado la referencia a un mapa nacional de áreas con elevados valores de radón ni se han concretado las áreas afectadas porque el mapa nacional de radón está en elaboración.

No se ha modificado el periodo de reevaluación de dosis, ya que complicaría mucho la aplicación de la instrucción y la reevaluación se debe hacer con el alcance que corresponda teniendo en cuenta los cambios que se hayan producido en la actividad laboral, que puedan alterar significativamente la exposición.

No se ha incorporado legislación laboral ya que no es objeto de la instrucción, ni competencia del CSN.

III. Guía 11.2

III.1. Contenido

La guía incluye recomendaciones sobre lo siguiente:

- Contenido de los estudios a remitir a las autoridades competentes.
- Exención
- Residuos con radionucleidos naturales.
- Radón en viviendas.
- Niveles de exención/desclasificación.

III.2. Cambios incorporados

Se ha considerado el fondo radiactivo natural.

No se han eliminado los valores de exención /desclasificación porque tienen carácter de recomendación. Sin embargo se ha dividido en dos el apartado correspondiente, uno relativo a exención y otro a residuos, para clarificar cada uno de los conceptos.

No se ha cambiado la denominación de los residuos generados en estas actividades, ya que la denominación “NORM” no existe en la legislación y los residuos de las actividades con presencia de fuentes naturales de radiación podrían ser radiactivos (lo que sí está definido en la legislación) o no, dependiendo de la concentración de actividad que contengan. Se ha eliminado la denominación como residuo radiactivo de los residuos cuyas concentraciones estén por encima de los valores de la tabla.

III.3. Comentarios rechazados

No se han adoptado los valores de exención/desclasificación del borrador de la directiva europea de febrero de 2010, ya que es un borrador y los valores que ahora recoge la guía son los recomendados, hasta la fecha, por la Unión Europea, en el documento Radiation Protection 122, Parte II.

No se ha modificado la recomendación sobre el apoyo de una Unidad Técnica de Protección Radiológica, empresa o laboratorio con experiencia en protección radiológica, con objeto de que no suponga una carga excesiva para los titulares. Por ello, los estudios los podrían hacer tanto las UTPR como las empresas o

laboratorios con experiencia en protección radiológica y en particular en medidas de radiación natural.

No se ha añadido información de carácter técnico adicional porque se recoge en otros documentos que están en elaboración.

Igual que en el caso de la instrucción, no se han incorporado requisitos para trabajadoras en situación de embarazo y lactancia.

No se ha incluido el medio ambiente como sujeto a proteger porque la guía desarrolla el título VII del RPSRI, que solo hace mención de la exposición de los trabajadores o de los miembros del público.

Igual que en el caso de la instrucción, no se ha incorporado legislación laboral.

III.4. Aspectos nuevos

Se ha modificado el título de la guía, debido a comentarios internos, dado que era el mismo que el de la instrucción, sustituyéndolo por el de “Control de la exposición a fuentes naturales de radiación”.

Se han modificado los valores de radón en viviendas (apartado 5) para adaptarlos a las nuevas recomendaciones internacionales, pasando el valor de concentración de radón a 100 Bq/m^3 para nuevas construcciones y de 300 Bq/m^3 para edificios construidos.

Se ha sustituido el concepto de “nivel de intervención”, para las concentraciones de radón, por el de “nivel de referencia”, de acuerdo con las recomendaciones internacionales.

En el apartado 4, “Exención”, se ha incluido un último párrafo sobre la posesión o almacenamiento de minerales radiactivos con motivo de colección o exhibición en museos o exposiciones, dado que se han recibido en el CSN consultas al respecto.

En el apartado 5, “Residuos con radionucleidos naturales”, se ha añadido la posibilidad de gestionar estos residuos de forma convencional, siempre que las dosis que pueda recibir el individuo representativo, debida a esta gestión, sea inferior a 1 mSv/año , sin necesidad de medidas de seguridad o protección radiológica. Tanto las tablas como las imágenes, con una resolución suficiente, se deben insertar en el texto en el lugar que ocuparan. Todas las tablas y figuras deben estar citadas en el texto como, por ejemplo, Tabla 1 y Figura 2.

IV. Conclusión

Los comentarios recibidos han contribuido a la mejora sustancial de los documentos.

Nueva normativa sobre radiación natural: Industrias NORM

Juan Pedro Bolívar Raya⁽¹⁾; Fernando Mosqueda Peña⁽²⁾; M. Gázquez⁽¹⁾

(1) Departamento de Física Aplicada. Universidad de Huelva.

(2) Environmental Technology Solutions S.L.

Palabras clave: NORM, normativa, radiación natural.

I. Introducción

La Organización Internacional de la Energía Atómica (IAEA), define material NORM (acrónimo de *Naturally Occurring Radioactive Material*) a aquellos materiales cuya radiactividad tiene una procedencia natural, pero en los que alguna actividad humana ha incrementado el potencial de exposición en comparación con la situación inalterada.

Así, pueden definirse como NORM aquellas industrias no nucleares que, o bien procesan materias primas que presentan concentraciones elevadas de radionucleidos naturales, o bien, mediante sus procesos químicos propician la concentración de algunos de estos radionucleidos en ciertos productos, residuos o en incrustaciones sobre ciertos elementos propios del proceso (tuberías, intercambiadores de calor, etc.). Como consecuencia, pueden existir incrementos en la exposición a radiaciones ionizantes por parte de los trabajadores, o en miembros del público que, en algunos casos, puede que no sean despreciables desde el punto de vista de la protección radiológica.

Las industrias NORM se encuentran dentro de la categoría de “instalaciones no reguladas”, que por definición son las instalaciones o situaciones ambientales que no están incluidas en el ámbito de aplicación del Reglamento sobre Instalaciones Nucleares y Radiactivas [1], pero sobre las que, según el Reglamento sobre Protección Sanitaria contra las Radiaciones Ionizantes [2], se deben adoptar determinados controles y medidas de protección radiológica.

En este sentido, el objetivo de este trabajo es discutir la implantación de la regulación española en relación a los estudios, controles o medidas de protección radiológica de aplicación en estas industrias NORM. Además, en este trabajo se plantean algunos problemas relacionados con la interpretación y aplicación práctica de esta normativa, incluyendo asimismo las respuestas que, sobre las mismas, ha dado el Consejo de Seguridad Nuclear.

II. Reglamento de Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes

En términos de protección radiológica, este tipo de actividades laborales (actividades NORM), se regulan en el Título VII del Reglamento sobre Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes (RPSRI) [2], aprobado por Real Decreto 783/2001, siendo modificado posteriormente por el Real Decreto 1439/2010 [3], de 5 de noviembre de 2010.

En este Título VII, artículo 62, se establece que los titulares de las actividades laborales, no reguladas en el artículo 2.1, en las que existan fuentes naturales de radiación, deberán declarar estas actividades ante los órganos competentes en materia de industria de las Comunidades Autónomas en cuyo territorio se realizan dichas actividades laborales. Además, deberán realizar los estudios necesarios a fin de determinar si existe un incremento significativo de la exposición de los trabajadores o de los miembros del público.

El artículo 62 del RPSRI incluye, entre las actividades que deben ser sometidas a revisión, aquellas que impliquen el almacenamiento o la manipulación de materiales o de residuos que habitualmente no se consideran radiactivos, pero que contengan radionucleidos naturales que provoquen un incremento significativo de la exposición de los trabajadores y, en su caso, de miembros del público.

Por su parte, el artículo 63 establece que el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), a la vista de los resultados obtenidos en los estudios realizados y, al amparo del artículo 62, identificará aquellas actividades laborales que deban ser objeto de especial atención y estar sujetas a control. En consecuencia definirá aquellas actividades laborales que deban poseer dispositivos adecuados de vigilancia de las exposiciones y, cuando sea necesario, establecerá la aplicación de acciones correctoras destinadas a reducir las exposiciones o de medidas de protección radiológica de acuerdo, total o parcialmente, con otros títulos del reglamento (II, III, IV, V y VI).

III. Instrucciones y Guías del CSN

El Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), como único organismo competente en materia de seguridad nuclear y protección radiológica en España, tiene la facultad de emitir Instrucciones (de obligado cumplimiento) y Guías (recomendaciones) relacionadas con la protección radiológica de trabajadores y/o público frente a la exposición a radiaciones ionizantes.

III.1. Instrucción IS-33

En la Instrucción IS-33, de 21 de diciembre de 2011, *sobre criterios radiológicos de protección para la protección frente a la exposición a la radiación natural* [4], se establecen los criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural, se detallan los datos a incluir en la declaración de actividades y se incluye un listado no exhaustivo, en forma de Anexo, de las actividades laborales cuyos titulares deben realizar los estudios requeridos por el RPSRI.

III.2. Guía de Seguridad GS-11.02

El CSN, igualmente, ha emitido diversas Guías de Seguridad (recomendaciones) con el objetivo de facilitar el cumplimiento del título VII del RPSRI en lo relativo al contenido de los estudios que deben realizar los titulares de las actividades laborales, no reguladas en el artículo 2.1 del reglamento, en las que existen fuentes naturales de radiación; recomendar criterios de exención de control radiológico para materiales que se utilicen en esas actividades laborales, y criterios para la gestión de los residuos generados que contengan radionucleidos naturales. Estas Guías, son las que se citan a continuación:

- GS-11.01: Directrices sobre la competencia de los laboratorios y servicios de medida de radón en aire. [5]
- GS-11.02: Control de la exposición a fuentes naturales de radiación. [6]
- GS-11.03: Metodología para la evaluación del impacto radiológico de las industrias NORM. [7]
- GS-11.04: Metodología para la evaluación de la exposición al radón en los lugares de trabajo. [8]

La GS-11.02 [6] establece recomendaciones sobre aspectos no detallados en la IS-33 ni en el RPSRI, como son las orientaciones sobre el contenido de los estudios que deben realizar los titulares de las actividades citadas y los criterios de exención para los materiales que se manipulan. Para los residuos generados en las actividades laborales con presencia de radionucleidos naturales, el CSN ha propuesto al Ministerio de Industria, Energía y Turismo (MINETUR) unos valores de concentraciones que, por las dosis que podrían producir en el público o los trabajadores, se podrían gestionar de forma convencional. En esta Guía se recoge las recomendaciones relativas a estas concentraciones. Además, en el Anexo de la misma se incluyen los valores actualmente en vigor para los niveles de concentración de actividad de exención/desclasificación para materiales y residuos, así como el criterio seleccionado en el caso de mezcla de múltiples radionucleidos.

De no superarse estos niveles, se considera que no es necesario llevar a cabo medidas ni estudios adicionales en la actividad laboral considerada (exención). La actividad laboral estaría “exenta” de control radiológico por parte de las autoridades competentes, y los residuos podrían gestionarse de forma convencional (desclasificación), o lo que es lo mismo, estarían “desclasificados” sin ninguna restricción de tipo radiológico, ya que suponen, en el caso más pesimista, unas dosis a los trabajadores y al público menores de $300 \mu\text{Sv a}^{-1}$. En caso de superarse, su gestión de forma convencional podría realizarse siempre y cuando se demostrara, mediante un estudio de estimación de dosis para los distintos escenarios y vías de exposición, que no es necesaria la aplicación presente o futura de medidas de seguridad o protección radiológica, quedando la dosis efectiva anual que pueda recibir un individuo por la gestión de los residuos

fuese inferior a 1 mSv a^{-1} (sobre fondo ambiental), y que laafección al público fuera inferior a $0,3 \text{ mSv a}^{-1}$ (sobre fondo ambiental).

Los valores de concentraciones recomendados en la GS-11.02 serán sustituidos por los que, en su momento, establezca el MINETUR. En este sentido, y a la fecha de emisión de este documento, desde dicho Ministerio se ha elaborado un borrador de Orden Ministerial *por la que se establecen criterios para la gestión de los residuos generados en las actividades que utilizan materiales que contienen radionucleidos naturales*. El borrador recoge los valores de exención/desclasificación que, en caso de no superarse, permitirían abordar directamente la gestión convencional de los residuos procedentes de las actividades NORM. Estos niveles coinciden con los incluidos en el Anexo de la GS-11.02.

IV. Cuestiones relativas a la normativa NORM

Del resumen de la normativa NORM analizada en este trabajo, surgieron diversas cuestiones, indicadas a continuación, que fueron objeto de respuesta por parte del Consejo de Seguridad Nuclear.

- **IS 33. 5.2. Aplicación de los principios de protección radiológica operacional.** ¿Cómo se controla el radón como ocupacional?

De acuerdo con las recomendaciones de la ICRP para exposiciones planificadas, que, en este caso, serían aquellas en las que las dosis estimadas superasen 1 mSv/año , las exposiciones deben ser controladas por el proceso de optimización.

Por ello, el control de radón como ocupacional implicaría, en primer lugar, su consideración como factor de incremento de dosis y, en segundo lugar, el establecimiento de las medidas necesarias para reducir las dosis por exposición al radón a valores tan bajos como sea posible por debajo de los niveles de referencia.

Teniendo en cuenta esta exposición al radón, se deberá prestar atención a los detalles de los programas de vigilancia para garantizar que se estiman adecuadamente las condiciones de trabajo y las dosis a los trabajadores.

- **IS 33. 5.1. Criterios básicos** ¿Se debería definir qué es un cambio sustancial?
¿Las operaciones de mantenimiento entran dentro del alcance de cambio sustancial?

Las operaciones de mantenimiento no son cambios sustanciales, ya que son habituales en las instalaciones y se realizan de forma periódica, y tienen que tenerse en cuenta en los estudios que se hagan inicialmente, tanto más cuando estas operaciones suelen ser las que dan lugar a mayores exposiciones.

Cambios sustanciales son aquellos que pueden afectar a la dosis estimada en el estudio inicial, como pueden ser cambio de materias primas por cambio del suministrador, cambio de los procesos industriales con influencia en las dosis, cambios en los tiempos de permanencia en las áreas afectadas, etc.

- **IS 33. 6. Declaración de la actividad.** Tipo y características que “se conozcan” de las fuentes de RN presentes.

La instrucción indica “que se conozcan” porque la actividad presente en las materias primas utilizadas en estas industrias suele ser un dato que aporta el suministrador y es conocido por la industria correspondiente sin tener que hacer una caracterización inicial, aunque es posible que las actividades específicas se modifiquen durante los procesos industriales.

Si el titular de la actividad no dispone de esos datos no es necesario que realice una caracterización radiológica antes de presentar la declaración, aunque deba realizarse cuando haga el estudio.

- **IS 33.** Se discute y considera adecuado confeccionar una *guía sobre la metodología* a seguir en la realización de los estudios en industrias NORM.

La guía está en elaboración en el CSN en fase de resolución de comentarios externos. Actualmente esta guía ya está publicada (GS-11.03).

- **IS 33. 7. Remisión de los estudios requeridos al órgano competente.** ¿Por qué no se deben enviar al CSN los estudios realizados cuando no se superen los criterios radiológicos? ¿Hay un plan de inspecciones similar a las Instalaciones Radiactivas?

Los estudios no se deben enviar cuando no se superen los criterios radiológicos porque el riesgo de que los estudios estén mal hechos es bajo y los recursos del CSN son limitados. Un régimen similar de declaración y registro se aplica a los aparatos de rayos X con fines de diagnóstico médico.

Si no se superan los criterios radiológicos, teniendo en cuenta que se dispondría de las declaraciones, se considera que realizando inspecciones de forma periódica a una muestra de las instalaciones se puede verificar si se han realizado los estudios o no y si se han hecho correctamente.

En la planificación anual del CSN para 2012 se incluyen inspecciones a estas instalaciones, si bien todavía no se ha iniciado esta actividad.

- **IS 33.** ¿Es obligatorio contar con un *técnico especialista en Protección Radiológica* en las industrias NORM si se supera 1 mSv/a?

No es obligatorio, puesto que no lo pide la instrucción. En cualquier caso, de acuerdo con el artículo 23 del RPSRI, el CSN, considerando el riesgo radiológico, podrá exigir a los titulares de las actividades laborales que contraten a una UTPR, para que les proporcione asesoramiento específico en protección radiológica y encomendarles las funciones en esta materia que en ellos recaen según el reglamento.

- **IS 33. Anexo.** *Sin carácter exhaustivo*, las actividades laborales cuyos titulares deben realizar los estudios requeridos por el RPSRI se muestran a continuación.

IS 33. Anexo. ¿Entra el refino de petróleo? ¿Y el transporte?

IS 33. Anexo. ¿Hay otras actividades NORM no incluidas en la IS-33?

El listado de actividades laborales se ha hecho con el fin de facilitar que las industrias afectadas tengan conocimiento de su situación y se ha basado en la experiencia internacional sobre estas actividades, que son las que, tras su análisis, se ha verificado que tienen un mayor impacto radiológico en los trabajadores y el público. El indicar que no es exhaustivo se pretende evitar que alguna actividad se quede fuera por no estar en el listado y pueda tener un impacto radiológico significativo.

El título VII del reglamento aplica a todas las actividades laborales con presencia de radionucleidos naturales, como indica el artículo 62 del reglamento, por lo que si se tiene constancia de esa presencia, se debe aplicar el reglamento, independientemente de si la actividad está en la lista o no.

- **GS 11.2.-3.2.3. Evaluación de dosis.** ¿Qué se define por industria “análoga” a otra?

Por industria análoga se entiende aquella que hubiera realizado los estudios con unos resultados que fueran válidos para otra debido a que las materias primas utilizadas y los procesos industriales que se llevan a cabo en sus instalaciones son similares, con la modificaciones que hubiera que tener en cuenta a la hora de estimar las dosis, como serían los tiempos de permanencia de los trabajadores en cada zona y las características propias de exposición en cada caso.

- **GS 11.2.-3.2.3. Evaluación de dosis (público).** Debido a que la evaluación de las dosis recibidas por los trabajadores y el público no es algo trivial ni fácil de protocolizar, ¿existe alguna recomendación del CSN?

La metodología puede ser la que se aplica en cualquier instalación regulada. La guía no entra en detalles, ya que estos serán objeto de otra en elaboración, en fase de resolución de comentarios externos (actualmente encontramos la GS-11.03)

- **GS 11.2 5. Desclasificación (residuos).** ¿Qué protocolos se siguen cuando se cierre o desmantele una industria NORM? ¿Cómo se realiza la recuperación ambiental de los terrenos potencialmente afectados y su posterior liberación?

En el cierre y desmantelamiento de una industria NORM se llevan a cabo actividades laborales incluidas también en el ámbito de aplicación del título VII del RPSRI y, por tanto, de la IS 33 y GS 11.02.

En lo que se refiere a la liberación de los terrenos, le sería de aplicación el artículo 81 del Reglamento de Instalaciones Nucleares y Radiactivas, sobre áreas contaminadas, si es así el caso.

En la actualidad hay un grupo de trabajo formado por representantes del Ministerio de Industria, Energía y Turismo, de ENRESA y del CSN, para elaborar criterios sobre gestión de terrenos contaminados radiológicamente, sea cual sea el origen de esta contaminación. En este grupo se ha elaborado ya un borrador de real decreto para el tratamiento de estos terrenos.

- **GS 4.2: “Plan de Restauración del Emplazamiento” (PRE).** ¿Qué criterios radiológicos deberían aplicarse en la liberación de suelos contaminados por radionucleidos naturales? ¿Qué metodologías y procedimientos?

La guía 4.2 [9] sobre el Plan de Restauración del Emplazamiento es de aplicación a las instalaciones nucleares y a las instalaciones radiactivas del ciclo del combustible, por lo que no es aplicable a las áreas contaminadas radiológicamente por actividades con presencia de radiación natural.

Para las instalaciones incluidas en el ámbito de aplicación de la guía 4.2 el CSN ha emitido la instrucción IS-13, sobre criterios radiológicos para la liberación de emplazamientos de instalaciones nucleares.

El resto de terrenos contaminados, no asociados con los emplazamientos de estas instalaciones, quedarían incluidos en el proyecto de real decreto en preparación mencionado en el punto anterior.

- **GS 4.2: “Plan de Restauración del Emplazamiento” (PRE).** La cuestión a tratar es la metodología a seguir en el Estudio del Estado Radiológico Final que se debe realizar para verificar que se pueden liberar los terrenos inicialmente contaminados por actividades NORM.

Como se ha dicho antes, la guía 4.2 es de aplicación a las instalaciones nucleares y a las instalaciones radiactivas del ciclo del combustible, por lo que no es aplicable a las áreas contaminadas radiológicamente por actividades con presencia de radiación natural.

Para estas instalaciones de la guía 4.2, la metodología utilizada hasta la fecha es una metodología contrastada internacionalmente, que se va recomendar en una guía, que, en estos momentos está en borrador 0, preparada para la fase de comentarios internos en el CSN. Para otros terrenos contaminados radiológicamente la metodología se analizará caso por caso.

- **GS 4.2: “Plan de Restauración del Emplazamiento” (PRE).** Se analiza el aspecto del Plan de Garantía de Calidad (Guía 10.13 del CSN), y su posible inclusión en la guía metodológica de los estudios de industrias NORM.

Este comentario se ha analizado y no se ha considerado necesario incluir este aspecto en la guía metodológica en preparación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo desean hacer constar su más sincero agradecimiento a los técnicos del CSN responsables de la problemática NORM, representados por la persona de Doña Lucila Ramos Salvador.

V. Referencias

- [1] Reglamento sobre Instalaciones Nuclearles y Radiactivas, aprobado por Real Decreto 1836/1999, de 3 de diciembre, modificado por el Real Decreto 35/2008, de 18 de enero.
- [2] Real Decreto 783/2001, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento de protección sanitaria contra radiaciones ionizantes (RPSRI).
- [3] Real Decreto 1439/2010, de 5 de noviembre, por el que se modifica el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes, aprobado por Real Decreto 783/2001, de 6 de julio.
- [4] Instrucción IS-33, de 21 de diciembre de 2011, del Consejo de Seguridad Nuclear, sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural.
- [5] GS-11.01, Guía de Seguridad del Consejo de Seguridad Nuclear. Directrices sobre la competencia de los laboratorios y servicios de medida de radón en aire (17 de enero de 2010).
- [6] GS-11.02 Guía de Seguridad del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). Control de la exposición a fuentes naturales de radiación (18 de enero de 2012).
- [7] GS-11.03, Guía de Seguridad del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). Metodología para evaluación del impacto radiológico de las Industrias NORM (12 de diciembre de 2012).
- [8] GS-11.04, Guía de Seguridad del CSN. Metodología para la evaluación de la exposición al radón en los lugares de trabajo (12 de diciembre de 2012).
- [9] GS-4.2, Guía de Seguridad del CSN. Plan de Restauración del Emplazamiento (21 de marzo de 2007).

Nueva normativa: Radón

Alejandro Martín Sánchez, Ana Belén Ruano Sánchez, Julián de la Torre Pérez

Grupo Experimental de Radiaciones Nucleares (GERN).

Universidad de Extremadura. 06006 Badajoz

Resumen

Existen diferentes normativas y recomendaciones referentes al radón en interiores, tanto para viviendas como para lugares de trabajo. En esta presentación, se expone un resumen de las diferentes normativas existentes, sus valores de referencia en cuanto a los niveles de radón, y su ámbito de aplicación. Se presenta también un balance de la situación actual de las medidas de radón y un análisis de los resultados obtenidos en el proyecto de investigación “Radón en lugares de trabajo”, con los diferentes valores establecidos en las legislaciones existentes en España.

Palabras clave: Normativas, niveles de referencia, radón en interiores.

I. Introducción

El radón es una de las principales fuentes de radiación natural a la que estamos sometidos los seres humanos [1]. Es un gas radiactivo de origen natural, cuyo isótopo más importante es el ^{222}Rn , con un periodo de 3,82 días. Este radionúclido pertenece a la serie natural del ^{238}U , y su presencia en el medio ambiente está principalmente asociada a las cantidades existentes de su progenitor (^{226}Ra) en las rocas y los suelos. Este gas, inodoro e incoloro, se mezcla con el aire, y es respirado por los seres vivos. Sus efectos son perjudiciales para la salud humana, siendo la segunda causa de cáncer de pulmón, después del tabaco [2]. La realización de medidas de los niveles de radón en interiores es necesaria, tanto en viviendas como en lugares de trabajo, con el fin de que no se sobrepasen ciertas dosis debidas a posibles incrementos significativos de la exposición a este gas. En cada país, existen diferentes normativas y recomendaciones referentes al ^{222}Rn en interiores. A modo de ejemplo, en Estados Unidos, the *Environmental Protection Agency* estableció un nivel de acción de 4 pCi/L, equivalente a 148 Bq/m^3 [3].

Esta comunicación se ha dividido en varios apartados para poder tratar mejor el tema en el ámbito de nuestras competencias. En este trabajo se realiza un resumen de estas normativas y se muestran algunos de los últimos proyectos de investigación llevados a cabo, aplicando las diferentes normativas. En este sentido, expondremos en el siguiente apartado la normativa actualmente en vigor en Europa, para posteriormente dedicarnos, en el apartado siguiente, a la

normativa particular de nuestro país. Enlazando con este punto, hemos dedicado el apartado cuarto a las guías orientativas que el Consejo de Seguridad Nuclear, como organismo regulador de todo lo concerniente a procesos nucleares y radiactivos en España, pone a disposición de los usuarios para poder cumplir con las diferentes normativas. Los apartados quinto y sexto están dedicados a una leve exposición de algunos resultados experimentales de campañas de medida realizadas en nuestro país, con objeto de situar en el contexto nacional actual, los niveles encontrados en las concentraciones de radón medidas en viviendas y en lugares de trabajo. Esta visión, nos debe ayudar a interpretar los resultados obtenidos en el contexto global, y cómo se han de aplicar tanto las normativas existentes, como los estudios encaminados a posibles acciones de remediación en aquellos lugares donde ello sea necesario.

II. Normativas Europeas

Centrándonos en el radón, tema que nos ocupa en el presente trabajo, podemos indicar que en Europa, en 1990, se publicó la recomendación 90/143/EURATOM [4], donde se establecieron los niveles de referencia de concentración de radón en interiores. En este documento se recomienda que, para edificios ya existentes, el valor de referencia de la dosis efectiva no sea superior a 20 mSv/año, lo que se corresponde con una concentración media anual de radón de 400 Bq/m³. Para los edificios de nueva construcción, estos valores se reducen a 10 mSv/año de dosis efectiva (o su equivalente, 200 Bq/m³, de concentración media anual de radón). En esta recomendación se manifiesta la necesidad de tomar las medidas de acción necesarias cuando estos límites sean superados.

Posteriormente, fue publicada la directiva europea 96/29/EURATOM [5] recogiendo las normas básicas relativas a la protección sanitaria de los trabajadores y de la población contra los riesgos que puedan resultar de la acción de las radiaciones ionizantes. Y más concretamente, el título VII de esta directiva hace referencia a los incrementos significativos de la exposición debida a fuentes de radiación natural, considerando el radón y sus descendientes. En esta normativa se incide especialmente en que los estados miembros son los que deben identificar las actividades laborales donde exista un incremento significativo de la exposición a la radiación. En este mismo documento, se hace notar que las actividades laborales con mayor riesgo de incidencia del radón son tales como los establecimientos termales, las cuevas, las minas, y los lugares de trabajo, subterráneos o no subterráneos, en áreas concretas identificadas.

Como continuación a la anterior normativa y, con objeto de proceder a su aplicación práctica, la Comisión Europea publicó la guía técnica *Radiation Protection 88* [6]. Por otro lado, teniendo en cuenta criterios de protección radiológica, la *International Commission on Radiological Protection (ICRP)*, en su publicación 65 [7], estableció como niveles de acción en puestos de trabajo, los niveles de concentración anuales promedio comprendidos entre 500 y 1000 Bq/m³.

III. Normativas Españolas

En España, la normativa europea [5] se implementó en el Reglamento sobre Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes [8]. En el capítulo VII de este documento, se establecen los criterios relativos a las fuentes de radiación natural, incluyendo el radón. En esta normativa española, siguiendo lo reseñado en la europea, se requiere a los titulares de las actividades laborales con riesgo, que realicen estudios para identificar si hay o no un incremento significativo de la exposición de los trabajadores y del público, que no pueda considerarse despreciable desde el punto de vista de la protección radiológica. Se siguen manteniendo los mismos valores de referencia que en la directiva europea, y se siguen considerando los mismos tipos de lugares de trabajo sospechosos de ser los que más alto riesgo podrían conllevar.

Con objeto de facilitar la aplicación práctica del contenido del Real Decreto [8], Sanz Alduán y Ramos Salvador [9] publicaron un artículo técnico definiendo los criterios del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) para la protección radiológica frente a la exposición a la radiación natural. En esta documentación quedó establecido que en lugares de trabajo, los límites correspondientes de la concentración de radón han de ser considerados los mismos niveles que en el caso de las viviendas. En concreto, se fija un valor límite de la concentración anual promediada de radón en interiores de 200 Bq/m^3 en viviendas de nueva edificación, y en lugares de trabajo con elevada afluencia de público, y de 400 Bq/m^3 en edificios ya existentes, tanto si son empleados como viviendas o como lugares de trabajo.

La normativa española, expresada en el anteriormente citado Real Decreto [8], se vio posteriormente modificada por el nuevo Real Decreto 1439/2010 [10], para indicar el modo de proceder en aquellos lugares de trabajo con especial relevancia. En este último RD, se indica la obligatoriedad directa de los titulares de las actividades laborales en las que existan fuentes naturales de radiación a realizar los estudios necesarios para determinar si existe un incremento significativo de la exposición de los trabajadores y del público, que no pueda considerarse despreciable desde el punto de vista de la protección radiológica, sin necesidad de que estos estudios sean incluso previamente exigidos por las autoridades competentes.

Recientemente, en Enero de 2012, el CSN ha dictado la Instrucción IS-33 [11], sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural. Debido a que el Reglamento [8], y su posterior modificación [10], no especifican los criterios radiológicos que harían necesaria la aplicación de medidas correctoras o de protección, en esta instrucción [11], el CSN establece los niveles de referencia. El nivel de protección de los trabajadores frente a la exposición del ^{222}Rn en sus puestos de trabajo queda establecido en 600 Bq/m^3 de concentración media anual de ^{222}Rn durante la jornada de trabajo. Esto se considera un nivel de referencia, por debajo del cual debe aplicarse el principio de

optimización. Este nivel se interpreta además como un nivel por encima del cual deben aplicarse las correspondientes medidas de protección radiológica, en el caso de que una vez realizadas acciones de remedio no se consiguiera reducir la concentración de radón, entendiéndose por acciones de remedio aquellas destinadas a disminuir la concentración de radón. En el caso de los lugares de trabajo con elevada permanencia de miembros del público, el nivel de intervención queda establecido en 300 Bq/m³ de concentración media anual de ²²²Rn. En términos generales además, el CSN mediante la Instrucción [11], define que la escala de los niveles de referencia para las actuaciones debe ser la siguiente:

- Concentración media anual menor que 600 Bq/m³: no es necesario control;
- Concentraciones comprendidas entre 600 y 1000 Bq/m³: se debe aplicar un nivel bajo de control;
- Concentraciones superiores a 1000 Bq/m³: se debe aplicar un nivel alto de control.

IV. Guías del Consejo de Seguridad Nuclear

Para facilitar el cumplimiento de las normativas españolas, el CSN ha publicado las Guías de Seguridad 11.01 [12] y 11.02 [13]. Estas guías definen más concretamente las acciones que deben tomarse para la medida y el control de la radiactividad debida al radón en interiores (tanto en viviendas como en puestos de trabajo).

La Guía de Seguridad 11.01 “Directrices sobre la competencia de los laboratorios y servicios de medida de radón en aire” [12], fue publicada en el año 2010. Esta guía tiene por objeto presentar una serie de directrices sobre las actividades y los programas de garantía de calidad de los laboratorios o servicios dedicados a la medida de la concentración de radón (²²²Rn) en aire, siendo también aplicable a sus descendientes de vida corta. Los criterios generales en los que debe basarse un laboratorio o servicio son los que quedan definidos en la norma internacional ISO/IEC 17025, que trata sobre los “Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración” [14].

La Guía de Seguridad 11.02 “Control de la exposición a fuentes naturales de radiación” se publicó en enero de 2012 [13]. El propósito de esta guía es facilitar el cumplimiento del título VII del Reglamento de Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes [8, 10], en lo relativo al contenido de los estudios que deben realizar los titulares de actividades laborales en las que existen fuentes naturales de radiación, y que no están reguladas por el artículo 2.1 de este mismo reglamento. También en este documento se recomiendan criterios de exención de control radiológico para materiales que se utilicen en esas actividades laborales, y criterios para la gestión de los residuos generados que contengan radionucleidos naturales. Adicionalmente, se recomiendan criterios para la protección del público frente a la exposición al radón en las viviendas. En esta guía [13], se establecen

unos nuevos niveles de radón en viviendas, que coinciden con los recomendados por la Unión Europea, de 300 Bq/m^3 de concentración media anual de radón. No obstante podría considerarse la iniciación de medidas sencillas y económicas a partir de concentraciones medias anuales de 100 Bq/m^3 . Para edificios de nueva construcción se recomienda un nivel objetivo de diseño de 100 Bq/m^3 de concentración media anual de radón.

V. Situación actual

Las medidas de radón se han venido realizando en España desde hace bastantes años, por diversos grupos en diferentes instituciones, siendo objeto de estudios y aplicaciones. Recientemente ha sido publicado un resumen de las medidas realizadas sobre concentraciones de radón en interiores en España, y de algunas de las aplicaciones que puede tener el conocimiento de la concentración de radón en diversos ambientes [15]. En este trabajo, se han recopilado en forma gráfica los resultados obtenidos en las campañas de medida de las concentraciones de radón en viviendas, que han venido siendo realizados fundamentalmente por el grupo LARUC (Laboratorio de Radiactividad de la Universidad de Cantabria), apoyado por otros laboratorios y por muy diversas instituciones. Las medidas realizadas alcanzan la cifra de unas quince mil. El mapa elaborado con todos estos resultados ha sido comparado con el correspondiente al MARNA (mapa de radiación natural) elaborado bajo los auspicios del CSN, y con el mapa geológico español. Con todos los datos obtenidos, se ha confeccionado un nuevo mapa nacional estimativo de riesgo de radón.

También en este trabajo [15] se resumen los resultados obtenidos por el GERN (Grupo Experimental de Radiaciones Nucleares) en el proyecto de investigación “Medida de concentraciones de radón en lugares de trabajo con especial exposición”, financiado por el CSN y que se ha llevado a cabo en la Comunidad Autónoma de Extremadura. También aquí se nota la fuerte correlación existente entre los lugares donde se han llegado a medir mayores concentraciones de radón, situados generalmente en zonas graníticas, con aquellos donde también el MARNA indica la existencia de más altos niveles de radiación natural [16]. A todas las correlaciones indicadas se les puede también añadir la que emana de los resultados de la campaña de medida de la concentración de radón disuelto en aguas de pozos, manantiales, fuentes, balnearios, etc., llevada a cabo también en Extremadura, merced a un convenio anterior sufragado por el CSN, y cuyos resultados aparecen en otra publicación [17]. Para finalizar, indicaremos que también en el trabajo citado [15] se incluyen otras aplicaciones de las medidas del radón, tales como la investigación llevada a cabo con puesta a punto de métodos para la medida de las concentraciones retrospectivas de radón en interiores, o el estudio realizado con medidas de radón en análogos de escape de CO_2 en almacenamientos geológicos a gran profundidad.

VI. Radón en lugares de trabajo

Merece la pena que nos detengamos un poco a analizar los resultados del proyecto anteriormente mencionado de “Medida de concentración de radón en lugares de trabajo con especial exposición” [16]. En el artículo publicado correspondiente a los resultados de este proyecto, se indica que se realizaron más de 200 medidas de concentración de radón en lugares de trabajo en unas 130 empresas públicas y privadas de diferentes sectores, todas ellas ubicadas en la región de Extremadura. Las medidas fueron realizadas con detectores de carbón activo y de trazas, llevando a cabo, además, una comparación de los resultados obtenidos con ambos dispositivos. Las medidas se realizaron en sectores con y sin especial exposición, a priori, tales como balnearios y centros de hidroterapia, cuevas, túneles y minas, instalaciones de tratamiento de agua, bodegas, aparcamientos subterráneos, hoteles, museos, universidades y algunos otros lugares sin una especial clasificación. Los resultados de este estudio mostraron la dependencia existente entre la concentración de radón en interiores y el tipo de suelo sobre el que este ubicada la edificación, como ya ha sido indicado.

Sin embargo, los resultados alcanzados en esta campaña de medidas nos valen como ejemplo de lo que puede suceder, a nivel estadístico, con las consideraciones sobre protección radiológica que pueden presentarse cuando consideramos unos u otros límites reseñados en la normativa vigente, anteriormente descrita. Teniendo en cuenta los niveles recomendados por las normativas anteriores al año 2012, en este estudio se obtuvo que el 69,4 % de las empresas presentaba valores de concentración media anual de radón inferiores a 200 Bq/m³, el 17,5 % se encontraba con niveles comprendidos entre 200 y 400 Bq/m³, y el 13,1 % presentó concentraciones medias anuales de radón superiores a los 400 Bq/m³, valor que había sido marcado como referencia a partir del cual era necesario tomar medidas de acción para reducir los niveles.

Aplicando las recientes recomendaciones y valores descritos en la Instrucción IS-33 [11], la catalogación de niveles presenta una variación considerable, obteniendo que el 79,6 % de las empresas analizadas presentaron concentraciones medias anuales de radón inferiores a 300 Bq/m³, el 12,4 % estaban comprendidas entre 300 y 600 Bq/m³, y tan sólo el 8 % se encontraba entre los resultados con valores superiores a 600 Bq/m³. De modo que, con los nuevos valores establecidos, se “reduce” en un 5 % en número de establecimientos que deben tomar medidas de control de la concentración de radón en lugares de trabajo. En la Figura 1 se muestra la distribución de los resultados obtenidos, marcando la franja de color el rango de empresas que pasan de estar en el rango de necesidad de tomar medidas de control a estar exentas, excepto que tengan elevada permanencia del público.

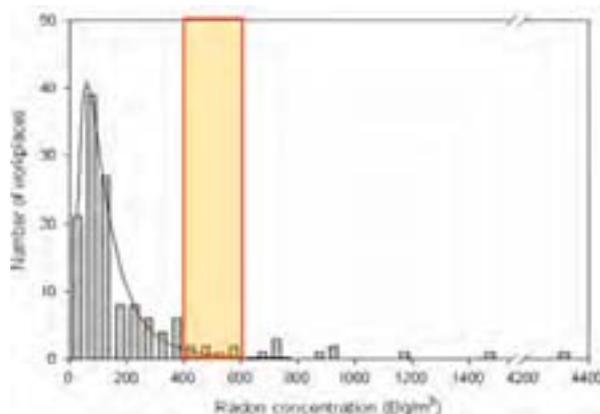


Figura 1. Concentración media anual de radón medida en lugares de trabajo.

VII. Conclusiones

Los valores de concentración media anual de radón establecidos en las diferentes normativas, instrucciones y recomendaciones en vigor en España son los siguientes:

- En viviendas, los límites establecidos son de 300 Bq/m³ para viviendas ya existentes, y de 100 Bq/m³ para aquellas de nueva construcción.
- En lugares de trabajo, el valor establecido para tomar medidas de remediación es de 600 Bq/m³, reducido a 300 Bq/m³ si hay elevada permanencia del público.

La concentración de radón en interiores depende principalmente del tipo de terreno donde estén ubicados los edificios o de la actividad laboral que en ellos se realice, siendo recomendable la medida de la concentración de radón en todos los lugares donde sea materialmente posible. Las medidas deben realizarse con riguroso cuidado, y para facilitar el trabajo de los laboratorios, el CSN en su Guía de Seguridad 11.01 establece los criterios que deben ser seguidos en las determinaciones.

La nueva normativa aplicable a lugares de trabajo obliga a los propietarios de las instalaciones donde hay un posible incremento significativo de la exposición de los trabajadores y del público, que no pueda considerarse despreciable desde el punto de vista de la protección radiológica, a declarar su actividad y a tomar las medidas necesarias para su seguimiento y eventual toma de decisiones en cuanto a mitigación o remediación, si se considera necesario. Sin embargo, nuestra experiencia indica que sería muy conveniente manifestar la necesidad de establecer un control y una garantía de la aplicación de esta normativa tanto en viviendas como en lugares de trabajo.

VIII. Referencias

- [1] L. S. Quindós Poncela. Radón, un gas radiactivo de origen natural en su casa. Consejo de Seguridad Nuclear (Madrid). Universidad de Cantabria (Santander). 1995.
- [2] H. Zeeb, F. Shannoun, eds. WHO handbook on indoor radon: public perspective. World Health Organization. Geneva. 2009.
- [3] EPA 402-K-12-002. Manual informativo sobre el Radón. La guía para proteger a su familia y a usted del radón. Washington. 2012.
- [4] 90/143/EURATOM: Recomendación 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. 26-28. Bruselas. 1990.
- [5] Directiva 96/29/EURATOM del Consejo de 13 de mayo de 1996 por la que se establecen las normas básicas relativas a la protección sanitaria de los trabajadores y de la población contra los riesgos que resultan de las radiaciones ionizantes. DO L 314 de 4.12.1996, p. 20/20. Bruselas. 1996.
- [6] Radiation Protection 88. Recommendations for the implementation of title VII of the European basic safety standard directive (BSS) concerning significant increase in exposure due to natural radiation sources. European Commission. 1997.
- [7] ICRP Publication 65. Protection against Radon-222 at home and at work. Ann. ICRP 23 (2). Oxford. 1993.
- [8] RD 783/2001, de 6 de Julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes. B.O.E. núm. 45 de 21 de febrero de 2003.
- [9] M. T. Sanz Alduán, M. L. Ramos Salvador. Criterios del CSN para la protección radiológica frente a la exposición a la radiación natural. Alfa, 2008; 3: 46-53.
- [10] RD 1439/2010, de 5 de noviembre, por el que se modifica el Reglamento de protección sanitaria contra radiaciones ionizantes, aprobado por RD 783/2001, de 6 de julio. B.O.E. núm. 179 de 18 de noviembre de 2010.
- [11] Instrucción IS-33, de 21 de diciembre de 2011, del Consejo de Seguridad Nuclear, sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural. BOE núm. 22 de 26 de enero de 2012.
- [12] Guía de Seguridad 11.01. Directrices sobre la competencia de los laboratorios y servicios de medida de radón en aire. Consejo de seguridad Nuclear. Madrid. 2010.

- [13] Guía de Seguridad 11.02. Control de la exposición a fuentes naturales de radiación. Consejo de Seguridad Nuclear. Madrid. 2012.
- [14] Norma UNE-EN ISO/IEC 17025 “Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración”. AENOR. Madrid. 2000.
- [15] A. Martín Sánchez, L. S. Quindós Poncela. Radon: Risks and applications. Nuclear Physics News 2011; 21(3), 17-22.
- [16] A. Martín Sánchez, J. de la Torre Pérez, A. B. Ruano Sánchez, F. L. Naranjo Correa. Radon in workplaces in Extremadura. Journal of Environmental Radioactivity 2012; 107:86-91.
- [17] M. Galán López, A. Martín Sánchez. Present status of ^{222}Rn in groundwater in Extremadura. Journal of Environmental Radioactivity 2008; 99: 1539-1543.

Control regulador de la gestión de los residuos NORM

Julia López de la Higuera
Consejo de Seguridad Nuclear

Se encuentra en elaboración una orden ministerial que establecerá los criterios para la gestión de los residuos generados en las actividades que utilizan materiales que contienen radionucleidos naturales. El proyecto de orden está basado en el marco normativo nacional sobre las fuentes naturales de radiación.

En el proyecto de orden se conforman las diversas posibilidades de gestión de los residuos NORM atendiendo al resultado de los estudios de evaluación del impacto radiológico derivado de las mismas.

Palabras clave: residuos NORM, gestión de residuos, control regulador.

I. Introducción

NORM es el acrónimo de *Naturally Occurring Radioactive Material*, que incluye a todos los elementos radioactivos que se encuentran en el medio ambiente de manera natural (uranio, torio, potasio y cualquiera de sus productos de decaimiento) y no con origen antropogénico. Sin embargo, el término es usado de manera específica para determinar aquellos materiales radiactivos de origen natural en los que las actividades humanas han incrementado el potencial de exposición a la radiación comparado con la situación original no alterada. Cuando se habla de residuos NORM, se entiende que son aquellos generados como consecuencia de actividades humanas, generalmente procesos industriales, y que contienen radionucleidos naturales.

Se encuentra en elaboración una orden ministerial que establecerá los criterios para la gestión de los residuos generados en las actividades que utilizan materiales que contienen radionucleidos naturales. El proyecto de orden está basado en el marco normativo nacional sobre las fuentes naturales de radiación, que se establece en el Título VII del Reglamento de Protección Sanitaria contra las radiaciones ionizantes y en la Instrucción del CSN IS-33 sobre criterios radiológicos de protección frente a la exposición a la radiación natural.

En el proyecto de orden se conforman las diversas posibilidades de gestión de los residuos NORM atendiendo al resultado de los estudios de evaluación del impacto radiológico derivado de las mismas. Se incluyen también en el proyecto de orden, de acuerdo con las recomendaciones de la Unión Europea, los valores de las concentraciones de actividad que, en caso de no superarse, permitirían abordar directamente la gestión convencional, sin restricciones radiológicas, de estos materiales residuales.

En la elaboración del proyecto de orden ministerial ha participado el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), que lleva a cabo desde 2003 un plan de actuación específico para el control y regulación de la gestión de los residuos NORM, en coordinación con el Plan de actuación general de este organismo sobre la radiación natural.

II. Marco regulador aplicable a la gestión de los residuos NORM.

II.1. Marco regulador radiológico.

Ley 25/1964 sobre Energía Nuclear. El artículo 2.9 define el término *residuo radiactivo* como cualquier material o producto de desecho para el que no está previsto ningún uso, que contiene o está contaminado con radionucleidos en concentraciones o niveles de actividad superiores a los establecidos por el Ministerio de Industria y Energía previo informe del CSN.

Reglamento Protección Sanitaria Contra las radiaciones ionizantes. En el Título VII (Art.62) se indica que se declararán las actividades ante el órgano competente de industria de las Comunidades Autónomas y se realizarán estudios para determinar si existe un incremento significativo en la exposición de los trabajadores y del público que no pueda despreciarse. Entre las actividades que deben someterse a revisión se incluyen las que generen residuos, habitualmente no considerados radiactivos, pero que contengan radionucleidos naturales que provoquen un incremento significativo en los miembros del público y en los trabajadores.

Los estudios se remitirán en determinados casos, de acuerdo con las instrucciones del CSN, a los órganos competentes de industria de las Comunidades Autónomas (OCICA).

La Instrucción del CSN IS-33 sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural, establece en su apartado Séptimo 1 que los estudios se remitirán siempre que los resultados determinen que la exposición a la radiación supera 1mSv/año sobre el fondo para los trabajadores, ó 0.3 mSv/año para el público.

Los estudios se remitirán por el OCICA al CSN para que identifique las actuaciones de control radiológico necesarias en cada caso.

II.2. Marco regulador no radiológico

Ley 22/2011 de 28 de julio de Residuos y Suelos contaminados establece en su y su normativa de desarrollo Art.2 (c) que es de aplicación a todo tipo de residuos con la exclusión entre otros de los residuos radiactivos.

III. Proyecto de Orden Ministerial para la regulación de la gestión de los residuos NORM.

Como se ha mencionado se encuentra en elaboración una orden ministerial que establecerá los criterios para la gestión de los residuos NORM. El borrador de la orden ministerial ha sido elaborado por un grupo de trabajo en el que ha participado, además del CSN, el Ministerio de Industria Turismo y Comercio y la empresa Enresa.

III.1. Objetivo y ámbito de aplicación.

El objetivo es regular la gestión de los residuos NORM, incluyendo:

- El proceso de decisión sobre la gestión y los criterios radiológicos aplicables.
- Los valores de concentración de actividad que hacen posible directamente la gestión sin restricciones radiológicas.
- Las situaciones en las que se decidirá la gestión como residuo radiactivo y su financiación.
- Determinadas obligaciones de los gestores de residuos NORM.

Son objeto del proyecto de norma referido los residuos NORM, entendiendo por tales aquellos para los que el titular de la actividad en la que se generan no prevé ningún uso y a los que debe proporcionar una gestión adecuada. Se excluyen los residuos NORM líquidos y gaseosos que puedan evacuarse al medio ambiente mediante una autorización expresa.

El ámbito de aplicación de la orden ministerial son las actividades a las que se refiere el art.62.1.b del reglamento de protección sanitaria contra las radiaciones ionizantes, que implican la generación, el almacenamiento o la manipulación de residuos NORM. Estas actividades se relacionan en el Anexo de la Instrucción del CSN IS-33 *Criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural* y son:

- Manufactura de tierras raras.

- Manufactura y uso de compuestos de torio.
- Industria de procesamiento de menas metálicas.(Estaño, niobio, aluminio, cobre, hierro y acero, Zinc, Molibdeno)
- Industria de extracción de petróleo y gas.
- Producción de cemento. Mantenimiento de hornos de clinker.
- Industria del zirconio (arenas de circonio y materiales refractarios).
- Industria de pigmentos de óxido de titanio.
- Industria del fosfato (producción de ácido fosfórico y fertilizantes fosfatados)
- Combustión de carbón.

III.2. Estudio radiológicos iniciales.

En el ámbito de aplicación del proyecto de orden se entiende por gestión convencional de los residuos NORM aquella diferente de la gestión como residuo radiactivo, sin perjuicio del cumplimiento de la normativa de gestión que le sea de aplicación.

Previamente a la toma de decisiones sobre la gestión de los residuos NORM, las industrias productoras de los mismos deben llevar a cabo los estudios requeridos en el artículo 62 del Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes (RPSRI) y si como consecuencia de la caracterización radiológica de los residuos NORM, se verifica que presentan contenido o contaminación de radionucleidos en valores inferiores o iguales a los niveles establecidos en la orden, podrán ser gestionados por vías convencionales, de acuerdo con la normativa de gestión que les sea de aplicación.

Si los residuos NORM presentan contenido o contaminación de radionucleidos en valores superiores a los niveles establecidos en la orden, se debe realizar el estudio de impacto radiológico asociado a la práctica de gestión que se prevea realizar, de acuerdo con lo requerido por el artículo 62 del reglamento de protección sanitaria contra las radiaciones ionizantes.

III.3. Niveles para la desclasificación/exención

En la selección de los niveles mencionados, se tuvieron en cuenta las recomendaciones del Grupo de Expertos establecido en el artículo 31 del Tratado constitutivo de la Comunidad Europea de Energía Atómica (EURATOM), relacionadas con las actividades productoras o gestoras de los residuos NORM, entre las que se destaca la publicación en 2001 del documento Radiation

Protection 122 parte II. (RP-122 p.II) “Application of the concepts of exemption and clearance to natural radiation sources”.

Los valores propuestos son los que se reflejan en la tabla 1:

Tabla1: Niveles aplicables a los residuos NORM en kBq/kg (Bq/g)

Radionucleido	Todos los materiales	Lodos húmedos de industrias de petróleo y gas
U-238 (sec) incl. U-235 (sec)	0.5	5
U natural	5	100
Th-230	10	100
Ra-226+	0.5	5
Pb-210+	5	100
Po-210	5	100
U-235 (sec)	1	10
U-235 +	5	50
Pa-231	5	50
Ac-227+	1	10
Th-232 (sec)	0.5	5
Th-232	5	100
Ra-228+	1	10
Th-228+	0.5	5
K-40	5	100

(sec): radionúclido en equilibrio secular con todos sus descendientes

(+): radionúclido en equilibrio secular con sus descendientes de vida corta

En caso de mezcla de radionúclidos, para determinar si la mezcla cumple el nivel indicado, hay que aplicar la regla de la suma de los cocientes entre la concentración del radionucleido presente (C_i) y el nivel aplicable (C_{li}) de manera que se verifique la expresión (1) siguiente:

$$\sum_{i=1,n} C_i / C_{li} \leq 1 \quad (1)$$

Donde,

C_i es la concentración de actividad del radionucleido i en el residuo NORM.

C_{li} es el nivel aplicable del radionucleido i (ver tabla 1)

Según se refleja en la publicación RP-122 p.2, los niveles señalados están calculados teniendo en cuenta una dosis efectiva anual de 300 $\mu\text{Sv/año}$. Se han considerado escenarios de exposición y parámetros envolventes y todas las posibles vías de exposición, seleccionando para cada radionucleido el más restrictivo y determinando la actividad específica que daría lugar a los 300 $\mu\text{Sv/año}$.

Entre los escenarios de exposición considerados se encuentran los siguientes:

- transporte de materiales
- almacenamiento de materiales.
- evacuación en vertedero o apilamiento.
- reciclado como aditivo en construcción.
- reciclado como relleno de carreteras.

Entre los tipos de materiales que constituyen los residuos NORM se consideraron en el estudio: la roca residual, las escorias, las cenizas, los lodos húmedos y las arenas.

III.4. Valoración de los resultados de los estudios radiológicos

Como se indicó en el apartado III.2, si los residuos NORM presentan contenido o contaminación de radionucleidos en valores superiores a los niveles establecidos en la orden, se debe realizar el estudio de impacto radiológico asociado a la práctica de gestión que se prevea realizar, de acuerdo con lo requerido por el artículo 62 del reglamento de protección sanitaria contra las radiaciones ionizantes.

En estos estudios se deberán considerar y analizar los escenarios de exposición a la radiación tanto a corto como a largo plazo asociados a la práctica de gestión de residuos de la que se trate. Se calculará la dosis a los trabajadores que realizan la gestión y al público potencialmente afectado.

El proyecto de orden ministerial establece los criterios para valorar la intensidad del control radiológico que debe aplicarse en función de los resultados de los estudios.

Si la dosis efectiva anual asociada a la práctica de gestión de los residuos resulta ser inferior o igual a 1 mSv para los miembros del público o a 6 mSv para los

trabajadores, se podrá realizar la gestión convencional, siempre que se apliquen los criterios y las medidas de control radiológico que se establecen en el punto 5.2.1 de la instrucción IS-33 antes citada, es decir:

- Vigilancia radiológica del ambiente de trabajo.
- Estimación anual de dosis efectivas individuales.
- Información a los trabajadores.

Si la dosis efectiva anual asociada a la gestión de los residuos resultase superior a 1 mSv para los miembros del público o a 6 mSv para los trabajadores, la gestión debe llevarla a cabo la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S. A. (ENRESA).

La valoración del estudio de impacto radiológico en la gestión de los residuos NORM se presenta esquemáticamente en la tabla 2.

Tabla 2: Esquema sobre la valoración del estudio radiológico de la práctica de gestión de los residuos NORM.

DOSIS TRAB. Y DOSIS PÚBLICO $\leq 1\text{mSv/año}$	Gestión convencional. No es necesario control radiológico.
$1\text{mSv/a} \leq \text{DOSIS TRAB} \leq 6\text{mSv/a}$ DOSIS PÚBLICO $\leq 1\text{mSv/año}$	Gestión convencional. Control radiológico bajo con medidas de PR a los trabajadores (IS-33)
DOSIS TRAB $> 6\text{mSv/a}$ DOSIS PÚBLICO $> 1\text{mSv/año}$	Gestión por ENRESA. Control radiológico alto. Medidas de PR acordes al RPSCRI (IS-33, 5.2.2)

III.5. Otras disposiciones en el Proyecto de Orden Ministerial

El proyecto de orden ministerial establece que los titulares de las actividades de gestión de los residuos NORM deberán disponer de los correspondientes documentos técnicos que reflejen los métodos y procedimientos de control implantados para llevar a cabo la caracterización, clasificación y gestión de los materiales residuales.

La gestión de los residuos NORM se llevará a cabo en el marco de un sistema de control de calidad que garantice la detección de posibles desviaciones y asegure la implantación de las medidas correctoras adecuadas.

La trazabilidad del proceso de gestión de los residuos NORM hasta su etapa final, estará garantizada por el titular de la instalación mediante el correspondiente sistema de registro y de archivo, que deberá encontrarse en todo momento actualizado y a disposición del Consejo de Seguridad Nuclear.

Los documentos técnicos que reflejen los métodos y procedimientos de control implantados para llevar a cabo la caracterización, clasificación y gestión de los residuos NORM en cada instalación o actividad en la que se generen, deberán estar a disposición del Consejo de Seguridad Nuclear.

Nuevas normas (ISO, AENOR, CSN).

Montserrat Llauradó Tarragó

Laboratori de Radiologia Ambiental-Departament de Química Analítica-Universitat de Barcelona. Martí i Franquès, 1-11. 08028 Barcelona.

El objetivo de dicha ponencia es la presentación de diferentes organizaciones (nacionales e internacionales) involucradas en la elaboración de normas, guías, informes técnicos y otros documentos, en los que se describen especificaciones técnicas para diversas actividades llevadas a cabo en los laboratorios involucrados en la vigilancia radiológica ambiental.

Como organización internacional se presenta la *International Organization for Standardization* (ISO), y en el ámbito nacional se presenta el organismo nacional de normalización, la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), así como las actividades realizadas en este campo por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN).

Para cada una de las organizaciones se presenta su estructura, el proceso de elaboración de una norma, quien y como se elabora una norma, así como las normas (UNE e ISO) elaboradas en los Comités Técnicos en los que participan, como representantes nacionales, miembros de los laboratorios nacionales involucrados en el Control de Calidad de los Planes de Vigilancia Radiológica Ambiental.

En el ámbito nacional se presenta también la actividad impulsada por el CSN, iniciada en 1999 (primera edición de las “Jornadas sobre calidad en el control de la radiactividad ambiental”), con el objetivo de elaborar y armonizar los procedimientos aplicados por los diferentes laboratorios nacionales involucrados en la determinación de la radiactividad ambiental con la finalidad de que los resultados entre laboratorios sean más fácilmente comparables. Se relacionan los procedimientos técnicos elaborados por los diferentes grupos de trabajo y publicados como Informes Técnicos en el campo de la Vigilancia Radiológica Ambiental. Fruto del trabajo llevado a cabo por los grupos de trabajo del CSN ha dado lugar a las diversas normas UNE de interés en nuestra labor diaria.

Palabras clave: radiactividad ambiental, normas nacionales, normas internacionales, informes técnicos del CSN.

Normas y normalización

Las *normas* son documentos de aplicación voluntaria que contiene especificaciones técnicas basadas en los resultados de la experiencia y del desarrollo tecnológico. En general, son de aplicación voluntaria a no ser que por reglamentación pasen a ser de obligado cumplimiento.

Son el fruto del consenso entre todas las partes interesadas e involucradas en la actividad objeto de la norma y son aprobadas por un organismo, nacional o internacional, de normalización reconocido, cada país tiene un único organismo de normalización.

La *normalización* se basa en la elaboración, difusión y aplicación de normas.

Las normas pueden ser:

Normas Nacionales, en el caso de España son las Normas UNE (Una Norma Española) publicadas por AENOR.

Normas Europeas, son las norma EN (european Norm) publicadas por CEN (Comité Europeo de Normalización) o por CENELEC (Comité Europeo de Normalización Electrotécnica).

Normas Internacionales, son las normas ISO publicadas por ISO (*International Organization for Standardization*) y las normas ISO/IEC publicadas por ISO y por IEC (*International Electrotechnical Commission*).

Así en el caso de una norma con la nomenclatura UNE-EN ISO/IEC, significa que es una norma internacional adoptada por Europa y adoptada por España, como por ejemplo la norma UNE-EN ISO/IEC 17025. En la figura 1 se muestran dos ejemplos.



Figura 1: Ejemplos de Norma ISO internacional y de una norma internacional europea y nacional.

I. Organismo Internacional de Estandarización, ISO

El Organismo Internacional de Normalización, ISO (International Organization for Standardization) [1], nació el 23 de febrero de 1947 y es el mayor desarrollador y editor de Normas Internacionales.

ISO es una red de los organismos nacionales de normalización de 164 países, un miembro por país, con una Secretaría Central en Ginebra, Suiza, que coordina el sistema.

ISO es una organización no gubernamental que forma un puente entre los sectores público y privado. Por un lado, muchos de los institutos miembros son parte de la estructura gubernamental de sus países, o están obligados por su gobierno. Por otro lado, otros miembros tienen sus raíces únicamente en el sector privado, después de haber sido creado por las asociaciones nacionales de asociaciones de la industria.

Es el organismo encargado de promover el desarrollo de normas internacionales para todas las ramas industriales a excepción de la eléctrica y la electrónica.

Por lo tanto, la norma ISO permite un consenso en las soluciones que satisfagan tanto las necesidades de negocio y las necesidades más amplias de la sociedad.

Las normas desarrolladas por ISO son de aplicación voluntarias, excepto cuando por reglamentación pasan a ser de carácter obligatorio.

I.1. Miembros de ISO

ISO lo forman 163 miembros (figura 2) que se dividen en 3 categorías:

Organismos miembros, uno por país, tienen derecho a participar y ejercer los derechos de voto en cualquier comité técnico y comité de política de la ISO.

Miembros correspondientes, de los organismos de países en vías de desarrollo y que todavía no poseen un comité nacional de normalización. No toman parte activa en el proceso de normalización pero tienen derecho a estar plenamente informados sobre los trabajos que les interesen.

Miembros suscritos, países con economías muy pequeñas a los que se les exige el pago de tasas menores.

Otros miembros, con un código ISO 3166-1 [2] que no son miembros de ISO.



Figura 2: Miembros de ISO.

Los organismos miembros, uno por país, son los organismos nacionales de normalización que en el caso de España es AENOR. En la tabla 1 se indican algunos de los organismos de normalización nacionales.

AENOR	Asociación Española de Normalización y Certificación, España
AFNOR	Association Française de Normalisation, Francia
ANSI	American National Standard Institut, Estados Unidos
BSI	British Standards Institution, Reino Unido
DIN	Deutsches Institut für Normung, Alemania
SCC	Standards Council of Canada, Canadá
.....	

Tabla 2: Organismos nacionales miembros de ISO.

1.2. Estructura de ISO

En la figura 3 se muestra la estructura de ISO, en la que cabe destacar la presencia de los comités técnicos (TC), que son los encargados de elaborar nuevas normas y de revisar las existentes.

En la actualidad existen 226 TC, entre los cuales se va a presentar el trabajo de dos de ellos (TC 85 y el TC147) en los que participan diferentes miembros de los laboratorios españoles involucrados en el control radiológico ambiental.

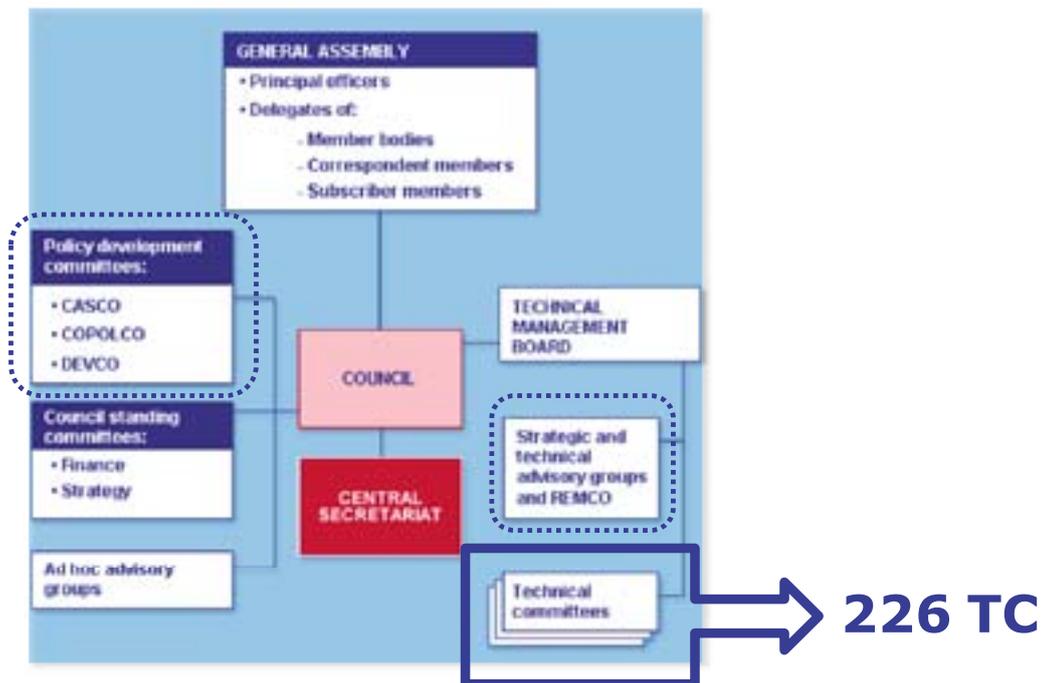


Figura 3: Estructura de ISO.

I.2.1. *Comité Técnico 147, (TC 147, Water Quality)*

Está formado por los siguientes 6 subcomités:

TC 147/SC1	Terminology
TC 147/SC2	Physical, chemical and biochemical methods
TC 147/SC3	Radiological methods
TC 147/SC4	Microbiological methods
TC 147/SC5	Biological methods
TC 147/SC6	Sampling (general methods)

Siendo el subcomité 3 (SC3) el que se encarga de la elaboración de nuevas normas y revisión de las existentes, relacionadas con la calidad de las aguas en lo referente a los métodos radiológicos.

El secretariado de dicho TC lo tiene Francia (AFNOR) y participan 19 organismos miembros (Bélgica (NBN), Canadá (SCC), República Checa (UNMZ), Egipto (EOS), Alemania (DIN), Irán, República Islámica (ISIRI), Italia (UNI), Jamaica

(BSJ), Japón (JISC), Kenia (KEBS), Corea, República de (KATS), México (DGN), Holanda (NEN), Portugal (IPQ), Eslovaquia (SUTN), España (AENOR), USA (ANSI), Reino Unido(BSI)), y 6 países como observadores (Australia (SA), China (SAC) , Finlandia (SFS), Jordania (JSMO), Polonia (PKN), Suiza (SNV)).

En la próxima reunión del TC147 SC 3, que tendrá lugar en junio de 2012, se va discutir la posible elaboración normas basadas en “Métodos rápidos” para poder ser aplicados en situaciones accidentales en las cuales se requiere una respuesta rápida. En principio estarán involucrados los siguientes comités Técnicos: TC 147 SC3, TC 85 SC2 y el TC 190 (Soil Quality).

- *Grupos de trabajo del SC 3 del Comité Técnico 147, (TC 147, Water Quality)*

Actualmente el TC 147 está formado por 6 grupos de trabajo (WG) siendo cada uno de ellos responsable de llevar a cabo la elaboración de normas para la determinación de diferentes radionucleidos en aguas. Estos grupos de trabajo son:

- TC 147/SC 3/WG 1, Plomo-210
- TC 147/SC 3/WG 2, Radón-222
- TC 147/SC 3/WG 3, Radio-226
- TC 147/SC 3/WG 4, Uranio
- TC 147/SC 3/WG 5, Plutonio y americio
- TC 147/SC 3/WG 6, Tritio y carbono-14

Las normas publicadas hasta el momento han sido las siguientes:

ISO 9696:2007	Water quality -- Measurement of gross alpha activity in non-saline water -- Thick source method
ISO 9697:2008	Water quality. Measurement of gross beta activity in non-saline water. Thick source method
ISO 9698:2010	Water quality. Determination of tritium activity concentration. Liquid scintillation counting method
ISO 10703:2007	Water quality. Determination of the activity concentration of radionuclides. Method by high resolution gamma-ray spectrometry
ISO 10704:2009	Water quality. Measurement of gross alpha and gross beta activity in non-saline water. Thin source deposit method
ISO 11704:2010	Water quality. Measurement of gross alpha and beta activity concentration in non-saline water. Liquid scintillation counting method

ISO 13161:2011	Water quality. Measurement of polonium 210 activity concentration in water by alpha spectrometry
ISO 13162:2011	Water quality. Determination of carbon 14 activity. Liquid scintillation counting method

Los nuevos proyectos en elaboración son los siguientes:

ISO/PRF 13160	Water quality -- Strontium 90 and strontium 89 -- Test methods using liquid scintillation counting or proportional counting
ISO/DIS 13163-1	Water quality. Lead 210. Part 1: Test method using liquid scintillation counting
ISO/DIS 13164-1	Water quality . Measurement of the activity concentration of radon-222 . Part 1: General principles
ISO/DIS 13164-2	Water quality. Measurement of the activity concentration of radon-222 . Part 2: Gamma spectrometry method
ISO/DIS 13164-3	Water quality. Measurement of the activity concentration of radon-222 . Part 3: Emanometric method
ISO/DIS 13165-1	Water quality . Radium 226. Part 1: Test method using liquid scintillation counting
ISO/DIS 13165-2	Water quality. Radium 226. Part 2: Test method using emanometry
ISO/DIS 13165-3	Water quality . Radium 226. Part 3: Test method using coprecipitation and gamma spectrometry
ISO/DIS 13166	Water quality. Uranium isotopes . Test method using alpha spectrometry

I.2.2. Comité Técnico 85, (TC 85, Nuclear, Energy, Nuclear Technologies and Radiological Protection)

Está formado por los siguientes subcomités:

TC 85/AHG 1	Ad hoc group on management systems and conformity assessment
TC 85/CAG	Chairman advisory group
TC 85/WG 1	Terminology, definitions, units and symbols

TC 85/WG 3 Dosimetry for radiation processing

TC 85/SC 2 **Radiological protection**

TC 85/SC 5 Nuclear fuel cycle

TC 85/SC 6 Reactor technology

Siendo el subcomité 2 (SC2) el que se encarga de la elaboración de nuevas normas y revisión de las existentes, relacionadas con la protección radiológica. Dicho subcomité está formado por 28 países miembros (entre los cuales se encuentra España, AENOR) y 4 observadores. El secretariado lo tiene Francia (AFNOR).

Dicho subcomité se divide en los siguientes grupos de trabajo:

TC 85/SC 2/AG 1 Advisory Group

TC 85/SC 2/WG 2 Reference radiations fields

TC 85/SC 2/WG 11 Sealed sources

TC 85/SC 2/WG 13 Monitoring and dosimetry for internal exposure

TC 85/SC 2/WG 14 [Air control and monitoring](#)

TC 85/SC 2/WG 17 [Radioactivity measurements](#)

TC 85/SC 2/WG 18 Biological dosimetry

TC 85/SC 2/WG 19 Individual monitoring of external radiation

TC 85/SC 2/WG 20 Illicit trafficking in radioactive material

TC 85/SC 2/WG 21 Dosimetry for exposures to cosmic radiation in civilian aircraft

TC 85/SC 2/WG 22 Dosimetry and related protocols in medical applications of ionizing radiation

TC 85/SC 2/WG 23 Shielding and confinement systems for protection against ionizing radiation

TC 85/SC 2/WG 24 Remote handling devices for nuclear applications

- *Grupo de trabajo 14 del Comité Técnico 85, (TC 85 WG14, Air control and monitoring)*

Dicho grupo de trabajo es el responsable de la elaboración de normas relacionadas con la determinación de radiactividad en aire. Las normas elaboradas y los proyectos en los que actualmente está trabajando son los siguientes:

ISO 2889:2010	Sampling airborne radioactive materials from the stacks and ducts of nuclear facilities
ISO/FDIS 11665-1	Measurement of radioactivity in the environment -- Air: radon-222 -- Part 1: Origins of radon and its short-lived decay products and associated measurement methods
ISO/FDIS 11665-2	Measurement of radioactivity in the environment -- Air: radon-222 -- Part 2: Integrated measurement method for determining average potential alpha energy concentration of its short-lived decay products
ISO/FDIS 11665-3	Measurement of radioactivity in the environment -- Air: radon-222 -- Part 3: Spot measurement method of the potential alpha energy concentration of its short-lived decay products
ISO/FDIS 11665-4	Measurement of radioactivity in the environment -- Air: radon-222 -- Part 4: Integrated measurement method for determining average activity concentration using passive sampling and delayed analysis
ISO/FDIS 11665-5	Measurement of radioactivity in the environment -- Air: radon-222 -- Part 5: Continuous measurement method of the activity concentration
ISO/FDIS 11665-6	Measurement of radioactivity in the environment -- Air: radon-222 -- Part 6: Spot measurement method of the activity concentration
ISO/FDIS 11665-7	Measurement of radioactivity in the environment -- Air: radon-222 -- Part 7: Accumulation method for estimating surface exhalation rate
ISO/FDIS 11665-8	Measurement of radioactivity in the environment -- Air: radon-222 -- Part 8: Methodologies for initial and additional investigations in buildings
ISO/CD 11665-9	Measurement of radioactivity in the environment -- Air: radon-222 -- Part 9: Method for determining exhalation rate of dense building materials
ISO/CD 11665-10	Measurement of radioactivity in the environment -- Air: radon-222 -- Part 10: Determination of diffusion coefficient in waterproof materials using activity

concentration measurement

ISO/NP 11665-11 Measurement of radioactivity in the environment -- Air: radon-222 -- Part 11: Test method for soil gaz

ISO/CD 16641 Measurement of radioactivity in the environment -- Air -- Radon-220: Integrated measurement methods for the determination of the average thoron and thoron decay products activity concentration using passive sampling and delayed analysis

- *Grupo de trabajo 17 del Comité Técnico 85, (TC 85 WG17, Radiactivity measurements)*

Dicho grupo de trabajo es el responsable de la elaboración de normas relacionadas con la determinación de radiactividad en suelos, límites de detección y contaminación de superficies. Las normas elaboradas y los proyectos en los que actualmente esta trabajando son los siguientes:

ISO 18589-1:2005 Measurement of radioactivity in the environment -- Soil -- Part 1: General guidelines and definitions

ISO 18589-2:2007 Measurement of radioactivity in the environment -- Soil -- Part 2: Guidance for the selection of the sampling strategy, sampling and pre-treatment of samples

ISO 18589-3:2007 Measurement of radioactivity in the environment -- Soil -- Part 3: Measurement of gamma-emitting radionuclides

ISO 18589-4:2009 Measurement of radioactivity in the environment -- Soil -- Part 4: Measurement of plutonium isotopes (plutonium 238 and plutonium 239 + 240) by alpha spectrometry

ISO 18589-5:2009 Measurement of radioactivity in the environment -- Soil -- Part 5: Measurement of strontium 90

ISO 18589-6:2009 Measurement of radioactivity in the environment -- Soil -- Part 6: Measurement of gross alpha and gross beta activities

ISO/DIS 18589-7 Measurement of radioactivity in the environment -- Soil -- Part 7: In situ measurement of gamma-emitting radionuclides

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

ISO 7503-1:1988	Evaluation of surface contamination -- Part 1: Beta-emitters (maximum beta energy greater than 0,15 MeV) and alpha-emitters
ISO 7503-2:1988	Evaluation of surface contamination -- Part 2: Tritium surface contamination
ISO 7503-3:1996	Evaluation of surface contamination -- Part 3: Isomeric transition and electron capture emitters, low energy beta-emitters (E bêtamax less than 0,15 MeV)
ISO 8769:2010	Reference sources -- Calibration of surface contamination monitors -- Alpha-, beta- and photon emitters

I.3. Etapas en la elaboración de una norma ISO

En la siguiente tabla se muestran las diferentes etapas en la elaboración de una norma ISO así como los documentos generados en cada una de ellas, indicando las siglas que aparecen en el documento en cuestión [3].

ETAPA	DOCUMENTO
PRELIMINAR	PWI (Preliminary Work Item)
PROPUESTA	NP (New Proposal)
PREPARATORIA	WD (Working Draft) CD (Committee Draft)
COMITÉ	DIS (Draft International Standard)
CONSULTA	ISO/DIS (Draft International Standard) ISO/FDIS (Final Draft International Standard)
APROBACIÓN	FDIS (Final Draft International Standard)
PUBLICACIÓN	ISO

En la tabla 2 se presentan las diferentes actividades en cada una de las etapas (redacción, votación, discusión de comentarios, etc.), lo cual lleva a que el tiempo que se tarda en la publicación de una nueva norma es alrededor de los 5 años.

STAGE	SUB-STAGE						
	00	20	60	90			
	Registration	Start of main action	Completion of main action	Decision			
			92	93	98	99	
			Repeat an earlier phase	Repeat current phase	Abandon	Proceed	
00 Preliminary stage	00.00 Proposal for new project received	00.20 Proposal for new project under review	00.60 Close of review			00.98 Proposal for new project abandoned	00.99 Approval to ballot proposal for new project
10 Proposal stage	10.00 Proposal for new project registered	10.20 New project ballot initiated	10.60 Close of voting	10.92 Proposal returned to submitter for further definition		10.98 New project rejected	10.99 Approval to New project approved
20 Preparatory stage	20.00 New project registered in TC/SC work programme	20.20 Working draft (WD) study initiated	20.60 Close of comment period			20.98 Project deleted	20.99 WD approved for registration as CD
30 Committee stage	30.00 Committee draft (CD) registered	30.20 CD study/ballot initiated	30.60 Close of voting/ comment period	30.92 CD referred back to Working Group		30.98 Project deleted	30.99 CD approved for registration as DIS
40 Enquiry stage	40.00 DIS registered	40.20 DIS ballot initiated (3 months)	40.60 Close of voting	40.92 Full report circulated: DIS referred back to TC or SC	40.93 Full report circulated: decision for new DIS ballot	40.98 Project deleted	40.99 Full report circulated: DIS approved for registration as FDIS
50 Approval stage	50.00 FDIS registered for formal approval	50.20 FDIS ballot initiated (2 months). Proof sent to secretariat	50.60 Close of voting. Proof returned by secretariat	50.92 FDIS referred back to TC or SC		50.98 Project deleted	50.99 FDIS approved for publication
60 Publication stage	60.00 International Standard under publication		60.60 International Standard published				
90 Review stage		90.20 International Standard under periodical review	90.60 Close of review	90.92 International Standard to be revised	90.93 International Standard confirmed		90.99 Withdrawal of International Standard proposed by TC or SC
95 Withdrawal stage		95.20 Withdrawal ballot initiated	95.60 Close of voting	95.92 Decision not to withdraw International Standard			95.99 Withdrawal of International Standard

Tabla 2: Organismos nacionales miembros de ISO.

I.4. Otros organismos de elaboración de normas o guías

Existen otros organismos internacionales que elaboran normas y guías en diferentes campos tales como:

CASCO (Committee on Conformity Assessment)

CIE (International Commission on Illumination)

COPOLCO (Committee on Consumer Policy)
IIW (International Institute of Welding)
IULTCS (International Union of Leather Technologists and Chemists)
REMCO (Committee on Reference Materials)
TMB (Technical Management Board)
VAMAS (Versailles Project on Advanced Materials and Standards)
ASTM (American Society for Testing and Materials)

Algunos de ellos también están integrados en ISO, tal como puede verse en la figura 3.

II. Asociación Española de Normalización y Certificación, AENOR

AENOR se creó en 1986, con sede central está en Madrid y 21 oficinas distribuidas por las diferentes Comunidades Autónomas. En la actualidad tiene un total de 774 miembros y un catálogo 29.555 normas UNE [4].

Además de la actividad de normalización, AENOR está acreditada por ENAC como certificadora de diferentes productos. Actualmente tiene un total de 98.329 productos certificados:

Empresas con productos certificados: 5.274
Certificados de Calidad, ISO 9001: 28.038
Certificados de Gestión Ambiental, ISO 14001: 7646
Certificados de Seguridad y Salud en el Trabajo, OHSAS 18001: 1.759
(Fecha actualización: 31/12/2011)

En la figura 4 se presenta la estructura de AENOR.



Figura 4: Estructura de AENOR.

Al igual que en ISO, en AENOR son los Comités Técnicos de Normalización (CTN) los que llevan a cabo la revisión de normas existentes y la elaboración de normas nuevas. En la actualidad existen 201 CTN.

II.1. Comités Técnicos de Normalización AENOR (AEN/CTN)

II.1.1. AEN/CTN 73 - ENERGÍA NUCLEAR, TECNOLOGÍAS NUCLEARES Y PROTECCIÓN RADIOLÓGICA

El campo de actividad, la estructura y los CT de ISO en los que tiene representantes son:

Secretaría	AENOR
Campo Actividad	Normalización: Industria nuclear (aplicaciones pacíficas, combustibles, diseño, construcción y explotación de las instalaciones, gestión de calidad e higiene y seguridad frente a las radiaciones.
Estructura	SC1/2 Diseño, construcción y explotación de instalaciones SC3 Seguridad, protección radiológica y medio ambiente SC4 Calidad en instalaciones SC5/6 Combustible nuclear y residuos radiactivos SC7 Medicina y seguridad en el trabajo en instalaciones GT1 Radón
Relaciones Internacionales	ISO/TC 85 Energía nuclear, tecnologías nucleares y protección radiológica

En el SC3 es en el que hay representantes de los laboratorios involucrados en el control radiológico que participan en el ISO/TC85 y recientemente se ha creado un grupo para elaborar normas relacionadas con la determinación de Radón. Las normas UNE elaboradas han sido las siguientes:

UNE 73311-1:2002	Procedimiento de toma de muestras para la determinación de la radiactividad ambiental. Parte 1: Suelos, capa superficial.
UNE 73311-4:2002	Determinación del índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional.

UNE 73311-5:2002	Procedimiento para la conservación y preparación de muestras de suelo para la determinación de la radiactividad ambiental.
UNE 73320-2:2004	Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Toma de muestras. Parte 2: Sedimentos.
UNE 73320-3:2004	Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Toma de muestras. Parte 3: Aerosoles y radioyodos.
UNE 73340-2:2003	Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Métodos analíticos. Parte 2: Índice de actividad beta resto en aguas mediante contador proporcional.
UNE 73340-3:2004	Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Métodos analíticos. Parte 3: Determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr en suelos y sedimentos.
UNE 73350-1:2003	Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Equipos de medida. Parte 1: Espectrometría gamma con detectores semiconductores.
UNE 73350-2:2003	Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Equipos de medida. Parte 2: Espectrometría alfa con detectores semiconductores.
UNE 73350-3:2003	Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Equipos de medida. Parte 3: Centelleo líquido
PNE 73330-1	Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Recepción, conservación y preparación de muestras. Parte 2: Partículas de polvo atmosférico en filtros y de radioyodos en carbón activo.

II.1.2. AEN/CTN 77 – MEDIO AMBIENTE

El campo de actividad, la estructura y los CT de ISO en los que tiene representantes son:

Secretaría

AENOR

Campo
Actividad

Terminología, muestreo, medición y expresión de las características del aire, del agua, del suelo, de los residuos sólidos, del ruido y de los productos de impacto ambiental en lo que se refiere a la calidad del medio ambiente. Con exclusión de: Ambiente laboral, Contaminación radiactiva, Fijación de los límites máximos de contaminación.

Estructura

SC1 Agua
SC2 Aire
SC3 Suelo
SC5 Residuos

Relaciones
Internacionales

ISO/TC 146 Calidad del aire
ISO/TC 147 Calidad del agua
ISO/TC 158 Análisis de gases
ISO/TC 190 Calidad del suelo
CEN: 11 COMITÉS EUROPEOS DE NORMALIZACIÓN

En el SC1 es en el que hay representantes de los laboratorios involucrados en el control radiológico que participan en ISO/TC 147.

II.2. Etapas en la elaboración de normas UNE

En la figura 5 se muestran las diferentes etapas en la elaboración de una norma UNE

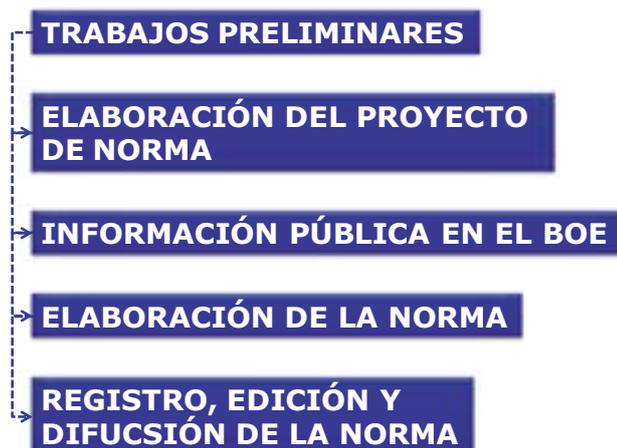


Figura 5: Etapas en la elaboración de una norma UNE.

Sesión Plenaria 3

Procedimientos

Moderadora: María José de Lucas (Medidas Ambientales S.L.)

- 3.1. Determinación del índice de actividad alfa total.
Antonio Baeza (Universidad de Extremadura)
- 3.2. Modificación de procedimientos existentes.
Agustina Sterling (CSN)
- 3.3. Medida de radón en suelos (exhalación).
Concepción Dueñas (Universidad de Málaga)
- 3.4. Barreras frente al radón (membranas).
Pilar Linares (Instituto Eduardo Torroja-CSIC)

Determinación del índice de actividad alfa total.

A. Baeza ⁽¹⁾, **A. Camacho** ⁽²⁾, **J.A. Corbacho** ⁽¹⁾, **J. Guillén** ⁽¹⁾, **J. Fons** ⁽³⁾, **M. Llauradó** ⁽³⁾, **M. Montaña** ⁽²⁾, **I. Serrano** ⁽²⁾, **I. Vallés** ⁽²⁾, **J. Tent** ⁽³⁾ y **D. Zapata** ⁽³⁾

(1) Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de Extremadura, LARUEX, Cáceres

(2) Institut de Tècniques Energètiques, Universitat Politècnica de Catalunya, INTE, Barcelona

(3) Laboratori de Radiologia Ambiental, Universitat de Barcelona, LRA, Barcelona

Resumen

Los métodos existentes para la determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua, constituyen una herramienta relativamente rápida, sencilla y económica, para diagnosticar el posible contenido radiactivo en aquellos emisores que se desintegren emitiendo ese tipo de radiaciones, normalmente pertenecientes a isótopos radiactivos pesados y de origen natural.

Con tal fin se ha incluido dicha determinación en el anexo I.D del Real Decreto 140/2003 [1], de forma que su medida sirve para realizar una rápida y económica discriminación del contenido radiactivo que posee, en este caso el agua de consumo humano analizada y para establecer si dicho contenido puede suponer el incorporar o no, una dosis por ingesta superior a los 0,1 mSv/a, establecidos en la Directiva 98/83/CE [2].

A pesar de la ya citada sencillez del procedimiento de preparación y medida para efectuar la determinación de dicho índice de actividad, y posiblemente por ese motivo, la descripción que frecuentemente se realiza del procedimiento a seguir para obtener este índice de actividad, suele ser poco detallada y presentar por ello significativas alternativas, como puede verse en los procedimientos propuestos al respecto por diferentes autores y organismos normativos o no. Justamente, en todas esas alternativas a aplicar por los diferentes laboratorios que efectúan este tipo de determinaciones, se encuentra el origen de la variabilidad de resultados que diferentes laboratorios, suficientemente expertos y acreditados para efectuar ensayos sobre este tipo de contenido radiactivo, pueden producir en la obtención del índice alfa total de una misma muestra de agua, en cuanto éste pueda ser consecuencia de la presencia en el agua analizada de mas de un elemento radiactivo.

El presente trabajo presenta de forma resumida los principales resultados obtenidos, como consecuencia de los estudios realizados al respecto, en la

ejecución del proyecto de investigación que bajo el título de "EL ESTUDIO DE LA PROBLEMÁTICA EXISTENTE EN LA DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ACTIVIDAD ALFA TOTAL EN AGUAS POTABLES", ha financiado recientemente el Consejo de Seguridad Nuclear.

Palabras clave: alfa total, procedimientos, variabilidad, agua potable, propuesta de soluciones.

I. Introducción

La determinación del índice de actividad alfa total en una muestra de agua, es un método relativamente sencillo, rápido y económico para obtener una medida cuantitativa del contenido global, de todos aquellos emisores radiactivos alfa presentes en la muestra de agua así analizada.

Debido a dichas características, está siendo empleado como método discriminador de la importancia que pueda o no tener, en términos de dosis incorporada por ingesta, los contenidos radiactivos existentes en las aguas de consumo, limitando el cálculo de dicha dosis exclusivamente a aquellas aguas cuyo índice alfa total supera un valor paramétrico, que en nuestra legislación se ha establecido en 0,1 Bq/L [1].

II. Antecedentes y Objetivos

Sin embargo y debido a la precitada característica de método sencillo de aplicar, no es en absoluto infrecuente que las descripciones que del mismo se realizan en la bibliografía sean muy sucintas, sin excesivas concreciones en aspectos que pueden ser claves, desde los patrones a utilizar para el calibrado de los equipos, hasta las referidas a la preparación de las fuentes y a su propia medida. Por otra parte y como consecuencia de nuevo de su sencillez, también es relativamente común que el personal técnico que lleva a cabo este tipo de preparaciones, sea el menos experto en los laboratorios en donde se utiliza.

Como consecuencia, al menos parcial, de lo antes descrito, puede visualizarse en los resultados que se recopilan en la Figura 1, en donde se presentan los valores aportados como resultados de una Intercomparación organizada en 2007 por el LARUEX, con el objeto de determinar el índice de actividad alfa total, que posea un agua de naturaleza subterránea, que sirve de abastecimiento a una población de Extremadura. Los valores que aparecen en la figura son aportados por un total de 24 laboratorios de nuestro País, algunos de ellos acreditados para esta determinación, en base a la norma ISO-17025, y la mayoría con amplia experiencia en este tipo de determinaciones. Un análisis global de los citados resultados permite calificar a los mismos de francamente insatisfactorios. Parece difícilmente justificable, que se puedan admitir como válidas predicciones del

índice de actividad alfa total para una misma muestra de agua, con valores comprendidos entre 0,2 y 2,8 Bq/L.

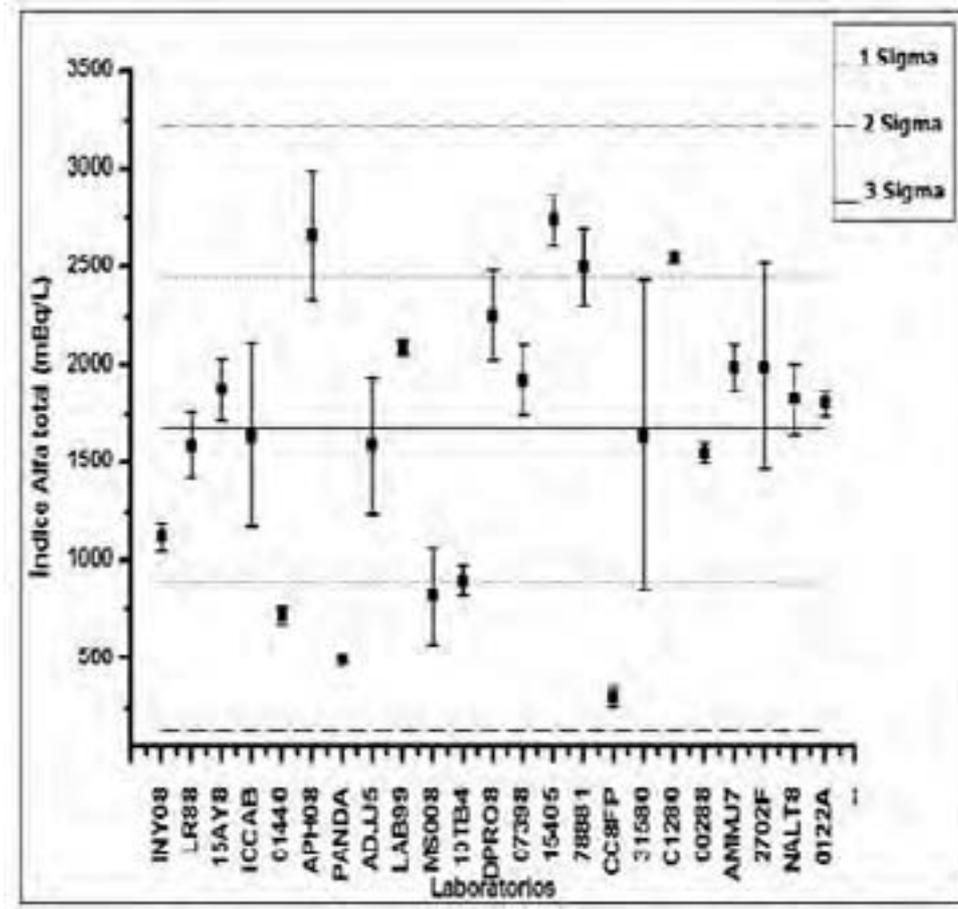


Figura 1: Resultados del índice alfa total obtenidos en un ejercicio de intercomparación promovido por el LARUEX.

En consecuencia, es evidente que en la actual redacción de los procedimientos existentes al uso, para efectuar la determinación de este índice de actividad, hay demasiados grados de libertad, que facilitan extraordinariamente la dispersión de valores aportados por los diferentes laboratorios.

Esta problemática fue inicialmente discutida por miembros de los laboratorios LRA, INTE y LARUEX, durante las IV Jornadas de calidad en la medida de la radiactividad ambiental, celebradas en Jaca, concluyendo la necesidad de analizar ¿cuáles podían ser los puntos débiles de los procedimientos al uso y la forma de resolverlos?. Fruto de esos análisis y de posteriores reuniones monográficas sobre este asunto llevadas a cabo por miembros de los precitados laboratorios, fue la presentación en 2009 al Consejo de Seguridad Nuclear de un proyecto de investigación titulado “Estudio de la Problemática existente en la Determinación del Índice de Actividad Alfa Total en Aguas Potables. Propuesta de Procedimientos”.

Los principales objetivos perseguidos con su ejecución fueron los siguientes, para los procedimientos y técnicas mas frecuentemente utilizados en la determinación del precitado índice:

- a) Determinar y cuantificar los factores que mas influyen en la variabilidad de resultados que se obtienen.
- b) Analizar en su integridad los procedimientos mas frecuentemente utilizados: desde la preparación de las muestras, hasta su medida, desde el uso de los patrones, a la medida de los fondo, entre otros muchos aspectos.
- c) Determinar para los tres tipos de procedimientos / técnicas seleccionados, sus rangos de validez, ventajas e inconvenientes, y la repercusión que supondría su modificación parcial.

En definitiva, se proponía la ejecución de un proyecto de investigación eminentemente experimental, que analizase en profundidad los tres procedimientos / técnicas inicialmente seleccionados. Dichos procedimientos fueron los de desecación, coprecipitación y de evaporación. Por su parte, las técnicas de medida a aplicar a las fuentes preparadas con los precitados procedimientos, fueron la de contador proporcional, la de detectores de centelleo sólido y de centelleo líquido, respectivamente. Como consecuencia de todo ese bagaje experimental, debían finalmente proponerse una serie de procedimientos sumamente detallados y justificados en todos sus puntos, en base al correspondiente soporte experimental, que permitieran:

- I. Garantizar que el resultado que se obtenga es el mas representativo de la actividad alfa total que realmente posee la muestra analizada.
- II. Que están aquejados de la mínima variabilidad técnicamente posible.
- III. Que la citada variabilidad remanente, es correctamente tenida en cuenta, en la determinación de la incertidumbre asociable al resultado obtenido.

La ejecución del proyecto concluyó a finales de 2011, resumiendo todas las actividades desarrolladas en el correspondiente informe, del mismo título que el estudio. Éste lo integran los siguientes apartados.

En primer lugar, un capítulo destinado a los “antecedentes”, en el que se realiza una amplia recopilación bibliográfica de todos aquellos estudios realizados por otros autores sobre este tema y que han servido de guía para la ejecución experimental del estudio. A continuación, se detalla un apartado sobre la “descripción de las experiencias llevadas a cabo para la puesta punto de cada metodología”. En éste, cada uno de los tres grupos de investigación corresponsables de la ejecución del estudio, desarrollan en detalle uno de los tres procedimientos seleccionados, analizándolos en profundidad y valorando la significación de cada una de las posibles alternativas de ejecución para el

correspondiente método ensayado. Concretamente, el LARUEX se responsabilizó del análisis del método de desecación y medida por contador proporcional de flujo de gas. El grupo del INTE, del método de coprecipitación y medida por contadores de centelleo sólido de SZn(Tl). El grupo del LRA del método de evaporación y medida por centelleo líquido. En base a todo ese bagaje experimental se pretendía seleccionar de entre las alternativas posibles de ejecución de cada procedimiento, la más adecuada para el cumplimiento de los objetivos planteados.

En el siguiente capítulo, “optimización de las metodologías con aguas sintéticas”, se detalla en primer lugar, la preparación una matriz acuosa común para los tres grupos de investigación, calificable desde el punto de vista químico de un agua de naturaleza mixta. A dicha matriz se le incorporaron actividades bien conocidas, todas ellas inferiores a 1 Bq/l, para diferentes radionucleidos emisores gamma (^{nat}U , ^{226}Ra y ^{210}Po) o combinaciones de los mismos, con el fin de optimizar los tres procedimientos analizados, en el sentido de seleccionar aquellas condiciones de trabajo que condujeran a la mejor reproducción de las actividades incorporadas a las aguas sintéticas fabricadas.

A continuación, se incluye otro capítulo en el que se detallan los resultados que se obtienen al realizar la “aplicación de cada metodología a aguas naturales”. A tal fin se seleccionaron ocho aguas naturales de diferentes orígenes geográficos, de la práctica totalidad de España, con diferentes contenidos radiactivos naturales, tanto globales (índices de actividad alfa total, desde el rango de los límites de detección para algunas de las metodologías estudiadas, hasta el orden de varios Bq/l), como integradas por diferentes proporciones de los principales radionucleidos naturales contribuyentes al precitado índice alfa total. El objetivo de esta parte del estudio, es que a partir de los resultados que se obtenían al utilizar las variantes seleccionadas para las tres metodologías ensayadas, verificar la precisión que se logra con los índices alfa total así obtenidos en comparación con la suma de las actividades alfa presentes en cada una de dichas ocho aguas naturales ensayadas.

Dado que uno de los resultados esperables del proyecto consistía en verificar que, con las metodologías propuestas para los tres procedimientos con los que determinar el índice de actividad alfa total, se podía garantizar que cualquier otro laboratorio que no hubiese desarrollado o estudiado en profundidad uno cualquiera de dichos procedimientos, podría sin embargo aplicarlo y obtener resultados comparables a los proporcionados por el laboratorio que lo había puesto a punto, en el siguiente capítulo de la monografía se recogen los “estudios comparativos de la aplicación de las tres metodologías” efectuados con tal finalidad.

Por último y amén de un capítulo de conclusiones del estudio y de diferentes anexos, en los que se detallan muchos de los resultados obtenidos de los análisis efectuados, se describen de forma muy detallada y justificada los tres procedimientos propuestos, haciendo continuas referencias al respecto, a los

diferentes test experimentales llevados a cabo en los correspondientes apartados del capítulo II de la monografía. Sus descripciones son una de las conclusiones del estudio realizado, demostrando que con su estricta aplicación se satisfacen los objetivos planteados para la ejecución del proyecto.

III. Descripción de los procedimientos ensayados

Seguidamente se van a describir las principales etapas que integran cada uno de los procedimientos, destacando para cada uno de ellos las principales fuentes de variabilidad identificadas. No obstante y por limitaciones obvias de tamaño del presente trabajo, sólo se va a realizar una sucinta enumeración de dichas posibles fuentes de variabilidad, indicando pues que lo mas adecuado en caso de interés por conocer los detalles de los procedimientos propuestos y las razones en que se sustentan cada uno de ellos, es proceder a la lectura del informe final del estudio realizado, que se encuentra en la página web del CSN, en el apartado de “comentarios a los procedimientos técnicos sobre vigilancia radiológica ambiental”.

III.1. Procedimiento de desecación



Figura 2: Representación esquemática de las principales etapas del procedimiento de desecación.

Como puede verse en el esquema representado en la Figura 2, las etapas que componen el procedimiento de desecación son muy pocas y de sencilla ejecución. Se inicia con la selección, en función de las características químicas del agua a ensayar, del volumen adecuado para obtener un residuo “óptimo” en la plancheta. En el supuesto de aguas muy poco salinas, este volumen deberá ser considerablemente elevado, para obtener un depósito cuyo contaje supere significativamente el que se registra al medir un blanco en el mismo detector. Por el contrario, en el caso de aguas con salinidad elevada, la obtención del residuo mas adecuado para su medida, se obtiene con un muy pequeño volumen de muestra, por lo que el límite de detección que resulta por la aplicación de este procedimiento, se eleva hasta valores que desaconsejan su uso. Como consecuencia de lo anterior, el tiempo de fabricación de la fuente para su medida, a partir de la muestra acuosa, puede variar de unas pocas horas a varios días, a medida de que disminuye la conductividad del agua a ensayar.

Otro aspecto que debe ser tenido en cuenta es que el sustrato de la fuente obtenido con la muestra a medir y con el patrón utilizado para el cálculo del calibrado en eficiencias, debe ser estrictamente el mismo. Si bien esto es a priori imposible de garantizar, dada la amplísima variedad de diferentes contenidos salinos que pueden poseer las aguas a ensayar, debe concretarse un método que permita garantizar la máxima similitud química posible, entre los sustratos salinos de las fuentes patrón y de las muestra que se deban ensayar. Además, es necesario que dichos sustratos cumplan diversas propiedades, como las siguientes: a) que se distribuyan homogéneamente en el interior de las planchetas; b) que no produzcan “escamas”, ni se desprendan de las planchetas con facilidad; c) que sean estables en el tiempo, en particular, en lo que se refiere a la masa depositada, no aumentando ésta significativamente, por higroscopía del residuo, en el supuesto de que se haya conservado en condiciones adecuadas. Todos estos aspectos han sido analizados, valorados y la propuesta metodológica que como consecuencia se realiza, conduce a los mejores resultados obtenibles en tal sentido.

Por otra parte, en el proceso de desecación total del residuo de la fuente, se debe ser consciente de que en las aguas a ensayar pueden existir determinados radionucleidos que son volátiles a las temperaturas normalmente alcanzables en esta etapa del proceso, y que por lo tanto, van a desaparecer de la muestra. Por ello, si se tiene conocimiento de que en el agua a ensayar existe un contenido relativamente apreciable de ^{210}Po , se desaconseja en principio el empleo de este procedimiento para obtener el índice alfa total de dicha agua, o en su defecto, que se extreme el cuidado con la temperatura máxima que alcanza el residuo, para garantizar que en ningún caso supera la de evaporación del citado radionucleido.

En el proceso de la medida de las fuentes patrón y muestra, se detectan una serie de posibilidades que conducen inexorablemente a una variabilidad significativa de los resultados que pueden ofrecer diferentes laboratorios al medir este índice de actividad en una misma muestra de agua. Estas fuentes de variabilidad son prácticamente comunes en los tres procedimientos ensayados para la media del índice alfa total en muestras de agua.

La primera es la selección del patrón con el que llevar a cabo el calibrado en eficiencias del equipo de medida. El principio general que debe regir la selección del patrón de calibrado de cualquier equipo de medida de radiaciones, es que sus características deberían ser estrictamente las mismas que las de la fuente cuya actividad se desea determinar. Evidentemente, este principio es prácticamente imposible de satisfacer al 100%, pero la selección de las características del patrón a utilizar deben ser tales que se cumplan en la mayor medida posible. En el caso de la medida del índice de actividad alfa total por el método de desecación, el parámetro que debe primarse para la selección del patrón de calibrado, es que la energía de las partículas alfa que éste emita sean lo mas parecidas posibles a las emisiones que teóricamente deberían estar presentes en las aguas cuyo índice de actividad se desea determinar. En este sentido, se ha verificado que patrones de calibrado fabricados en base a ^{230}Th y/o en base a $^{\text{nat}}\text{U}$, poseen un espectro

energético bastante similar al que se detecta en la gran mayoría de las muestras de agua potable de España.

La segunda es identificar el momento mas adecuado para efectuar la medida de la fuente fabricada. Al respecto, han observado diferentes autores y también en el presente estudio, que con mucha frecuencia, la medida del índice de actividad alfa total en una muestra de agua o incluso en un blanco inmediatamente después de su preparación, puede conducir a unos recuentos elevados, que decaen rápidamente cuando se incrementa el tiempo que transcurre entre la preparación de la fuente y su medida, debido a una contribución indeseable en la misma del radón y sus descendientes de vida corta. Así mismo, se ha observado que cuando dicho lapsus temporal se incrementa, en la medida de algunas fuentes se puede observar que dichos contajes alfa se vuelven a incrementar paulatinamente, en particular, en aquellas aguas con un contenido no despreciable en isótopos de radio. Por tanto, debe seleccionarse el momento mas adecuado para producir la medida de las fuentes. Dicho momento debería ser tal que con el adecuado calibrado en eficiencias del equipo de medida, el índice de actividad alfa total que se obtenga sea lo mas similar posible a la suma de las actividades alfa de todos los radionucleidos presentes en el agua ensayada. Lógicamente, la selección de dicho momento debe tener la suficiente amplitud temporal, de forma tal que no constriña en exceso las programaciones de los laboratorios de medida para este tipo de muestras. En el presente estudio, se propone de forma razonada una ventana temporal en la que debería llevarse a cabo dichas determinaciones.

III.2. Procedimiento de coprecipitación



Figura 3: Representación esquemática de las principales etapas del procedimiento de coprecipitación.

Como puede verse en el esquema representado en la Figura 3, las etapas que componen el procedimiento de coprecipitación son de nuevo muy pocas y de una relativa sencillez en su ejecución.

Varias son las ventajas e inconvenientes que este procedimiento posee si se compara con el de desecación antes descrito. En primer lugar, que la cantidad de precipitado que se obtiene es relativamente pequeña y prácticamente independiente de la salinidad que pueda poseer la muestra de agua que se desea analizar. Este hecho permite que el volumen de partida sea normalmente superior al que se utiliza en el procedimiento precedente, salvo para aguas de

extremadamente baja salinidad, por lo que el límite de detección alcanzable con el procedimiento de coprecipitación es normalmente inferior que el que proporciona el de desecación, para iguales condiciones de medida. Por otro lado, aunque este procedimiento está diseñado para garantizar la coprecipitación de todos los elementos químicos con radionucleidos emisores alfa, no ocurre lo mismo con todos los elementos químicos emisores beta que puedan existir en la muestra de agua a analizar. Esto implica que es imposible realizar con este procedimiento la determinación simultánea de los dos índices de actividad, alfa y beta total, sobre la fuente fabricada a partir de una determinada muestra de agua.

En el análisis de las principales etapas que componen este procedimiento es así mismo fácil detectar la existencia de diversas alternativas operativas, que sin duda pueden conducir a incrementar la variabilidad de los resultados de los niveles de actividad que se obtengan para las fuentes fabricadas a partir de una muestra determinada. Muchas de estas posibles fuentes de variabilidad ya han sido citadas con el procedimiento de desecación, no obstante, a continuación se enumeran las más significativas.

El primer aspecto a tener presente en la coprecipitación, es el de seleccionar unas condiciones de trabajo tales que se pueda garantizar que dentro de las incertidumbres experimentales, la totalidad de los radionucleidos emisores alfa presentes en la muestra de agua son precipitados con un rendimiento del 100%. Dado que en los diferentes procedimientos radioquímicos al uso para la extracción selectiva de un determinado radionucleido en una muestra de agua (véase uranio, radio, torio, polonio, etc.) es frecuente encontrar que las condiciones, en particular el valor del pH óptimo, para el que efectuar dicha extracción son muy selectivas, parece imprescindible el asegurarse que es posible encontrar una serie de condiciones para las que se produce la coprecipitación analítica de la totalidad de los radionucleidos de interés. Como puede verse en el informe producido, es posible encontrar un conjunto de condiciones, con las que se garantiza de manera estable el rendimiento buscado en la coprecipitación.

Otros aspectos importantes a tener en cuenta en la fabricación de la fuente radiactiva y de su depósito sobre el correspondiente filtro para su medida, son los de adoptar métodos adecuados para, a) tanto evitar pérdidas excesivas y sobre todo, no cuantificables, del precipitado durante por ejemplo la etapa de filtración, como b) para producir el secado más adecuado del citado filtro. Así mismo, se ha prestado especial atención en verificar la homogeneidad final del precipitado, dada su importancia a la hora de cuantificar su contenido alfa, así como su estabilidad temporal.

Por otra parte, se han estudiado en detalle dos aspectos ya enumerados en el procedimiento de desecación y que tienen una singular importancia en el intento de limitar la variabilidad de los resultados que se producen al predecir el valor del índice alfa total de una determinada muestra de agua. Éstos son la selección del patrón de calibrado en eficiencias y la elección del momento más adecuado para

proceder a la medida de la fuente. De nuevo, el objetivo perseguido con ambos es el de que el contenido radiactivo que se prediga a partir del índice de actividad alfa total sea lo mas aproximado posible al que resulta de la suma de las actividades alfa de todos, al menos los mas abundantes, los emisores alfa presentes en las aguas a ensayar. Las conclusiones / recomendaciones que se obtienen al respecto para el método de coprecipitación, son análogas a las ya indicadas en el procedimiento de desecación. Por ello, y con el ánimo de no volver a enumerarlas, sino de demostrar su efectividad, se presentan los resultados recopilados en la Figura 4.

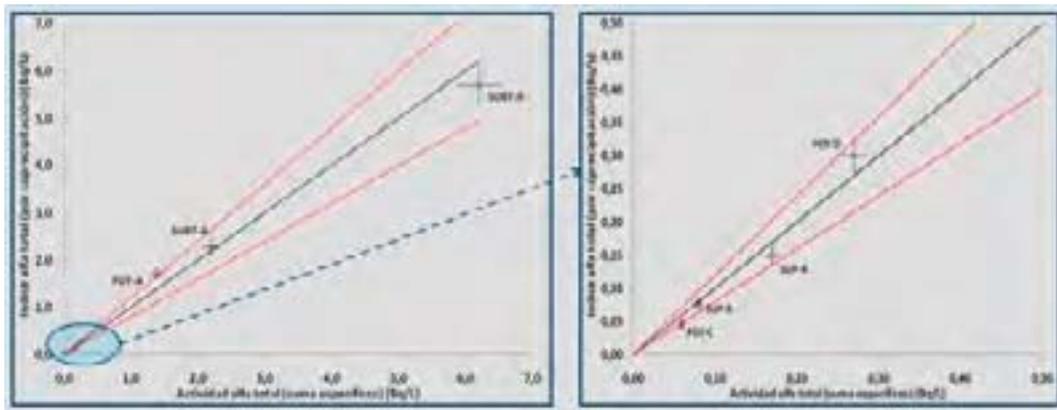


Figura 4: Comparación entre la predicción que se obtiene por el procedimiento de Coprecipitación y la suma de los contenidos de todos los emisores alfa presentes en 8 aguas naturales.

En ella se visualizan las predicciones obtenidas con el método de coprecipitación para el índice de actividad alfa total presente en ocho aguas naturales de diferentes ubicaciones de España, con un amplio rango de contenidos radiactivos. Dichos índices se comparan con la suma de las actividades alfa presentes en cada una de dichas muestras, calculadas a partir de la medida de los principales radionucleidos alfa que podrían estar presentes en las mismas, es decir, los isótopos de uranio, de radio, de torio y el ^{210}Po . Las condiciones utilizadas para la medida y el cálculo de la actividad alfa total, son las ya expuestas (unas 48 horas tras la preparación de la muestra y como patrón de calibrado en eficiencias el ^{230}Th). Como puede verse, la reproducción que se consigue puede calificarse de visualmente muy satisfactoria, siendo la desviación máxima detectada entre el contenido predicho para el índice alfa total y la suma de todas las actividades de emisores alfa, de un 20%, muy lejos de la variabilidad de los resultados recopilados en la Figura 1, a pesar de que en las 8 aguas seleccionadas para esta validación, habían aguas en principio tan complejas como la objeto de intercomparación de resultados presentados en la citada Figura 1.

III.3. Procedimiento de evaporación y medida por centelleo líquido



Figura 5: Representación esquemática de las principales etapas del procedimiento de evaporación y de medida por centelleo líquido.

En la Figura 5 se muestran de manera esquemática las principales etapas que integran el procedimiento de concentración de la muestra por evaporación y posterior medida por centelleo líquido. Como puede verse, de manera análoga a los dos procedimientos antes enumerados, la característica común con los mismos es que este procedimiento lo integran muy pocos pasos y relativamente sencillos de ejecutar.

Varias son las ventajas que posee este procedimiento al compararlo con los otros dos propuestos. Una es que al igual que en el método de desecación, se puede obtener simultáneamente, en la misma medida, los valores del índice de actividad alfa total y beta total presentes en la muestra de agua analizada. Además y contrariamente a lo que ocurre en el procedimiento de desecación, pero de forma análoga a lo indicado para el de coprecipitación, el tamaño de la muestra de partida, es prácticamente independiente de la salinidad del agua a analizar, proponiéndose la utilización de volúmenes de partida del orden de 100 mL/muestra.

No obstante lo anterior, el procedimiento de evaporación no está exento de posibles fuentes de variabilidad en su ejecución, que pueden tener un reflejo sobre los resultados que se obtengan. El análisis efectuado de las mismas nos permite identificar a las siguientes, entre otras. A) El agente ácido a utilizar y el valor final del pH de la muestra antes de su concentración por evaporación, encontrando que ambos parámetros influyen en el valor del PSA a utilizar para minimizar la interferencia de los contajes alfa y beta. B) El cóctel de centelleo que se utilice. Normalmente, cada tipo de espectrómetro de centelleo líquido lleva prácticamente asociado un líquido de centelleo que el fabricante ha verificado es el que mejor responde para el o los radionucleidos a medir y para el tipo de fotomultiplicadores instalados en dicho equipo. No obstante lo anterior, se ha comprobado que la formulación concreta de un determinado cóctel de centelleo, puede alterarse por el fabricante sin alterar su nombre comercial y sin necesariamente aportar al usuario del mismo ninguna información que le permita prevenir la posible alteración en el funcionamiento del equipo de centelleo, siendo por ello preciso el verificar la estabilidad de las características de su funcionamiento, al iniciar el uso de un nuevo lote de líquido de centelleo.

La siguiente etapa del procedimiento es la de concentrar por evaporación la muestra antes de su medida. Este paso tiene la ventaja adicional de que durante la misma se elimina el contenido en radón que pueda poseer la muestra acuosa a analizar. No obstante, debe tenerse la precaución de que la temperatura a la que se realiza dicha reducción de volumen, es tal que se pueda estar seguro de que no se evapora ninguno de los radionucleidos de interés presentes en dicha agua.

De nuevo, al igual que se ha señalado en los anteriores dos procedimientos, los resultados que se obtienen en la medida de la fuente fabricada al mezclar en proporciones dadas el agua concentrada con el líquido de centelleo seleccionado, son altamente dependientes de: a) el momento en que se lleve a cabo dicho contaje y b) los patrones que se utilicen para el calibrado del equipo. Ambos aspectos han sido analizados con detalle en el presente estudio, realizando las correspondientes propuestas, que difieren de las efectuadas para los procedimientos antes descritos. En concreto, se propone que el momento más adecuado para la medida del índice alfa total de un agua mediante la técnica de centelleo líquido, es inmediatamente después de su preparación, para de esta forma minimizar el crecimiento de los posibles radionucleidos emisores alfa presentes en dicha agua, que pueden llegar en algunos casos a incrementar notablemente dicho contaje. En concreto, esta evolución temporal de los contajes es particularmente visible para aquellas aguas que poseen una contribución no despreciable de ^{226}Ra . En tales casos, la medida alfa total de la fuente en dos momentos diferentes, separados entre sí varios días, permite obtener además del valor del índice de actividad alfa total, la actividad del precitado ^{226}Ra .

IV. Conclusiones

La principal conclusión del estudio llevado a cabo, es que es posible establecer una serie de precisiones en el desarrollo de los procedimientos más frecuentemente utilizados para la determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua, de forma tal que su cumplimiento reduzca drásticamente la variabilidad de los resultados que con frecuencia pueden ofrecer distintos laboratorios al analizar una misma muestra de agua, a la vez de que el valor que se prediga para dicho contenido alfa total, puede ser muy similar al resultante de la suma de las actividades de todos los radionucleidos emisores alfa presentes en la misma.

V. Agradecimientos

Al Consejo de Seguridad Nuclear, por la financiación concedida en el Acuerdo Específico de colaboración suscrito con la Universidad de Extremadura (Cáceres) para el “Estudio de la Problemática Existente en la Determinación del Índice de Actividad Alfa Total en Aguas Potables. Propuesta de Procedimientos”, gracias a la cual ha sido posible el ejecutar el estudio reseñado en este trabajo.

VI. Referencias

[1] Real Decreto 140/2003 de 7 de febrero, 2003. Criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. B.O.E., Boletín Oficial del Estado. 45, 7228-7245. Madrid, Spain.

[2] DIRECTIVA 98/83/CE DEL CONSEJO de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. Diario Oficial de las Comunidades Europeas 5.12.98

Modificación de Procedimientos en Vigilancia Radiológica Ambiental.

Agustina Sterling⁽¹⁾, Sofía Luque⁽¹⁾, Inmaculada Marugán⁽¹⁾, Carmen Rey⁽¹⁾ y Rosario Salas⁽¹⁾.

⁽¹⁾ *Consejo de Seguridad Nuclear.*

Palabras clave: Procedimientos del CSN y normas UNE, vigilancia radiológica ambiental, muestreo, preparación de muestras, análisis, equipos.

I. Antecedentes y objetivos.

La gestión de los datos en el contexto de la vigilancia radiológica ambiental lleva asociado un número de dificultades particulares debidas tanto a la heterogeneidad inherente a los parámetros de muestreo, como problemas asociados a las dilatadas escalas de tiempo en que se mantienen operativos la mayor parte de los programas de vigilancia. La información recopilada es costosa e irremplazable y forma parte en España de una base de datos (Keeper) desde donde se extrae y se elabora para ser empleada en la toma de decisiones. Dentro del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) como organismo regulador en relación con la protección radiológica del público y del medio ambiente, a las medidas radiológicas se les requiere una elevada calidad, fiabilidad y representatividad que se consiguen y se mantienen gracias a la aplicación de sistemas de aseguramiento de la calidad en todas las etapas de la vigilancia radiológica ambiental, especialmente en dos áreas sensibles: la obtención de los datos de campo y los análisis de laboratorio. Mantener la calidad en estas áreas requiere la identificación de las fuentes de variabilidad de los datos, de manera que pueda reducirse la magnitud de los errores de muestreo y de análisis, manteniéndolos dentro de unos límites requeridos para asegurar que los resultados tienen una alta probabilidad de retener la calidad pretendida.

Tras el desarrollo de un sistema de vigilancia basado en redes de muestreo y análisis, se reconoce la importancia de mantener un control continuo sobre los muestreos y ensayos analíticos que los laboratorios ejecutan de forma rutinaria. Esto se ha identificado como esencial para salvaguardar la calidad requerida a los datos, por lo que el empleo de procedimientos normalizados es considerado indispensable. Es por ello que el CSN ha promovido la elaboración y ha ido solicitando la aplicación de dichos procedimientos una vez publicados como norma UNE (Una Norma Española), o bien como procedimientos del Consejo, dentro de la colección específica sobre Vigilancia Radiológica Ambiental. En este momento se considera conveniente proceder a la revisión para incorporar ciertas mejoras identificadas como consecuencia de la experiencia extraída tras un periodo de 5 años de aplicación práctica, presentándose en este trabajo los procedimientos objeto de revisión.

II. Criterios empleados.

La revisión, convenida con los participantes de las Jornadas de Calidad en Vigilancia Radiológica Ambiental celebrada en Cáceres en 2010, aplica a un total de 13 procedimientos con más de 5 años de publicación y a la totalidad de las 10 normas UNE elaboradas por el Grupo de Normas de los Laboratorios.

Las modificaciones concretas en cada uno de los procedimientos contienen las mejoras propuestas por la experiencia directa tras el periodo de aplicación. Los criterios han sido recogidos en forma de comunicaciones personales, ponencias, correos, discusiones en las Jornadas de Calidad y en los Foros de discusión electrónica del CSN específicos, por parte de los miembros de laboratorios e instalaciones nucleares (IINN). También proceden de observaciones directas en campo del equipo de inspección del CSN en visitas, auditorías e inspecciones a los programas de vigilancia radiológica ambiental, y recogen el estado de avance del conocimiento que propone mejoras derivadas de proyectos técnicos y de I+D o de diversas publicaciones científicas.

III. Proceso de revisión.

Se presentan los procedimientos agrupados según el subgrupo encargado de su elaboración: toma de muestras, conservación y preparación de muestras, métodos analíticos y equipos de medida.

III.1. Toma de Muestras.

Engloba un total de 3 normas UNE y 5 procedimientos del CSN recogidos en la Tabla 1.

El Procedimiento 1.1. sobre muestreo de suelo ha sido en general bien adoptado por los diferentes laboratorios de la REM y equipos encargados del muestreo en las IINN. Su aplicación ha transcurrido sin contratiempos y se ajusta a las necesidades prácticas. Durante las inspecciones de campo se ha verificado entre otros aspectos la recogida de una muestra compuesta por 5 submuestras, el proceso de homogeneización y el pesado y envasado de las muestras.



Se asocia a la Norma UNE 73311-1 (2002) Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Toma de muestras. Parte 1: Suelo. Capa superficial, en cuya revisión se propone el cambio de nomenclatura a UNE 73320-1.

El Procedimiento 1.7. sobre muestreo de aerosoles y radioyodos, se corresponde con la UNE 73320-3:2004 Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Toma de muestras. Parte 3: Aerosoles y radioyodos. Ambos han sido puestos en práctica en los programas de vigilancia radiológica ambiental habiéndose adaptado a sus requisitos los equipos de muestreo que operan en España, por lo que no necesitan ser modificados y han sido confirmados.

Tabla 1. Procedimientos de muestreo

1.1. Procedimiento de toma de muestras para la determinación de la radiactividad en suelos: capa superficial. CSN, 2003 (22 pags.)
1.7. Procedimiento de toma de muestras de aerosoles y radioyodos para la determinación de la radiactividad. CSN, 2005 (28 pags.)
1.10. Procedimiento de toma de muestras de sedimentos para la determinación de la radiactividad ambiental. CSN, 2007 (26 pags.)
1.12. Procedimiento de toma de muestras de la deposición total para la determinación de la radiactividad. CSN, 2007 (28 pags.)
1.14. Procedimiento de toma de muestras de vapor de agua para la determinación de tritio, CSN, 2009 (36 págs.)

El Procedimiento 1.10 sobre muestreo de sedimentos se corresponde con la Norma UNE 73320-2 (2004). Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Toma de muestras. Parte 2: Sedimentos. No ha sido implantado todavía de forma general. La Norma UNE correspondiente podría concretar aspectos en su mayoría recogidos en el procedimiento CSN y que contribuyen a mejorar la representatividad de la muestra mediante:

- Precauciones en la localización del punto de muestreo.
- Definición apropiada del tipo de muestra.
- Empleo del instrumento de muestreo más adecuado.

Por lo que se ha sugerido la revisión de la Norma UNE y en consonancia del procedimiento CSN.

El procedimiento 1.12 sobre muestreo de la deposición total está en proceso de implantación en varias instalaciones. Conviene precisar más las operaciones tendentes a recolectar el depósito seco al final del periodo de muestreo, con lo que procede su revisión y posterior envío a AENOR para su publicación como Norma UNE.

El último procedimiento de muestreo publicado es el Procedimiento 1.14. (2009) de toma de muestras de vapor de agua para la determinación de tritio, que se encuentra en periodo de aplicación práctica y cuya adaptación previa a su revisión o confirmación será evaluada al cabo de 5 años.

III.2. Conservación y preparación de muestras.

En este grupo se prepararon un total de 5 procedimientos reflejados en la tabla 2 y se publicó la Norma UNE 73311-5:2002 Procedimiento para la conservación y preparación de muestras de suelo para la determinación de la radiactividad ambiental.

Tabla 2. Procedimientos de conservación y preparación de muestras.

1.2. Procedimiento para la conservación y preparación de muestras de suelo para la determinación de la radiactividad. CSN, 2003 (20 pags.)

1.8. Procedimiento para la recepción, conservación y preparación de muestras de aerosoles en filtros de radioyodos en carbón activo para la determinación de la radiactividad ambiental. CSN, 2005 (28 pags.)

1.11. Procedimiento para la conservación y preparación de muestras de sedimento para la determinación de la radiactividad ambiental. CSN, 2007 (30 pags.)

1.13. Procedimiento para la preparación de muestras de agua para determinar la actividad de emisores gamma. Retención de yodo y extracción selectiva de cesio. CSN, 2007 (36 págs.)

1.15. Procedimiento para el muestreo, recepción y conservación de muestras de agua para la determinación de la radiactividad ambiental. CSN, 2009 (34 págs.)

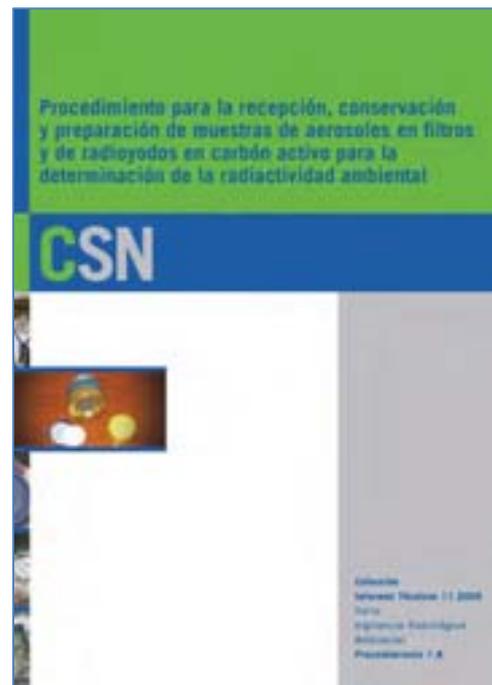
Tras el proceso de comentarios, se unificaron los criterios de conservación de las muestras de suelo establecidos en el procedimiento 1.2. del CSN, con aquellos aplicados a las muestras de sedimento en el procedimiento 1.11, por lo cual, ambos procedimientos serán modificados.

Para garantizar la correcta encriptación de la muestra durante su tránsito por el laboratorio, de forma que se ignore por los sucesivos operadores y analistas que

con ella trabajen, tanto el origen de la muestra, como el destinatario de los análisis realizados, a la entrada al laboratorio se asignará a cada muestra una clave alfanumérica diferente a la referencia dada a la muestra durante su recolección. Este requisito será de aplicación a todas las muestras de los programas de vigilancia radiológica ambiental por lo que será incorporado en todos los procedimientos.

El procedimiento 1.8 sobre recepción y conservación de filtros de aerosoles y cartuchos de carbón activo incluirá además alguna modificación adicional sobre precisión de la balanza para estimar la masa acumulada en el filtro, y alguna precisión sobre la conservación de los cartuchos de carbón activo.

El procedimiento 1.15. (2009) para el muestreo, recepción y conservación de muestras de agua para la determinación de la radiactividad ambiental, cuyo objeto es facilitar la aplicación de las Normas UNE-EN ISO sobre Calidad de agua al caso de la determinación radiactiva:



- UNE-EN ISO 5667-1. Diciembre 1995. Parte 1: Guía para el diseño de los programas de muestreo.
- UNE-EN ISO 5667-2. Diciembre 1995. Parte 2: Guía para las técnicas de muestreo.
- UNE-EN ISO 5667-3. Septiembre 2004. Parte 3: Guía para la conservación y la manipulación de muestras.

se revisará a los 5 años de su publicación, siguiendo la pauta marcada al resto de los procedimientos.

III.3. Métodos Analíticos.

Este grupo elaboró los tres procedimientos que figuran en la tabla 3 y ha dado lugar a la publicación de tres normas UNE: UNE 73311-4:2002 Determinación del índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional; UNE 73340-2:2003 Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Métodos analíticos. Parte 2: Índice de actividad beta resto en aguas mediante contador proporcional; y UNE 73340-3:2004 Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Métodos analíticos. Parte 3: Determinación de la concentración de actividad de 89 Sr y 90 Sr en suelos y sedimentos.

Se prevé modificar el procedimiento 1.5 y las Normas UNE sobre actividad beta total y beta resto para corregir erratas en las expresiones de incertidumbre y LID e incorporar métodos para la estimación de las incertidumbres, identificando las contribuciones y estimando las magnitudes de las diferentes componentes de incertidumbre en el cálculo de la incertidumbre expandida.

Tabla 3. Procedimientos analíticos.

1.5. Procedimientos de determinación de los índices de actividad beta total y beta resto en aguas mediante contador proporcional. CSN, 2004 (18 pags.)

1.6. Procedimiento para la determinación de la concentración de Sr-89 y Sr-90 en suelos y sedimentos. CSN, 2005 (64 pags.)

1.9. Procedimiento para la determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua. Métodos de coprecipitación y evaporación. CSN, 2005 (32 pags.)

Asimismo se producirá un cambio de nomenclatura en la norma UNE 73311-4:2002 que pasará a UNE 73340-1 Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Métodos analíticos. Parte 1: Índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional.

Sobre el procedimiento 1.6. se destaca su total viabilidad, previéndose introducir algunas mejoras en cuanto a los volúmenes tanto de reactivos como de muestra utilizados durante la separación radioquímica. Se producirá una revisión del procedimiento así como de la norma asociada (UNE 73340-3:2004 Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Métodos analíticos. Parte 3:

Determinación de la concentración de actividad de ^{89}Sr y ^{90}Sr en suelos y sedimentos.)

En cuanto al Procedimiento 1.9. (2005) Procedimiento para la determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua. Métodos de coprecipitación y evaporación. CSN, 2005, a la vista de la disparidad de resultados encontrados tras su aplicación se ha acordado su anulación y sustitución por la nueva redacción de los métodos de evaporación y coprecipitación basada en los resultados experimentales obtenidos en el proyecto de I+D⁽¹⁾ desarrollado específicamente para identificar fuentes de variabilidad e incertidumbre en dicha determinación radiactiva.

III.4. Equipos de medida.

El grupo de trabajo sobre procedimientos aplicables a los equipos de medida elaboró tres procedimientos que fueron publicados como normas UNE:

- UNE 73350-1:2003 Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Equipos de medida. Parte 1: Espectrometría gamma con detectores semiconductores.
- UNE 73350-2:2003 Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Equipos de medida. Parte 2: Espectrometría alfa con detectores semiconductores.
- UNE 73350-3:2003 Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Equipos de medida. Parte 3: Centelleo líquido.

No se ha emitido comentario alguno sobre ellos y tampoco está prevista su revisión.

IV. Conclusiones.

A lo largo de los años se ha puesto de manifiesto la importancia de la aplicación de procedimientos elaborados por consenso entre los expertos, puesto que de esta forma recogen los conocimientos y las mejores prácticas disponibles. Su revisión al cabo de un tiempo de aplicación, ha permitido identificar aquellas áreas en que la experiencia ha descubierto qué prácticas reducen las fuentes de variabilidad e incertidumbre y por lo tanto redundan en un incremento de la calidad de las medidas. La revisión de los procedimientos prevista se realiza para introducir dichas mejoras y ofrecer un conjunto de procedimientos que permitan mantener las medidas de radiactividad ambiental en España en los más altos niveles de calidad.

¹ Estudio de la problemática existente en la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables. Informe de I+D+i para el CSN. Universidad de Extremadura (Cáceres), Universidad de Barcelona y Universidad Politécnica de Cataluña. 2011.

Medida de radón en suelos (exhalación)

M.C. Dueñas y M.C. Fernández

Dpto. de Física Aplicada I, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga

En esta ponencia se exponen diferentes métodos de medida de la exhalación de Rn en el suelo, concretamente los siguientes procedimientos: El método de acumulación, el de flujo, el método del perfil vertical de Rn en el aire del suelo y el método de adsorción directa sobre carbón activo. Se discuten las ventajas e inconvenientes de los métodos expuestos y también se comparan entre sí.

El método de acumulación se basa en el análisis de Rn en muestras de aire recogidas en el acumulador, recipiente de forma cilíndrica que delimita una porción conocida de suelo. En el método de flujo el aire junto con el Rn exhalado del suelo circulan continuamente a través de un circuito cerrado. El método del perfil vertical se basa en conocer la concentración de Rn a distintas profundidades y evaluar la exhalación de Rn a partir de la ecuación de transporte que se supone satisface el gas Rn. El problema de este método radica en que es preciso conocer un conjunto de propiedades físicas del suelo tales como granulometría, porosidad, permeabilidad etc. para establecer el mecanismo de transporte en el suelo y poder evaluar la exhalación de Rn. Hemos aplicado este método a cuatro tipos de suelo con características físicas distintas. El método de adsorción directa sobre carbón activo se utiliza para caracterizar grandes extensiones de suelos.

Se comparan los resultados obtenidos midiendo simultáneamente la exhalación de Rn por los métodos de acumulación y flujo. Si las exhalaciones son bajas, ambos métodos coinciden. Si las exhalaciones son altas los resultados difieren bastante. También se comparan los valores obtenidos utilizando simultáneamente el método de flujo y el método del perfil de la concentración de Rn en el aire del suelo obteniéndose valores más altos por el método de flujo.

Finalmente se estudia la posible correlación entre la exhalación de Rn con variables meteorológicas y parámetros del suelo (humedad y gradiente térmico).

Palabras clave: exhalación, método, acumulación flujo, perfil de concentraciones, adsorción, carbón activo.

I. Introducción

Los métodos utilizados para la medida de la exhalación en Rn del suelo se clasifican en dos grandes grupos: directos e indirectos. Entre los primeros están los siguientes: Acumulación, flujo, eléctricos, adsorción sobre carbón activo y detectores sólidos. Los métodos indirectos se basan en el conocimiento de la variación de la concentración en Rn del aire con la altura o con la profundidad. Todos ellos presentan ventajas e inconvenientes y han sido utilizados por distintos investigadores

II. Desarrollo experimental

II.1 Método de acumulación

Se basa en el análisis de Rn de muestras de aire atmosféricas y muestras de aire recogidas en un acumulador recogidas en un acumulador, recipiente de forma cilíndrica que delimita con el suelo una superficie conocida. El Rn exhalado se retiene en el acumulador y finalizado el período de acumulación se aspira por la parte superior.

Este método, requiere el cumplimiento de una serie de hipótesis:

- El tiempo de acumulación debe ser pequeño comparado con el período del Rn. En nuestras experiencias este tiempo ha oscilado entre 30 y 45 minutos.
- La concentración de Rn en el acumulador no ha de ser elevada para evitar una difusión hacia el suelo.
- La presencia del acumulador no debe perturbar el proceso de exhalación natural.

La ventaja de este método es la simplicidad experimental del mismo aunque requiere la determinación de la concentración de Rn en el aire atmosférico en el lugar y hora en que se realizan las medidas.

El acumulador utilizado es de forma cilíndrica, de 55 cm de diámetro y 30,5 cm de altura, figura 1. En la parte superior se observa un tubo de 10 mm de diámetro que llega aproximadamente a la mitad del acumulador llevando acoplada una llave que se mantiene cerrada durante el tiempo de acumulación y por el cual se aspira. Adosado a este tubo hay un ventilador que se pone en funcionamiento durante cinco minutos acabado el periodo de acumulación para homogeneizar el contenido de Rn el aire.

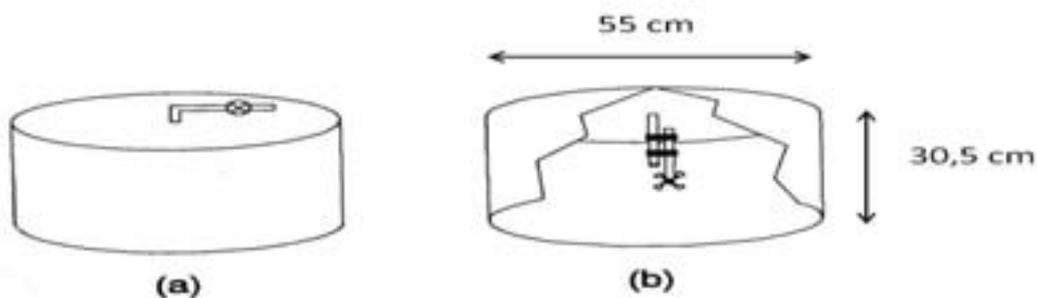


Figura1: (a) Acumulador (b) Sección del acumulador

La exhalación se calcula mediante:

$$E = \frac{V \Delta C}{A \Delta t} \quad (1)$$

Siendo: E la exhalación en Bq/m²s; V es el volumen del acumulador; A área de

acumulación y $\Delta C/\Delta t$ es la variación de la concentración de R_n durante el tiempo de acumulación.

II.2 Método de flujo.

Es una modificación del método de acumulación. El aire, junto con el R_n exhalado, circula a través de un circuito cerrado y se evita el cálculo de la concentración atmosférica del R_n . El colector y el sistema de medida se diseñan para perturbar lo menos posible el suelo durante la colocación del acumulador. Consideramos que es el método más idóneo pues no implica hipótesis suplementarias y la perturbación del terreno es mínima. El colector era un recipiente construido en acero inoxidable, en forma de prisma rectangular con una cara abierta de 300 cm^2 que es la que se coloca sobre el suelo y sus extremos llevan acoplados sendos troncos piramidales, siendo su volumen de 4 l , figura 2.

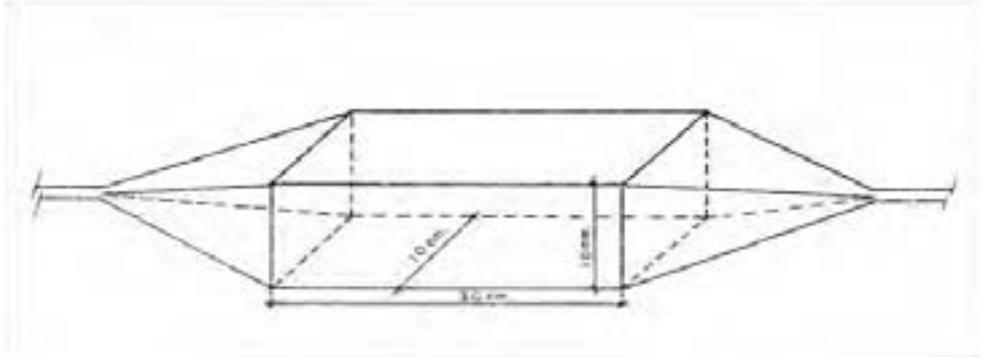


Figura 2: Esquema del colector

El circuito para medir la exhalación es el mismo que para el método anterior pero en circuito cerrado. En la figura 3 aparecen el colector, el medidor del caudal, la bomba de aspiración de caudal regulable tipo RECIPROTOR, modelo 506R, trampas de gases y cartuchos de carbón activo. El aire circula a través del circuito a razón de 4 l/min que es el idóneo para no producir una depresión del gas dentro del colector.

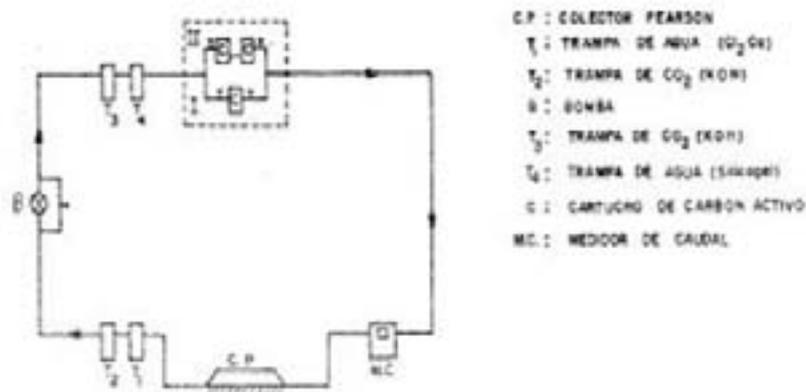


Figura 3: Esquema de recogida del método de flujo.

Colocado el colector sobre el suelo y montado el circuito se procedía a la limpieza en Rn del aire contenido en el circuito haciéndolo circular durante 5 minutos a través del circuito I. Después se giraban las llaves para que el aire pasase por el circuito II para retener sobre el carbón activo el Rn exhalado del suelo. Esta operación duraba 15 minutos. Más detalles de la adsorción sobre carbón activo pueden verse en [1]. Los métodos de acumulación y flujo se han comparado midiendo simultáneamente. En general, el método de flujo da valores más altos que el de acumulación [2].

II.3 Método del perfil en profundidad

Este método consiste en conocer la concentración en Rn del aire del suelo a diferentes profundidades. La mayor dificultad de este método es que el suelo donde se calcula el perfil vertical de la concentración en Rn debe tener unas características determinadas en cuanto a granulometría, porosidad, permeabilidad etc., cuyo conocimiento es imprescindible para establecer un modelo de difusión del gas Rn a través del mismo y evaluar la exhalación a partir de la ecuación que represente el mencionado modelo.

El dispositivo diseñado para la extracción del gas intersticial constaba de un cilindro de 6 cm de altura y 3,5 cm de diámetro perforado en su superficie lateral para absorber el gas del suelo que está en contacto con el cilindro, estando relleno de lana de vidrio para impedir que pasen granos de suelo a su interior durante la aspiración. Este cilindro lleva acoplado un tubo de 8 mm de diámetro por donde se realiza la aspiración del gas, Figura 4.

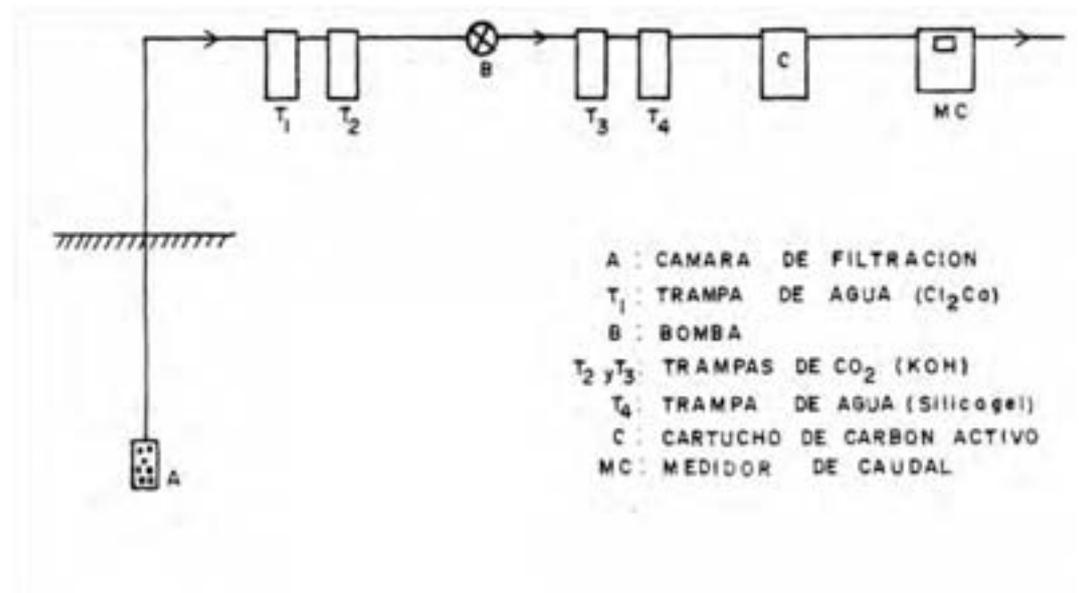


Figura 4: Esquema para la extracción del gas intersticial.

Una vez que el átomo de Rn escapa del grano mineral, el proceso de transporte del mismo hacia la superficie está relacionado con el tamaño y configuración de los

espacios ocupados por el gas del suelo. Estos espacios pueden variar desde los intersticios moleculares hasta las grandes cuevas.

La difusión de un gas a través de un medio poroso es un fenómeno bien conocido teóricamente. La aplicación de la teoría de la difusión supone una concentración en radio constante y homogénea en el suelo, una potencia de emanación en Rn de las partículas del suelo constante y una porosidad que no debe variar con la profundidad. Según la primera ley de Fick el flujo viene dado por :

$$J_d = D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2)$$

Donde J_d es la exhalación en $Bq/m^2 s$ debido a la existencia de un gradiente de concentración y un coeficiente de difusión. La segunda ley de Fick se obtiene a partir de la primera por un principio de conservación añadiendo un término que da cuenta de la desintegración de Rn ($-C\lambda$), β es una constante relativa a la potencia de emanación del medio y S es la porosidad del suelo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{S} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - C\lambda + \beta \quad (3)$$

Suponiendo régimen estacionario y teniendo en cuenta las condiciones de contorno, resulta:

$$C(z) = C_\infty (1 - e^{-\sqrt{\frac{\lambda S}{D}} z}) \quad (4)$$

Esta ecuación nos da la variación de la concentración en Rn con la profundidad. Ajustando los datos experimentales a la ecuación anterior se obtiene C_∞ y D. Con estos datos y la porosidad se puede evaluar la exhalación en Rn.

$$J_d = -\sqrt{\lambda S D} C_\infty \quad (5)$$

La figura 5 muestra los perfiles de la concentración en Rn del aire del suelo para cuatro tipos diferentes de suelos: Arcilloso limoso, arcilloso, arena fina y arena gruesa. En la figura también aparece el valor de la exhalación en Rn para cada suelo [3] y [4].

Se ha comparado la exhalación de Rn obtenida por el método de flujo con la obtenida a partir del perfil vertical de las concentraciones de Rn en el aire del suelo midiendo simultáneamente y en el mismo punto de medida. Los valores obtenidos por el método de flujo son ligeramente superiores a los obtenidos por el método del perfil vertical. Estos resultados nos permiten suponer que probablemente influirán otros procesos de transporte además de la difusión molecular, ocurriendo quizá que se suma a la difusión una componente convectiva de flujo.

También se han comparado los métodos de acumulación y perfil vertical, obteniendo valores mayores por el método de acumulación [5] y [6].

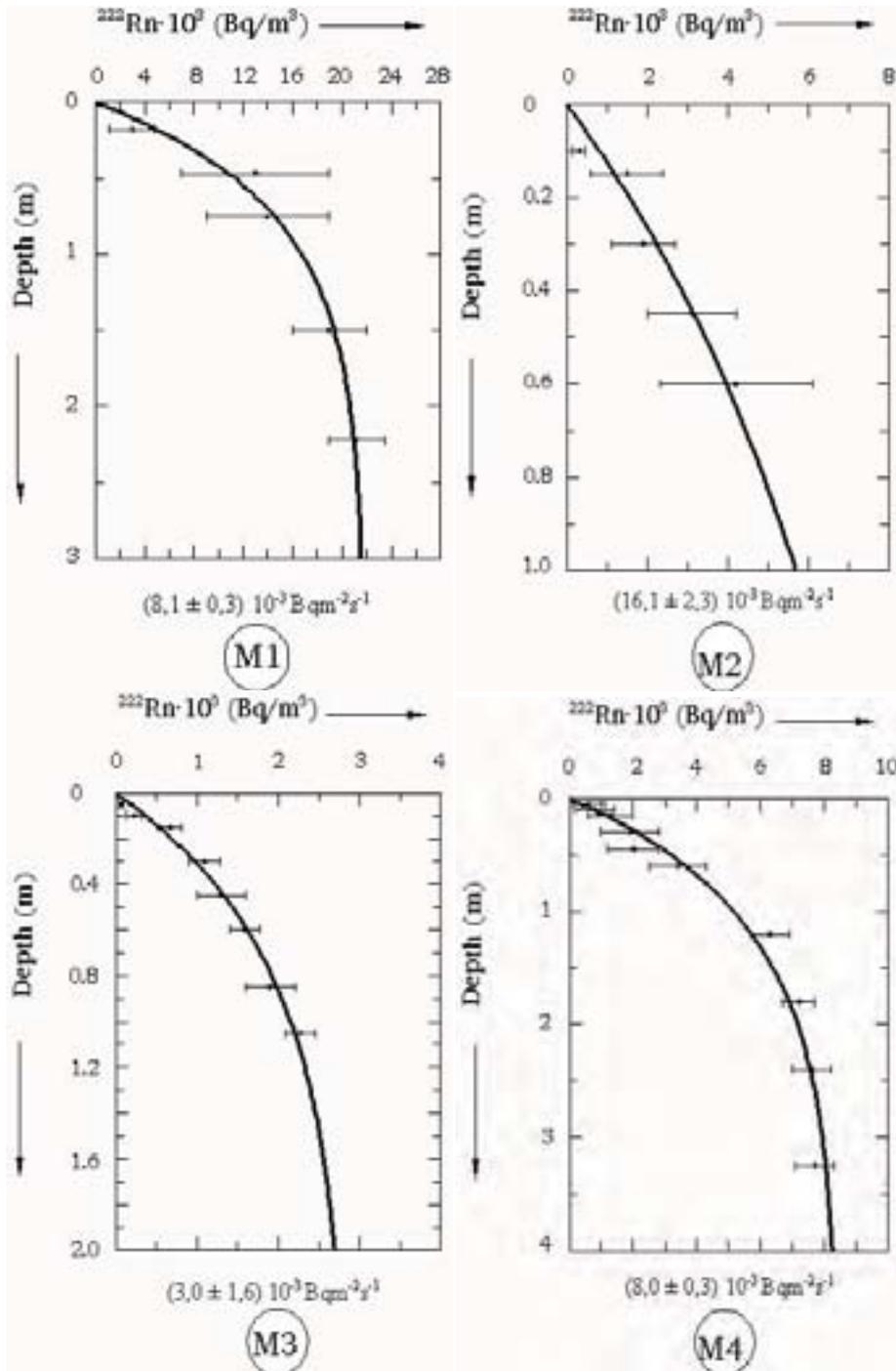


Figura 5: Perfiles de las concentraciones de Rn en el aire del suelo para los suelos estudiados.

II.4 Método de medida de la exhalación por adsorción sobre carbón activo

Este método consiste en medir la exhalación de Rn sobre carbón activo colocado en un colector apropiado. Este procedimiento se ha empleado extensivamente desde la publicación del artículo de [7] y básicamente consiste en colocar dicho colector sobre la superficie del suelo a ser medido permitiendo que el Rn sea absorbido por el carbón contenido en el mismo por un período de tiempo en general de 24 horas. El colector aparece en la Figura 6 y ha sido diseñado por [8]. El colector consiste en un cartucho que contiene el carbón activo y en una copa cilíndrica de PVC. Los colectores se despliegan en bloques de tres, colocados en los vértices de un triángulo equilátero de 1m de lado, identificando el punto elegido por sus coordenadas geográficas. Trascurrido el tiempo de exposición, 24 horas, se procede a la retirada de los colectores. A continuación el cartucho que contiene el carbón activado se encierra para impedir la salida del Rn, el cual alcanzará el equilibrio con sus descendientes a las cuatro horas y estará preparado para su análisis en el laboratorio. Los cartuchos son pesados antes y después del tiempo de exposición para calcular su contenido en humedad. La determinación de la actividad del Rn se realiza por espectrometría gamma, a partir del recuento de las emisiones del triplete del ^{214}Pb y del fotopico de 609 keV del ^{214}Bi [9].



Figura 6: Exhalación en Rn del suelo por el método de adsorción sobre carbón activo

La eficiencia se determinó utilizando un cartucho de la misma geometría que los empleados en la medida de la exhalación en cuyo interior se había dispersado un volumen conocido de una solución de ^{226}Ra .

$$E = \frac{N \lambda^2 e^{\lambda t_d}}{\varepsilon S (1 - e^{-\lambda t_c}) CF(h)} \quad (6)$$

El cálculo de la exhalación del Rn tiene en cuenta el número de cuentas (N), área del colector (S), un parámetro que depende de la humedad absorbida por el carbón activo (CF (h)), eficiencia (ε), tiempo de contaje (t_c), y el tiempo transcurrido desde el final de la exposición del cartucho hasta el comienzo de su contaje (t_d).

Este método de medida de la exhalación de Rn incluye dos supuestos básicos. El primero es que el carbón es 100% eficiente para la recogida del Rn. El segundo es que la exhalación es constante durante el periodo de medida. Es un método sencillo, de bajo costo y aplicable para caracterizar grandes extensiones de terreno.

III. Referencias

- [1] C. Dueñas, M. Pérez, M.C. Fernández y M. Alcalá. Adsorción de Rn sobre carbón activo. *Anales de Física* 1977; 73: 205-208.
- [2] C. Dueñas, M.C. Fernández. Exhalación en Rn (^{222}Rn) del suelo : comparación de métodos de medida. *Anales de Física* 1982; 78:288-291.
- [3] C. Dueñas, M.C. Fernández, J. Carretero, E. Liger, M. Pérez. Release of ^{222}Rn from some soils. *Annales Geophysicae* 1997;15: 124-133.
- [4] C. Dueñas, M.C. Fernández, J. Carretero, E. Liger. Measurements of ^{222}Rn in soil interstitial air concentrations. *Applied Radiation and Isotopes* 1996; 47 : 841-847.
- [5] C. Dueñas, M.C. Fernández, J. Carretero, E. Liger. Methane and carbón dioxide fluxes evaluated by ^{222}Rn flux and soil air concentration profiles. *Atmospheric Environment* 1999; 33 : 4495-4502.
- [6] C. Dueñas, M.C. Fernández, J. Carretero, E. Liger. Methane uptake in soils of Southern Spain estimated by two different techniques: static chamber and ^{222}Rn radón flux and soil air concentration profiles. *Atmospheric Environment* 1996; 30: 545-552.
- [7] R.J. Countess. Radon flux measurements with a charcoal cannister. *Health Physics* 1976; 3:455-460.
- [8] L.S. Quindós, P.L. Fernández, M.L. Bordonoba, J. Gómez-Arozamena, C. Sainz-Fernández, C. Arteché. Medida de la exhalación de radón en el suelo 2001 ; Informe técnico 1-10.
- [9] C. Dueñas, M.C. Fernández, E. Liger, S. Cañete, M. Pérez, J.P. Bolívar. Exhalation of ^{222}Rn from phosphogypsum piles located at the Southwest of Spain 2007; 9 : 63-74.

La futura reglamentación española sobre protección frente a radón en los edificios. Barreras frente al radón

Sonia García Ortega⁽¹⁾, Pilar Linares Alemparte⁽¹⁾

(1) Instituto de ciencias de la construcción Eduardo Torroja. CSIC

Palabras clave: reglamentación, radón, barrera.

0. Resumen

En el actual *Código Técnico de la Edificación* (CTE en adelante) [1] en el Artículo 13. Exigencias básicas de salubridad (HS) se establece que el requisito básico de “Higiene, salud y protección del medio ambiente” consiste en “reducir a límites aceptables el riesgo de que los usuarios, dentro de los edificios y en condiciones normales de utilización, padezcan molestias o enfermedades, [...]” Por su parte, en la Exigencia básica *HS3: Calidad del aire interior* se introduce la necesidad de eliminar los contaminantes que puedan afectar a las personas, pero no se determina de forma explícita cuáles son, ni posteriormente en el Documento Básico de desarrollo de la exigencia se incluye la protección frente al radón. Por ello, y debido al demostrado riesgo que supone para la salud la exposición prolongada a altas concentraciones de radón en el interior de los edificios, el Ministerio de Fomento, con la colaboración del Instituto de ciencias de la construcción Eduardo Torroja del CSIC, está elaborando un borrador de reglamentación de protección frente al radón en los edificios enmarcado en el ámbito del CTE.

Esta ponencia trata sobre la futura reglamentación de protección frente al radón y las barreras frente al radón en ese contexto. Actualmente, está demostrado que las barreras físicas que impiden de forma pasiva la entrada de radón en el edificio son unas de las medidas, para edificaciones de nueva planta, de mejor relación efectividad/coste (tanto de implementación como mantenimiento), así como una posibilidad también a tener en cuenta en edificios existentes.

I. Problemática del radón en las edificaciones

El ^{222}Rn es un isótopo radiactivo procedente de la cadena de descomposición del ^{238}U presente de forma natural en el terreno. Al contrario que sus padres, es gaseoso y tiende, muy influenciado por las condiciones atmosféricas, a escapar del terreno. El gas radón, en su camino hacia la atmósfera, penetra en el interior de los edificios por las fisuras, grietas y poros de los elementos constructivos que lo separan del terreno debido a la diferencia de presión entre el exterior y el interior producida por diferentes temperaturas, ventilación de los edificios o vientos. Al concentrarse en el interior de los edificios, se facilita su inhalación y, en contacto con los epitelios pulmonares, continua su proceso de desintegración ($t_{1/2}^1=3,8$ días) emitiendo partículas alfa y elementos inestables como ^{218}Po y ^{214}Bi , hasta llegar a plomo estable.

¹ Periodo de semidesintegración.

Actualmente son numerosos los organismos que consideran probada la relación directa entre la exposición al gas radón en el cáncer de pulmón, como por ejemplo el Centro Nacional de Sanidad Ambiental del Instituto de Salud Carlos III, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer, y la Organización Mundial de la Salud. Esta última consideró en 2009 en su *Handbook on indoor radon, a public health perspective*, basándose en estudios epidemiológicos realizados por todo el mundo, que la proporción de cánceres de pulmón asociados al radón supondría entre el 3% y el 14% del total, dependiendo de los rangos de concentraciones de radón en la zona y el método de cálculo, siendo el radón la segunda causa de mortandad por cáncer de pulmón tras el tabaco. Además se da la circunstancia de que causa más fácilmente cáncer en fumadores y exfumadores que en personas que nunca fumaron, siendo la primera causa de mortandad por cáncer de pulmón entre los que nunca fumaron.

II. Contexto internacional y regulación en otros países

Con objeto de disminuir el riesgo de cáncer de pulmón asociado al radón, internacionalmente la tendencia es a intentar limitar su concentración en el interior de los edificios mediante guías, recomendaciones, reglamentaciones y normativa.

De esta manera, la **Comisión Europea**, en el Euratom 90/143, recomienda que no se superen concentraciones de 400 Bq/m³ en edificios existentes y 200 Bq/m³ en edificios nuevos.

La **Comisión Internacional de Protección Radiológica** (International Commission on Radiological Protection - ICRP), de la que España también es miembro, presentó en su comunicado sobre el radón [2] de noviembre de 2.009 una revisión de los niveles de exposición al radón y los productos de su progenie que no deberían sobrepasarse. Dicha revisión se justifica motivada por la nueva información disponible sobre los efectos sobre la salud atribuibles al radón, y reduce el nivel máximo de 600Bq/m³ en 2.007 a 300Bq/m³ en 2.009 para viviendas. En el caso de puestos de trabajo, se considera que deben implementarse medidas protectoras a partir de los 1.000Bq/m³.

En los **países de nuestro** entorno es frecuente encontrar interés en la protección frente al radón materializado en la elaboración de guías, recomendaciones y políticas de concienciación social sobre el riesgo de las altas concentraciones para la salud. Algunos países han avanzado un paso más, comenzando a reglamentar al respecto. En líneas generales, se están estableciendo concentraciones máximas de radón deseables en el interior de las edificaciones y elaborando guías sobre cómo evaluar el riesgo y cómo solventarlo, remarcando la importancia de las acciones preventivas, por su menor coste y mayor eficacia.

Al no tratarse de niveles obligatorios en la mayor parte de países, se proporciona la posibilidad al usuario de la vivienda de solicitar un informe de medición de radón al propietario, especialmente si se encuentra en una zona de riesgo. Es frecuente que, aun no siendo el nivel de radón obligatorio, existan normativas de medición de radón, así como procesos establecidos de certificación de entidades y laboratorios.

III. Estado en España

Dentro de nuestro país es creciente el interés por proteger a las personas frente al radón. En el Informe de factores de riesgo ambientales “Radiaciones Ionizantes y Salud” de Noviembre de 2007 disponible en la página Web del **Ministerio de Sanidad y Política Social** se presenta al radón como una de las fuentes principales de radiación ionizante a las que se ve sometida la población por su acumulación en las viviendas.

A finales de enero de este año 2012, el **Consejo de Seguridad Nuclear** ha publicado en el BOE su *Instrucción IS-33 sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural* en la que establece unos niveles de protección frente al radón para los trabajadores de 600Bq/m³ de media anual, y de 300 Bq/m³ para el público con elevada permanencia (como ocurre en hospitales, centros penitenciarios, etcétera) incluyendo expresamente centros de educación infantil, primaria y secundaria. Además ha elaborado recientemente la *Guía de Seguridad 11.01 Directrices sobre la competencia de los laboratorios y servicios de medida de radón en aire* y la *Guía de Seguridad 11.2 Control de la exposición a fuentes naturales de radiación*. En esta última se recomienda una concentración de actuación en edificios existentes de 300 Bq/m³, y de diseño en edificios nuevos de 100 Bq/m³.

En el **actual Código Técnico de la Edificación**, en la parte I, se establece la siguiente exigencia básica en el art. 13, Exigencias básicas de salubridad (HS):

1. El objetivo del requisito básico “Higiene, salud y protección del medio ambiente”, tratado en adelante bajo el término salubridad, consiste en reducir a límites aceptables el *riesgo* de que los *usuarios*, dentro de los *edificios* y en condiciones normales de utilización, padezcan molestias o enfermedades, así como el *riesgo* de que los *edificios* se deterioren y de que deterioren el medio ambiente en su entorno inmediato, como consecuencia de las características de su *proyecto, construcción, uso y mantenimiento*.
2. Para satisfacer este objetivo, los *edificios* se proyectarán, construirán, mantendrán y utilizarán de tal forma que se cumplan las exigencias básicas que se establecen en los apartados siguientes. [...]

En la subexigencia correspondiente a la calidad del aire interior se especifica:

Los *edificios* dispondrán de medios para que sus *recintos* se puedan ventilar adecuadamente, eliminando los contaminantes que se produzcan de forma habitual durante el uso normal de los edificios, de forma que se aporte un caudal suficiente de aire exterior y se garantice la extracción y expulsión del aire viciado por los contaminantes. [...]

De la redacción de este párrafo, se observa que no se concretan los contaminantes a los que se refiere el CTE, que podrían ser en principio cualquiera de los encontrados habitualmente en el ambiente interior de un edificio: dióxido de carbono, monóxido de carbono, partículas en suspensión, compuestos orgánicos volátiles, radón, etc. Sin embargo, del contenido de la parte II del CTE correspondiente al Documento Básico de Calidad del aire interior, se deduce que no se refiere al radón, puesto que los sistemas de ventilación a los que hace referencia difieren de los habitualmente utilizados para protección frente al radón.

Se puede concluir que el CTE inicialmente introduce la exigencia de calidad del aire interior, pero posteriormente no la desarrolla en un Documento Básico.

Por ello es necesario desarrollar el correspondiente Documento Básico de Protección frente al radón. Desde el **Ministerio de Fomento** se trabaja en colaboración con el **Instituto de ciencias de la construcción Eduardo Torroja** en la elaboración de un borrador de reglamentación de protección de los edificios enmarcado en el ámbito del CTE.

IV. Código Técnico de la Edificación. Futura reglamentación en materia de radón

El objetivo final de la reglamentación en materia de radón sería proteger a la población de los efectos perniciosos sobre la salud de la acumulación de dicho gas en los edificios. Debido a que la peligrosidad aumenta con el tiempo de exposición y que entre los edificios con mayor tiempo de permanencia de personas destacan los edificios residenciales, se perseguiría reducir en ellos la concentración de radón, tanto si son de nueva planta como existentes.

Basándonos en los datos del Instituto Nacional de Estadística sobre viviendas y distribución poblacional [3], las distribuciones provinciales de radiación gamma del MARNA [4] y otras campañas de mediciones y estudios al respecto [5] [6] tendrían un especial alto riesgo de elevadas concentraciones de radón los bajos y sótanos habitables de determinadas zonas de la Comunidad Gallega, la Comunidad de Madrid, y las provincias de Cáceres, Toledo y Ávila.

Para establecer el grado de protección necesario de los edificios es necesario conocer el dato de la concentración de radón en su interior. Esto es relativamente sencillo en el caso de edificios existentes mediante una o varias mediciones in situ en las habitaciones de mayor riesgo, pero imposible en edificios que aún no se han construido. Por ello, para edificios de nueva planta, lo que se determina a priori es un riesgo de concentración de radón. Ello obliga a establecer una metodología que permita conocer antes de la construcción del edificio las concentraciones de radón que en su interior podrían alcanzarse, y en consecuencia, qué soluciones adoptar durante la construcción del edificio para evitarlo.

IV.1. Enfoque en edificios de nueva planta

En los edificios de nueva planta resulta relativamente sencillo implementar soluciones de protección frente al radón. La dificultad radica en la estimación del riesgo al que el futuro edificio se verá sometido, y por tanto, el diseño y la determinación a priori de la protección concreta a implementar.

IV.1.1. Determinación del riesgo al que está sujeto el edificio

Existe consenso en la comunidad científica internacional de que el riesgo de concentración de radón en el interior de los edificios depende fundamentalmente de factores:

- geológicos: concentración de gas radón en el terreno, grado de fracturación, y permeabilidad al aire;

- constructivos del propio edificio: existencia de sótano o de forjado sanitario, presencia de barreras contra el radón y/o ventilación, composición y tipo de elementos constructivos;
- atmosféricos: diferencias de presión entre el gas retenido en el terreno y el exterior, precipitaciones, temperatura, viento.

Los más determinantes son los geológicos, puesto que constituyen el origen del problema. La determinación del riesgo de elevadas concentraciones de radón en un edificio nuevo en un lugar determinado se puede realizar básicamente de dos formas: mediante mapas de riesgo, o a partir de mediciones locales de los factores del terreno más influyentes.

Los **mapas de riesgo** se basan en la adjudicación de un determinado nivel de riesgo a una determinada área en función de mediciones estadísticas. Actualmente en España se dispone de un mapa peninsular de categorías de exposición potencial al radón basado en los datos sobre radiación gamma natural del proyecto Marna elaborado por el Consejo de Seguridad y Enusa en el año 2.001, y otro más completo con mediciones en el interior de viviendas. Estos mapas son muy útiles para establecer políticas territoriales de protección frente al radón y para conocer el grado de afectación por zonas geográficas, sin embargo, no son suficientemente representativos para conocer el riesgo concreto en un emplazamiento determinado.

En la línea de **mediciones locales**, el método que se propone para el CTE se basa en el utilizado en la reglamentación checa y desarrollado por M. Neznal [7]. Partiendo exclusivamente de la medición particular de la permeabilidad al aire del terreno y de la concentración de radón, se establece un **grado de protección** del edificio determinado para limitar el probabilidad de que la concentración de radón en su interior supere los 200 Bq/m³.

Si se deseara establecer un valor máximo de concentración de radón en el interior de los edificios de 100 Bq/m³ (como recomienda la OMS en [8]), entonces sería necesaria realizar una investigación de campo para comprobar la eficacia de las soluciones tradicionales hasta ese nivel, soluciones utilizadas en general y ya probadas para conseguir un nivel máximo de 200 Bq/m³.

IV.1.2. Grado de protección del edificio

Cada grado de protección del edificio se corresponde con un conjunto de soluciones constructivas que, si se utilizan, garantizan una protección adecuada frente al radón.

Las soluciones constructivas más habituales encaminadas a dificultar la entrada de radón al interior de los locales habitables son:

- el empleo de barreras frente al radón; y
- la implementación de soluciones adicionales para eliminar los gases provenientes de terreno, bien mediante su despresurización o bien por ventilación de la cámara sanitaria.

IV.2. Enfoque en edificios existentes

Los edificios existentes poseen la gran ventaja de que se puede conocer la concentración real de radón a la que se encuentran expuestos sus ocupantes sin tener que recurrir a mediciones indirectas en el terreno u otro tipo de estimaciones. Esto permite la aplicación gradual de las soluciones posibles, siguiendo criterios tanto económicos como técnicos, hasta que se compruebe que las concentraciones en los locales habitables no superen la concentración de radón máxima admisible.

A continuación se recogen ejemplos de soluciones válidas para edificios existentes, desde las más sencillas como el sellado de juntas, a las más complejas como la disposición de una red de tuberías drenantes.

- Sellado de grietas, juntas y pasos de instalaciones

Supone la primera medida fundamental a la hora de abordar el problema. Si el interior de un edificio se encuentra en depresión con respecto al terreno, una grieta en el suelo o en un muro en contacto con el mismo o un paso de una instalación deficientemente sellado, pueden constituir una vía de entrada de los gases del terreno y consecuentemente de radón.

El punto de paso debe localizarse y sellarse, pudiéndose emplear además pinturas aislantes y recubrimientos de capas plásticas.

- Aislamiento de locales inferiores

Aislar locales inferiores como garajes y sótanos no habitables del resto del edificio puede evitar el paso del gas radón a los locales habitables superiores. Para ello son útiles puertas estancas, sellado de canalizaciones, etc.

- Ventilación regular, natural o forzada de locales inferiores

Un aumento de la ventilación del sótano, natural o mecánica, puede suponer una mejora sustancial y mayor de la que supondría un aumento de ventilación de los propios locales habitables.

- Mejora de la ventilación del forjado sanitario

Establecer o mejorar la ventilación existente de los forjados sanitarios, junto con una adecuada limpieza de las aberturas de ventilación para mantener sus prestaciones, constituyen otras medidas posibles.

- Convertir en activos sistemas pasivos

Convertir un sistema de ventilación pasivo en activo, bien por el empleo de extractores o impulsores de aire según el caso, supone un aumento de la ventilación. Los sistemas mecánicos, además de permitir mayores flujos, pueden ofrecer caudales constantes más efectivos.

- Red de tuberías perforadas

Esta solución consiste en disponer una red de tuberías perforadas bajo el edificio o en torno a él, conectadas a un sistema de extracción de aire, que permita la extracción de los gases del terreno.

- **Presión positiva**

Consiste en crear una sobrepresión en el interior de los locales expuestos introduciendo aire del exterior de forma que se minimicen las infiltraciones provenientes del terreno. Esta solución no se considera de aplicación generalizada pero podría dar buen resultado en casos concretos de edificios muy herméticos o pequeños recintos habitables en áreas que no lo son, como por ejemplo, los habitáculos del personal de garajes.

- **Disposición de barrera de protección sobre el terreno**

En el caso de la existencia de un forjado sanitario, siempre y cuando la cámara sanitaria sea accesible, se puede disponer una barrera de protección sobre el terreno. En el caso en que la cámara no sea accesible, o se disponga de una solera, la barrera podrá disponerse sobre el suelo, de igual forma a lo expuesto anteriormente para edificios de nueva planta.

V. Barreras de protección

Las barreras de protección suponen una capa “impermeable” al radón que, interpuestas entre el terreno y el interior del edificio, son capaces de mitigar la entrada del gas. Están consideradas como una de las medidas más básicas de protección a implementar en edificios de nueva construcción, siendo un mecanismo de protección económico y muy eficiente.

Generalmente son compuestos plásticos, resultando efectivas la mayoría de las que usualmente se emplean para evitar la entrada de humedad al edificio. Internacionalmente, la más recomendada es la barrera de polietileno, aunque existen estudios de la efectividad de otros tipos de barreras como las de PVC flexible. Puede instalarse una única barrera que actúe simultáneamente como barrera de protección frente al radón y frente a la humedad si cumple los requisitos exigidos a ambas.

La propiedad característica de estos productos es el coeficiente de difusión al radón. El rango óptimo de coeficiente de difusión generalmente aceptado es de $5 \cdot 10^{-12}$ a $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Además de esta característica relacionada directamente con la protección frente al radón, las barreras deben tener otras relacionadas con su durabilidad, de forma que su vida útil sea la misma que la del edificio. Destacan propiedades como la resistencia a la degradación microbiológica y química en el medio en el que se emplazarán y resistencia a los movimientos del edificio:

- Resistencia mínima a tracción
- Resistencia mínima al punzonamiento
- Elongación mínima
- Resistencia al desgarro
- Flexibilidad a bajas temperaturas.

Otro punto destacado es la importancia de la disposición y los acabados de la barrera, que deben imposibilitar el paso de los gases del terreno hasta la vivienda. Todos los encuentros deben sellarse, en las uniones deben realizarse solapes y

cuando la barrera de protección deba ser atravesada por los conductos de alguna instalación (como puedan ser las bajantes), los puntos de paso deben ser tratados con elementos prefabricados o en todo caso sellados convenientemente.

Las barreras deben disponerse en el edificio lo más cercanas posibles al terreno. Por ello se disponen en el suelo en contacto con el terreno y, en el caso de la existencia de sótanos, también en los muros de sótano.

Según sea la tipología constructiva del suelo en contacto con el terreno del edificio, la disposición de la barrera puede variar. En suelos elevados o forjados sanitarios, la barrera puede situarse sobre el suelo elevado [Fig. 1] o sobre el terreno [Fig. 2] y, en el caso de soleras, sobre [Fig. 3] o bajo ella [Fig. 4]. En cualquier caso, si se dispone ventilación o extracción de los gases del terreno, ésta debe realizarse bajo la barrera para optimizar su efectividad.

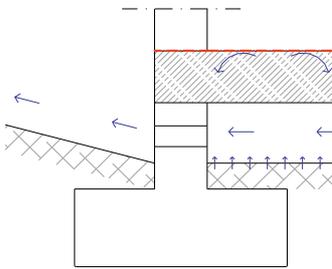


Figura 1. Dispuesta sobre el suelo elevado

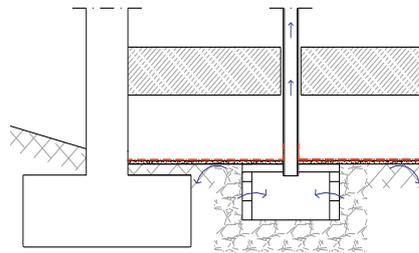


Figura 2. Dispuesta sobre el terreno

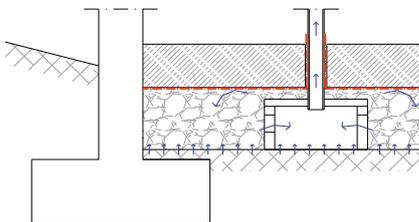


Figura 3. Dispuesta bajo solera

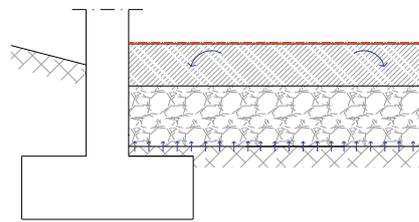


Figura 4. Dispuesta sobre solera

VI. Protocolos de medida

Toda reglamentación de obligado cumplimiento necesita de una base sólida para su aplicación que le confiera seguridad jurídica. Por ello, para conformar el marco normativo de apoyo al desarrollo reglamentario sobre protección frente al radón en el contexto del CTE, es necesaria la elaboración de los protocolos de medida siguientes:

- Concentración de radón en terreno

Como ya se ha comentado anteriormente, es uno de los parámetros determinantes para la definición del riesgo de presencia de radón en el interior de los edificios.

Desde el Geogenic Radon working group, coordinado por el ISPRA (EC Joint Research Center), se está intentando consensuar un protocolo común a nivel europeo.

Sesión Plenaria 4

Gestión de la calidad

Moderador: José Hernández Armas (Universidad de La Laguna)

- 4.1. Criterios desarrollados para la validación de procedimientos.
Josefina Ortiz Moragón (Universitat Politècnica de Valencia)
- 4.2. Análisis coste-beneficio de la acreditación.
Margarita Herranz (Universidad del País Vasco)
- 4.3. Auditorías de ENAC en Laboratorios de Radiactividad Ambiental. Oscar Recuero (ENAC)
- 4.4. Experiencias de laboratorios recientemente acreditados.
José Ferrero (Universitat de Valencia) y Sergio Tejada (LABAQUA)
- 4.5. Visión de un Auditor Técnico.
Isabel Vallés (Universitat Politècnica de Catalunya)

Criterios desarrollados para la validación de procedimientos

Josefina Ortiz Moragón

Laboratorio de Radiactividad Ambiental. Universitat Politècnica de València

La validación de un determinado procedimiento de ensayo forma parte de los requisitos técnicos necesarios que se incluyen en la norma UNE-EN ISO/IEC 17025, que constituye en la actualidad el documento de trabajo para los laboratorios que quieran ver reconocida su competencia técnica en el marco de la acreditación. Existe mucha y variada información sobre la validación de métodos, aunque no tanto en el campo de las determinaciones radiactivas.

Se presenta a continuación un resumen del documento que con el título “Requisitos mínimos para la validación de métodos de ensayo en el campo de la radiactividad” ha elaborado el grupo de trabajo que está abordando temas relativos a la calidad en el marco de la citada norma y que está constituido mayoritariamente por laboratorios acreditados.

Palabras clave: acreditación, validación método ensayo

I. Introducción

En las V Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental, organizadas en Jaca (Mayo de 2008), en una de las mesas redondas (Mesa Redonda 2) bajo el título de “Calidad”, se analizaron diversos temas relacionados con la calidad de los ensayos y con la implantación de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 [1], como requisito para la tener la acreditación de un laboratorio en un ensayo determinado. Lo tratado en esta mesa puso de manifiesto la conveniencia de crear un grupo de trabajo con el objetivo de clarificar y homogenizar temas relacionados con la acreditación de los métodos de ensayo, entre el que se encuentra la validación de los métodos de ensayo, que es un requisito técnico clave en la citada norma.

Actualmente, dicho grupo de trabajo está formado por los siguientes laboratorios:

- CEDEX
- CIEMAT
- ENUSA
- INTE-Universitat Politècnica de Catalunya
- Instituto Tecnológico “La Marañosa”-Ministerio de Defensa
- LARUEX-Universidad de Extremadura
- LMBA-Universidad País Vasco/Euskal Herriko Unibersitatea

- LRA-Universitat de Barcelona
- LRA-Universitat Politècnica de València
- LRA-Universitat Autònoma de Barcelona
- URAIS-Universitat Rovira i Virgili

También lo integran las siguientes instituciones: CSN y ENAC.

El grupo de trabajo, se propuso elaborar un documento que incluyera los requisitos mínimos para validar un método de ensayo y que pudiera ser de utilidad para todos los laboratorios implicados en la medida de la radiactividad. Después de varias reuniones se consensuó el documento que con el título “Requisitos mínimos para la validación de métodos de ensayo en el campo de la radiactividad” [2], ha tenido en cuenta aspectos tales como: el grado de validación requerido según se disponga de métodos basados o no en normas, la validación de todas las etapas del método de ensayo, la validación para diferentes tipos de matrices, los parámetros de calidad mínimos a determinar, así como el contenido mínimo del informe de validación.

Este documento aplica a la validación de métodos de ensayo, dentro del ámbito de la radiactividad, basados en normas, emitidos por instituciones de reconocido prestigio en el sector, de uso general, etc., o bien desarrollados por el propio laboratorio y será aplicado por ENAC en sus evaluaciones dentro del proceso de acreditación.

Se presenta a continuación un resumen del contenido del mismo.

II. Validación

La validación es la actividad que permite al laboratorio demostrar que los métodos de ensayo son adecuados al uso previsto. Para demostrar dicho cumplimiento es necesario establecer requisitos, realizar exámenes y comprobaciones, aportando las evidencias documentales en las que se recojan los resultados de dichas actividades.

En la validación hay que tener en cuenta los siguientes tres aspectos básicos:

- Validar el proceso radioquímico en su conjunto, incluyendo las etapas de tratamiento de muestra, previas a la medida, tales como el secado, la destilación, etc. y especialmente cuando se aplica una separación radioquímica (precipitación, extracción, intercambio iónico, etc). Estas etapas de manipulación de la muestra pueden afectar a la exactitud y a la precisión del método de manera más significativa que la propia medida.
- Validar el método en todo el intervalo de concentraciones de actividad, como mínimo para dos niveles. Es bien conocido que la precisión y la exactitud dependen de la concentración de actividad.
- Validar el método en la matriz más compleja de entre aquellas a las que se va a aplicar. A modo de ejemplo y para los laboratorios que trabajan dentro del campo de la radiactividad ambiental la tabla 1, muestra la identificación de la matriz más compleja para muestras/ensayos habituales.

		Matrices										
		Aguas		Sólidas		Aire						
		continentales	marinas	orgánicas	minerales	aerosoles	gas/vapor					
Ensayo	Método											
Gamma		Validación en matriz más compleja de entre las consideradas en el laboratorio (suelo)										
Alfa total	Directa	Validación en matriz más compleja de entre las consideradas en el laboratorio (agua)										
	Coprep.	Validación	No Procede									
	Centelleo Líquido	Validación en matriz más compleja de entre las consideradas en el laboratorio (suelo)										
Beta total/beta resto	Directa	Validación en matriz más compleja de entre las consideradas en el laboratorio (agua)										
	Centelleo Líquido	Validación en matriz más compleja de entre las consideradas en el laboratorio (suelo)										
Tritio		Validación		Validación		No procede	Validación en agua					
Am-alfa		Validación en matriz más compleja de entre las consideradas en el laboratorio (suelo)										
U-alfa												
Pu-alfa												
²⁴¹Pu-beta												
Th-alfa												
Po-alfa												
Ra-sep												
Pb (sep)												
^{89,90}Sr							Validación en matriz más compleja de entre las consideradas en el laboratorio (leche y en suelo)					
^{131,129}I							Validación en matriz más compleja de entre las consideradas en el laboratorio (leche o vegetal de hoja ancha)					
¹⁴C		Validación en matriz más compleja de entre las consideradas en el laboratorio										
⁶³Ni												
⁵⁵Fe												
⁹⁹Tc												

Tabla1. Identificación de la matriz más compleja a utilizar en la validación de los ensayos

El grado de validación requerido dependerá del método del que se disponga. En el caso de disponer de métodos de referencia ya validados (EPA, HALS, ISO,...), que incluyan los parámetros de calidad (exactitud, precisión, límite de detección, etc.), el laboratorio que los aplique deberá demostrar únicamente que cumple dichos parámetros al utilizar sus equipos, su personal, sus reactivos, etc. En el supuesto de disponer de métodos de referencia o de métodos ampliamente admitidos que requieran modificaciones, la validación deberá ser más extensa. Los métodos propios del laboratorio deberán validarse extensamente. De todo ello se deduce que todos los métodos que aplique un laboratorio requieren ser validados en mayor o menor extensión.

Las actividades de validación implican como mínimo la determinación de los siguientes parámetros: precisión, exactitud, límite de detección e incertidumbre.

III. Estrategia de validación

De forma general, un método se deberá validar para la matriz más compleja de entre aquellas a las cuales se vaya a aplicar, indicando de forma clara todas a las que incluye. Para cada una de las distintas matrices, se deberán expresar los límites de detección e incertidumbres alcanzables en caso de ser distintos de aquellos valores proporcionados en la validación de la matriz más compleja. Dichos valores se pueden obtener a partir de determinaciones habituales realizadas sobre esas matrices.

III.1. Niveles de Validación

Los niveles de validación están relacionados con el tipo de procedimiento de ensayo objeto de validación. Así podemos encontrarnos con 3 niveles:

- Nivel A: indicado para métodos basados en normas, emitidos por instituciones de reconocido prestigio en el sector o de uso general. El laboratorio debe demostrar experiencia en el método de ensayo, considerando que la experiencia incluye su ejecución habitual.
- Nivel B: indicado para métodos basados en normas o bien emitidos por instituciones de reconocido prestigio en el sector, de nueva aplicación en el laboratorio.
- Nivel C: aplicable a la validación de los métodos que no son ni A ni B.

En cualquiera de estos niveles, para considerar el método validado, se debe disponer de resultados satisfactorios en actividades de aseguramiento de la calidad, como pueden ser la participación en ejercicios de intercomparación, y la realización de controles de calidad internos.

III.2. Niveles de Concentración

De acuerdo a la naturaleza estadística de la radiación y a su medida, se ha considerado conveniente establecer dos niveles de concentración:

- Nivel Inferior: la validación se realizara con muestras con concentraciones de actividad inferior a 10 veces del límite de detección (LD).

- Nivel Superior: la validación se realizara con muestras cuya concentración de actividad este comprendida entre 10 y 100 veces el LD.

De acuerdo a los diferentes niveles de validación, y para los dos niveles de concentración considerados, se establecen el número mínimo de réplicas a realizar para evaluar tanto la precisión como la exactitud del método de ensayo a validar (Tabla 2).

Nivel de validación	Niveles de concentración	Nº de réplicas
<i>A</i>	2	3
<i>B</i>	2	5
<i>C</i>	2	7

Tabla 2. Concentraciones de actividad y número de réplicas según el nivel de validación.

Cuando sobre un método ya validado se realizan modificaciones, tanto en lo referente al procedimiento como a cambios en las condiciones en las que se ha validado el método (personal, equipos, etc), laboratorio debe evaluar cómo afectan estas modificaciones a la validación llevada a cabo en su momento, y establecer las comprobaciones que crea necesarias para asegurar que el método sigue siendo válido para el fin propuesto.

IV. Parámetros de la validación

Como ya se ha comentado anteriormente la validación implica como mínimo la cuantificación de cuatro parámetros: precisión, exactitud, límite de detección e incertidumbre.

IV.1.Precisión

La precisión se puede definir como el grado de coincidencia existente entre los resultados independientes de un ensayo, obtenidos en condiciones estipuladas (UNE 82009-1) [3]. La evaluación de la precisión puede llevarse a cabo en condiciones de:

- Repetibilidad, cuando se realizan ensayos sobre una misma muestra, en el mismo laboratorio, con los mismos equipos, reactivos y personal, en un intervalo corto de tiempo.
- Reproducibilidad, cuando se realizan ensayos sobre una misma muestra, en el mismo laboratorio, con distinto personal, con distintos equipos o en diferentes sesiones de trabajo

Las muestras utilizadas para su determinación pueden ser tanto de actividad conocida (materiales de referencia, trazadas por el laboratorio u otro laboratorio), como muestras de las que no se conozca su concentración de actividad, aunque sí lógicamente el intervalo de concentración al que pertenecen. También se pueden aprovechar datos obtenidos en la evaluación de las intercomparaciones en las que ha participado el laboratorio.

En caso del ensayo de determinación de emisores gamma, la precisión se determinará para un radionucleido emisor a bajas energías (< 100 keV) y otro a altas energías (> 100 keV), siempre y cuando el laboratorio realice determinaciones en todo ese intervalo energético. En caso contrario, la precisión se determinará al menos en un punto representativo del intervalo considerado.

IV.1.1.Cálculo

Existen diferentes métodos de cálculo para valorar la precisión de un método. La diferencia fundamental entre ellos es si se toma o no en consideración la incertidumbre con la que se proporcionan los resultados. A continuación se indican algunos de los métodos más habituales de cálculo. En caso de utilizar otros métodos, el laboratorio deberá describir la sistemática de cálculo utilizada en el protocolo de validación y documentar la expresión utilizada en el informe de validación.

- Porcentaje de desviación estándar (%RSD).

Es el parámetro más utilizado. Para cada nivel de concentración de actividad estudiado se calcula el porcentaje de desviación estándar relativa, calculado de acuerdo a la ecuación 1.

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{X}} * 100 \quad (1)$$

Donde el valor medio (\bar{X}) y la desviación estándar (SD) se calculan de acuerdo a las ecuaciones 2 y 3.

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n} \quad (2)$$

$$SD = \sqrt{\left(\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1} \right)} \quad (3)$$

Siendo n, el número de réplicas realizadas (tabla 1) y X_i , valor individual obtenido.

- Parámetro P.

Se utiliza habitualmente cuando las muestras proceden de intercomparaciones, en las que existe una incertidumbre de referencia conocida y cuando se quiere tomar en consideración la incertidumbre de los resultados. Se calcula de acuerdo a la ecuación 4

$$P = \sqrt{\left(\frac{u(X_{ref})}{X_{ref}} \right)^2 + \left(\frac{u(\bar{X})}{\bar{X}} \right)^2} * 100 \quad (4)$$

Siendo $u(X_{ref})$, la incertidumbre del valor de referencia, X_{ref} , el valor de referencia, $u(\bar{X})$, la incertidumbre del valor medio y \bar{X} , el valor medio obtenido.

IV.1.2.Criterios de aceptación

Los resultados obtenidos en la determinación de la precisión serán aceptables si los valores son menores o iguales a los indicados en la tabla 3.

Intervalo de concentración de actividad	Precisión (%)
10 – 100 LD	25
1 – 10 LD	30

Tabla 3. Criterios de aceptación de la precisión.

Los valores recogidos en la tabla 3 son orientativos y cada laboratorio deberá de determinar la precisión para cada uno de sus métodos de ensayo, dado que esta puede variar en función de la técnica y del tipo de muestras, indicándolo en sus protocolos de validación.

IV.2. Exactitud

La exactitud se define como el grado de concordancia existente entre el resultado del ensayo y un valor aceptado como referencia (UNE 82009-1).

Para su determinación se deben utilizar muestras de actividad conocida, tanto si son materiales de referencia como muestras trazadas por el propio laboratorio. También se pueden utilizar la evaluación de los resultados presentados en ejercicios de intercomparación. Alternativamente, y si no se dispone de muestras de actividad conocida, se pueden comparar los resultados obtenidos con el método de ensayo a validar, con los obtenidos con un método de ensayo que ya esté validado.

En caso del ensayo de determinación de emisores gamma, la exactitud se determinará para un radionucleido emisor a bajas energías (< 100 keV) y otro a altas energías (> 100 keV), siempre y cuando el laboratorio realice determinaciones en todo ese intervalo energético. En caso contrario, la exactitud se determinará al menos en un punto representativo del intervalo considerado.

IV.2.1. Cálculo

Existen diferentes métodos de cálculo para valorar la exactitud de un método. La diferencia fundamental entre ellos es si se toma en consideración o no la incertidumbre con la que se proporcionan los resultados. A continuación se indican algunos de los métodos de cálculo más habituales. En caso de utilizar otras expresiones, el laboratorio deberá describir la sistemática de cálculo utilizada en el protocolo de validación y documentar la expresión utilizada en el informe de validación

- Sesgo (Error relativo) (S)

Es el más utilizado, independientemente del origen de las muestras utilizadas para la evaluación de la exactitud.

Para cada nivel de concentración de actividad estudiado se calcula el valor medio de la concentración de actividad de cada radionucleido de interés (\bar{X}). A continuación se calculará la exactitud como porcentaje de error relativo de acuerdo a la ecuación 5

$$S = \frac{|\bar{X} - X_{ref}|}{X_{ref}} * 100 \quad (5)$$

Siendo X_{ref} , el valor de referencia.

- Parámetro u_{test}

Se utiliza habitualmente cuando las muestras proceden de intercomparaciones y cuando se quiere tomar en consideración la incertidumbre con la que se proporcionan los resultados. Su cálculo se realiza de acuerdo a la ecuación 6.

$$u_{test} = \frac{|X_{ref} - \bar{X}|}{\sqrt{u(X_{ref})^2 + u(\bar{X})^2}} \quad (6)$$

Donde, $u(X_{ref})$, es la incertidumbre del valor de referencia, X_{ref} , el valor de referencia, $u(\bar{X})$, la incertidumbre del valor medio y \bar{X} , valor medio.

- Parámetro Z

Se utiliza habitualmente cuando las muestras proceden de intercomparaciones en las cuales el valor de referencia se obtiene a partir de los valores suministrados por los laboratorios. Se determina usando la ecuación 7.

$$S = \frac{\bar{X} - X_{ref}}{\sigma_{ref}} \quad (7)$$

Donde, \bar{X} , es el valor medio obtenido, X_{ref} , el valor tomado como referencia y, σ_{ref} , la desviación estándar del valor de referencia definida por el organizador de la intercomparación

IV.2.2. Criterios de aceptación

Los resultados obtenidos en la determinación de la exactitud serán aceptables si se cumplen los criterios relacionados en la tabla 4, para cada uno de los métodos de cálculo expuestos.

Intervalo de concentración de actividad	Sesgo (%)	Parámetro U_{test}	Parámetro Z
10 - 100 LD	25	<2,58	[-2, 2]
1 - 10 LD	30		

Tabla 4. Criterios de aceptación de la exactitud.

Los valores recogidos en la tabla 4 en relación a la determinación de la exactitud mediante el cálculo del sesgo, son orientativos y cada laboratorio deberá determinar la exactitud para cada uno de sus métodos de ensayo, dado que la exactitud puede variar en función de la técnica y del tipo de muestras, indicándolo en los protocolos de validación.

IV.3. Límite de detección

El límite de detección (LD), Indica el menor valor verdadero del mensurando que puede ser detectado con el procedimiento de medida aplicado (ISO 11929)[4].

El laboratorio deberá documentar la expresión utilizada para determinar el límite de detección y las condiciones de medida en que han sido calculados y realizar una declaración de los límites de detección, obtenidos a partir de la aplicación del método en las muestras con las que se ha determinado la precisión y la exactitud. En el resto de las matrices se deberá hacer la declaración de límites de detección a partir de los valores obtenidos en las determinaciones habituales.

IV.4. Incertidumbre

Se define la incertidumbre como el parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente podrían ser atribuidos al mensurando (VIM) [5].

Se deberá estimar la incertidumbre de ensayo, identificando las componentes relevantes, así como documentar su metodología de cálculo. Para ello se podrá tener en cuenta el documento “*Procedimiento para la evaluación de incertidumbres en la determinación de la radiactividad ambiental*“, publicado por el CSN [6]

V. Informe de validación

El informe de validación deberá contener, al menos, la siguiente información:

- Ámbito de aplicación de la validación (matrices aplicables, método de ensayo, radionucleido/s, etc.).
- Equipo/s de medida.
- Personal que realiza los ensayos.
- Parámetros evaluados, nivel de evaluación, métodos de evaluación y criterios de aceptación.
- Resultados obtenidos y su valoración.
- Declaración de validación.
- Fecha y firma.

El laboratorio deberá conservar todos los registros generados durante las actividades de validación.

VI. Consideraciones

- El documento que se ha presentado incluye unos parámetros de evaluación considerados mínimos.
- Los valores de los niveles de concentración establecidos han sido consensuados por los laboratorios considerando el rango de trabajo en el que se mueven los laboratorios de radiactividad. El laboratorio puede modificarlos y justificarlos en función de su rango de actividad.

- Los criterios de aceptación son orientativos y el laboratorio puede modificarlos en función de sus necesidades y/o exigencias.
- Se ha buscado un compromiso entre el número de réplicas y su particularidad desde el punto de vista de la Protección Radiológica.

VII. Referencias

[1] UNE-EN ISO/IEC 17025:2005. Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.

[2] Requisitos mínimos para la validación de métodos de ensayo en el campo de la radiactividad. Rev 18/11/2011. Documento interno.

[3] UNE 82009-1:1998. Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición. Parte 1: Principios generales y definiciones. <http://www.aenor.es/aenor/>

[4] 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.

[5] VIM. International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms., 3rd edition, JCGM 200:2008.

[6] Procedimiento para la evaluación de incertidumbres en la determinación de la radiactividad ambiental. INT-04.07 Vigilancia radiológica ambiental. Procedimiento 1.3 CSN, 2003.

Análisis coste beneficio de la acreditación

Margarita Herranz Soler

LMBA - Dpt. de Ingeniería Nuclear y Mecánica de Fluidos. ETS Ingeniería de Bilbao (UPV/EHU)

El laboratorio al que pertenezco, el LMBA de la UPV/EHU, es un laboratorio pequeño/mediano, donde trabajamos de forma estable 9 personas, incluidos el director y la secretaria, de las cuales 5 somos profesores de la universidad y el resto, personal contratado. Estamos acreditados desde hace 10 años en 12 procedimientos para todo tipo de matrices: sólidas minerales, orgánicas y acuosas. El sistema de calidad desarrollado e implementado para la acreditación lo aplicamos también para aquellos otros 4 radionucleidos que determinamos de forma habitual pero para los cuales, por diferentes motivos, no hemos solicitado la acreditación.

También quiero señalaros que nuestro nicho de “negocio” por decirlo de alguna manera, no son los análisis sueltos o individuales, nosotros optamos más por los proyectos-programa o por los convenios de larga/media duración con alguna componente de desarrollo. Esto por dos motivos: no consideramos tener infraestructura para gestionar muchos clientes y no nos parece, como laboratorio universitario, interesante.

No quiero dejar de señalar que, aparte de otras consideraciones, que somos unos firmes defensores de la acreditación del laboratorio o, al menos, de la implementación en él de un sistema de calidad y que nos metimos en esto para conseguir una garantía de calidad en nuestros resultados.

Por otra parte, valoraciones muy buenas de lo que cuesta conseguir la acreditación ya hemos visto en anteriores ediciones de estas jornadas, así es que ya no voy a insistir en ello. Sin embargo, después de 10 años, parece lógico preguntarse si desde el punto de vista económico, ha merecido la pena o al menos si estamos amortizando la inversión que hacemos. Para responder a esta pregunta, voy a realizar un análisis coste/beneficio, centrándome en lo que mejor conozco, es decir en mi laboratorio, y limitándome a los últimos 5 años, cuando ya la acreditación estaba estabilizada.

Palabras clave: acreditación de laboratorios, medidas de radiactividad.

I. Costos

Para evaluar los costos, me voy a centrar en responder la siguiente pregunta: Suponiendo que yo tengo implementado un sistema de calidad, ¿qué extra costo anual supone para el laboratorio el estar acreditado? Para responder a esta pregunta, voy a considerar tres conceptos:

I.1. Costo de la acreditación

Es decir, lo que cuesta la acreditación, concepto que a su vez se puede desdoblar en dos ítems:

1.2.- Tasa de mantenimiento de la acreditación.

1.3.- Prorrateso a lo largo de 5 años (tiempo medio entre reevaluaciones) de los costos de las auditorías y una reevaluación.

El costo total de estas actividades ha sido del orden de 2525 euros/año.

I.2. Costo de actividades relacionadas con la acreditación

En este capítulo se incluye el costo derivado de aquellas actividades que se realizan más relacionadas con la acreditación que con el sistema de calidad. Por ejemplo: calibraciones externas realizadas por laboratorios ENAC, auditorías internas.

El costo total de estas actividades ha sido del orden de 1500 euros/año. Parte de éste costo es la auditoría interna anual, algo más de 1000 euros, ahora bien, nosotros traemos un auditor de fuera de Bilbao para realizar esa función, si se dispone de un local el costo se reduce a unos 700 euros y para aquellas instituciones que dispongan de este servicio, puede ser gratis. Con lo cual este ítem se mueve en una horquilla entre 1500 500 euros /año.

I.3. Otros costos

Por otra parte, existe un costo más sutil y difícil de evaluar, y es el derivado de las actividades digamos “de calidad” que se realizan no por un convencimiento del laboratorio de su necesidad, ni tampoco por que consideren que aporten demasiado al laboratorio, sino por intentar cumplir requerimientos de la ISO 17025 o sus interpretaciones por parte de ENAC. Este costo es bastante difícil de evaluar y desde luego muy variable.

Me explico: ya sabemos que cuando se empezó el tema de la acreditación de laboratorios de radiactividad ENAC no contaba con auditores jefe que conocieran las características específicas de este campo, y aquí hay que reconocer el enorme esfuerzo que ha realizado en los últimos años para darnos un hueco identitario en su sistema. Esto ha hecho que parte de los requerimientos, o más bien la forma de cumplirlos, haya ido variando a lo largo del tiempo, hasta que nos hemos ido adaptando unos a otros. Esto, se quiera o no, ha resultado un trabajo extra.

Y, no quiero señalar que siempre implique un grado de responsabilidad por parte de ENAC, en muchas ocasiones también es que la estructura de muchos de nuestros laboratorio, pequeños, ubicados en centros públicos, habitualmente

universidades, hace que ciertos requerimientos como p.e los relativos a clientes o a suministradores (en un contexto en que casi solo tenemos uno) no los consideremos excesivamente útiles y en otras ocasiones, no tenemos el suficiente personal especializado en calidad como para encontrar en un tiempo rápido la solución más eficiente y económica que satisfaga los requerimientos, de manera que los laboratorios no siempre hemos acertado a la primera con lo que nos pedían y cuando por fin lo hemos hecho a veces, lo que nos pedían había cambiado Como conclusión puedo decir que el tiempo, y dinero, dedicado a temas la calidad ha sido muchas veces mayor de lo necesario y, en mi opinión, mayor de lo conveniente.

Lógicamente, no voy a hacer un análisis de estas actividades “extra” o mal orientadas ya que creo que es específico de cada laboratorio y además extraordinariamente variable. Sin embargo nosotros hemos hecho una evaluación, no desde el principio de tener concedida la acreditación, hace 10 años, ya que los primeros años fue un caos absoluto, sino para los últimos 5 años, cuando el sistema ya había pasado la primera reevaluación y empezaba a tener aspecto de estar consolidado aunque reconozco que, ahora mismo, un poco engordado.

Pues bien, creemos que hemos hecho, en una acreditación que contiene 12 procedimientos en prácticamente cualquier matriz, del orden de 60 extra determinaciones, y hemos invertido del orden 500 extra horas en temas considerados de dudoso o nulo interés para el laboratorio a lo largo de estos últimos 5 años. Esta inversión temporal de una 100 horas/año en valor medio, no ha sido constante, sino decreciente y no creo que ahora, al cabo de 10 años, supere las 30 horas anuales.

Considerando el precio medio de facturación de los análisis (240 €) y las 35,34 €/hora que según nuestra universidad es el precio medio de personal, esto nos conduce a un costo de:

$$\text{Extra costo: } 17670 \text{ (personal)} + 12500 \text{ (análisis)} = 30170 \text{ euros}$$

I.3. Costo global

Lógicamente de entre los tres tipos de costos considerados, los dos primeros constituyen una parte digamos “fija”, que puede minimizarse, en función de la estructura del laboratorio, aunque no eludirse si este está acreditado, y el tercer item constituye una parte “variable”, sobre la que es posible actuar. En cualquier caso, para nuestro laboratorio, considerando los tres tipos costos estamos hablando de unos 10000 euros/año, que se pueden desglosar de la siguiente manera.

Costo total/año	Fijo/año	Variable/año
10000	4000	6000

Si mi propio laboratorio optase por una estructura en la cual aplicase los requerimientos del sistema de calidad tan solo a los análisis acreditados y además utilizáramos un sistema interno para las auditorías, los costos se podrían haber reducido de la siguiente manera:

Costo total/año	Fijo/año	Variable/año
7300	2800	4500

Y estas dos tablas muestran la horquilla de valores en la que se ha desenvuelto el costo de estar acreditado para un laboratorio como el nuestro.

Esta parte variable, se logra decrecer de tres maneras distintas:

1.- nº de análisis en el alcance, si se tienen acreditados exclusivamente las determinaciones del RD y algo más (gamma, sr) , creemos que puede ser en el entorno de 1000 euros. Con lo que la horquilla para este tipo de laboratorios estaría entre:

Costo total/año	Fijo/año	Variable/año
3800 - 4800	2800 - 3800	1000

2.- tiempo transcurrido desde la obtención de la acreditación: se depura el sistema y se aprende. ENAC también ha ido aprendiendo. A partir de los 10 años, el número de auditorías se espacia, en la próxima evaluación estos costos igual son más bajos.

3.- reuniones del grupo de trabajo de laboratorios acreditados (cuyo costo en tiempo y viajes no he contemplado), que está trabajando para pulir aquellos aspectos más conflictivos de los sistemas de calidad y que se encuentran en el origen de muchas discusiones, observaciones y por lo tanto tiempo y número de análisis.

II. Beneficios

Evaluar los beneficios es más complejo, es muy difícil saber cuando te adjudican un contrato si lo han hecho porque estás acreditado, o certificado, o porque eres el más económico o porque pasabas por allí o por cualquier otra razón. Por lo tanto, lo que he hecho es analizar los concursos, públicos o no, que han aparecido en el campo de la medida de la radiactividad estos últimos 3 años, para ver en cuáles de ellos la acreditación ha sido un requisito.

El resultado de este rastreo, aparece reflejado en la siguiente tabla, donde se han omitido, los detalles, por estar algunos todavía pendientes de resolución. En la

primera columna figura el número de expedientes analizados y en la segunda quien ha sido el solicitante/convocante.

<u>Exp.</u>	<u>Solicitante</u>	<u>Exp.</u>	<u>Solicitante</u>
5	ANAV	1	CA Madrid
3	Nuclenor	1	CA Pais Vasco
2	Almaraz	2	CA Valencia
2	Trillo	2	CA Cataluña
2	C.N. Cofrentes	1	CA Murcia
3	Zorita	2	CA Extremadura
3	ENRESA	1	Hospital de Valdecilla
1	REPSOL	4	CIEMAT
1	Gas Natural	2	CSN
1	IBERDROLA	50	<i>RD 140/2003</i>
2	CA Andalucía	10	<i>Varios</i>

Tabla 1: Expedientes analizados (3 últimos años)

Como se puede observar, en primer lugar figuran las CN, después grandes empresas como ENRESA, Repsol, Iberdrola, etc. Después algunas comunidades autónomas y a continuación dos grandes instituciones de nuestro sector como son el CIEMAT y el CSN, lógicamente con sus redes densa y espaciada. Todas las solicitudes referentes a medidas dentro del RD 140/2003 sobre calidad del agua potable, las he hecho figurar en el mismo epígrafe, independientemente de que la solicitud viniera de una pequeña empresa o de un organismo público. Claramente, estoy segura de que no figuran aquí todas las ofertas que han podido salir en estos tres últimos años, sobre todo a nivel de comunidades autónomas estoy casi segura que faltan bastantes, pero creo que figuran las más grandes y que la muestra puede ser bastante representativa.

El tratamiento que le he otorgado a las muestras de agua sobre las cuales se quiere aplicar las determinaciones del RD, difiere del resto, ya que estas por el decreto y bajo determinadas circunstancias, deben realizarse en laboratorios acreditados. Como este tipo de trabajos no figura entre aquellos a los que nuestro laboratorio opta, no puedo hacer un seguimiento sobre si en todos los casos pedían o no un laboratorio acreditado, pero sí que quiero señalar que de los 50 concursos/solicitudes del RD y las 10 de varios, básicamente han llegado a

nosotros por parte de clientes que nos han localizado a través de la página web de ENAC.

Sin embargo, puedo decir que solamente en dos de los pliegos de condiciones de estos contratos/convenios (CA Extremadura, CA Cataluña) figura explícitamente la necesidad de la acreditación para poder presentarse a ellas o para poder realizar las medidas. Esto no implica, lógicamente, que en el resto, el hecho de tener la acreditación no haya sido valorado positivamente o que al final no haya sido la condición que haya determinado que el trabajo se adjudicase a un determinado solicitante, pero insisto: no figura como condición imprescindible.

Para tener algo más de información, he hecho unas muy someras preguntas a unos cuantos laboratorios acreditados y estas son sus respuestas:

1.- ¿Ha aumentado el trabajo que realizas?

Si, en aguas.

2.- ¿Hubieras perdido clientes si no te hubieras acreditado?

Si, claramente.

3.- ¿Has obtenido nuevos clientes?

Respuestas dudosas.

En el caso concreto de mi laboratorio, creo que alguno hemos ganado.

Otro beneficio económico para el laboratorio, igualmente muy difícil de evaluar, es el ahorro económico que supone para este el estar trabajando en un entorno con un sistema de calidad implementado: uno se equivoca, como todo el mundo, pero al menos puede saber cuando y donde, o dicho de otra forma, tiene eficientemente controlado el trabajo en el laboratorio y además tiene establecidos parámetros fiables de evolución y mejora. El beneficio extra que la acreditación proporciona es el control externo del sistema con parámetros comparables y homologables son los del resto de los países de nuestro entorno.

Y por último, aunque sea algo fuera de contexto, una última pregunta realizada a los laboratorios acreditados situados en la universidad:

4.- ¿Reconoce tu Universidad el trabajo realizado en el contexto de la acreditación?

No, nunca

Y sobre esto me voy a permitir una última puntualización ya que se trata de un comentario que bastantes de vosotros me habéis hecho cuando hemos hablado de estos temas: la labor realizada por los que somos profesores universitarios, en el campo de la implementación de los sistemas de calidad, no tiene ningún tipo de reconocimiento en lo que podemos llamar “nuestro curriculum profesional”. Esto hace que no sea la mejor actividad para dejar a cargo de gente que está empezando o consolidado su carrera universitaria y que para los ya consolidados esta sea una actividad poco gratificante. Ya sé que desde aquí no podemos hacer

nada, pero también es conveniente que lo tengamos en cuenta a la hora de diseñar el sistema de calidad.

III. Conclusiones

1.- Los costos derivados de la adaptación del sistema de calidad a los requerimientos de ENAC pueden suponer un costo que aun siendo variable, puede superar el directo de ENAC, derivado de las auditorias y del mantenimiento de la acreditación.

2.- Estos costos se minimizan lógicamente con la disminución del alcance de la acreditación pero también con el tiempo y con la optimización colectiva de los mecanismos de calidad.

3.- Los clientes digamos “pequeños” sí que buscan información a través de la pagina web de ENAC, con lo que para aquellos laboratorios que se focalicen en este tipo de determinaciones, la acreditación es muy interesante.

4.- Los clientes que buscan el cumplimiento del RD también parecen buscar, sobre todo las grandes corporaciones, laboratorios acreditados.

3.- Para el resto, no hay una presión real y general de los clientes, sobre todo de los grandes, para que los laboratorios que realizan medidas radiactivas estén acreditados, por lo tanto, no siempre están dispuestos a pagar ningún tipo de extracoste por esta acreditación.

4.- Considero la acreditación positiva para mi laboratorio, ya que ha permitido: equivocarse como todo el mundo, pero al menos saber cuando y donde, o dicho de otra forma, tener eficientemente controlado el trabajo en el laboratorio y además tener establecidos parámetros fiables de evolución y mejora.

Bueno, para empezar a discutir, creo que es suficiente con esto, muchas gracias por vuestra atención.

Auditorías de ENAC en Laboratorios de Radiactividad Ambiental

Óscar Recuero Fernández

Jefe del Departamento de Medio Ambiente de 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 el 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 12 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.), 4 laboratorios acreditados para la dosimetría externa personal y ambiental y 1 laboratorio en dosimetría interna.

A lo largo de estos años de forma progresiva se ha ido intensificando la colaboración con laboratorios acreditados, el Consejo de Seguridad Nuclear y centros de referencia como el CIEMAT. Desde su constitución personal de ENAC

ha participando de forma habitual en las reuniones del grupo de trabajo creado por laboratorios que realizan ensayos de radiactividad ambiental. Estas reuniones han 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...
- Reducción del número de auditores jefes cualificados para llevar a cabo este tipo de evaluaciones, dando prioridad al uso de auditores jefes de plantilla de ENAC. A esto se ha unido actividades formativas en este ámbito para mejorar su especialización.
- Realizar jornadas entre auditores y ENAC para homogenizar criterios de auditoría, y transmitir a los auditores jefes los acuerdos alcanzados en el grupo de trabajo.
- Contactos periódicos con el Consejo de Seguridad Nuclear y con los laboratorios acreditados.
- Revisión de los alcances de acreditación, para mejorar su estructura y presentación.

De igual manera, el conocimiento alcanzado estos últimos años del sector 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, aspecto tan importante en los momentos de crisis que estamos viviendo, pero sin perder en ningún momento el rigor que establece el procedimiento de acreditación de ENAC.

Con todas estas actuaciones realizadas a lo largo de estos años, desde ENAC se ha buscado conseguir la sectorización de 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 1702905:2005, aplicar criterios específicos y particulares a este sector.

También hay que destacar el esfuerzo realizado por los laboratorios acreditados en estos últimos años, una mención especial al trabajo desinteresado realizado por el grupo de trabajo de laboratorios buscando un aumento de la eficacia de sus sistemas de gestión implantados, y alcanzar criterios de acreditación consensuados por todos los agentes que estamos involucrados en este proceso.

El reto que se nos presenta en este momento es facilitar el acceso a la acreditación de ENAC de pequeños laboratorios con recursos económicos y humanos limitados. Desde ENAC se están haciendo distintas actuaciones encaminadas a facilitar el proceso de acreditación de este tipo de laboratorios, desde dos puntos de vista. Uno de tipo operacional y económico, buscando reducir la duración de las evaluaciones al mínimo, y con ellos reducir los costes generados, y otro evaluar el cumplimiento de los requisitos de acreditación teniendo en cuenta el tamaño del laboratorio, lo cual debe llevar a que este tipo de laboratorios dispongan de sistemas de gestión totalmente acomodados a su tamaño, organización y volumen de actividad.

Se espera que en el futuro se amplíen nuevos campos de acreditación. ENAC considera que el proceso de toma de muestras es fundamental para asegurar la validez del resultado evitando errores debido a contaminación, degradación, etc,... de las muestras a ensayar. La falta de especificidad en los primeros años de la acreditación de los laboratorios de radiactividad ambiental, y de experiencia de ENAC en la acreditación de la actividad de toma de muestras, ha hecho que los laboratorios tengan recelos a incluir esta actividad dentro de su acreditación. En la actualidad la situación ha cambiado radicalmente, ENAC dispone de la suficiente experiencia tanto en la acreditación de la toma de muestras, como en el sector, para abordar este tipo de acreditación con todas las garantías necesarias. Además, a esto hay que añadir la gran experiencia que disponen en general los laboratorios en la toma de muestras de distintas matrices. Por todo ello, desde ENAC hacemos un llamamiento para que los laboratorios se animen a solicitar este nuevo campo de acreditación, ya que consideramos que sería el complemento necesario para garantizar la validez de los resultados analíticos.

Para finalizar, indicar que se debe mantener el trabajo en equipo de todos los agentes involucrados, Consejo de Seguridad Nuclear, laboratorios acreditados y ENAC, que tan buenos resultados a dado estos años, con el objetivo de conseguir un esquema totalmente diferenciado y específico al sector, y una mejora de la eficacia de todo el proceso, de tal manera que se optimicen los costes del mantenimiento de la acreditación, sin perder el rigor en el cumplimiento de los requisitos de acreditación.

Experiencias de laboratorios recientemente acreditados.

Sergio Tejada Alarcón ⁽¹⁾

(1) Labaqua S.A

I. Descripción del laboratorio y actividades desarrolladas.

Labaqua es una empresa de servicios medioambientales constituida en 1991 que, con sede central en Alicante, cuenta con delegaciones en Barcelona, Gernika (Bilbao), Jerez de la Frontera (Cádiz), Madrid, Murcia, Oviedo, Santiago de Compostela (A Coruña), Sevilla, Valencia, Valladolid y Zaragoza.

Ofrecemos soluciones para:

- Servicios Técnicos de Análisis
- Servicios Ambientales.
- Servicios de Calidad, Prevención y gestión Ambiental.

El laboratorio de Alicante está estructurado en una serie de departamentos entre los que encontramos:

Sección de espectrofotometría

En la sección de espectrofotometría, se engloban las áreas de espectrofotometría, colorimetrías y volumetrías. Todas las técnicas han sido validadas frente a materiales de referencia certificados y ejercicios de intercomparación.

Sección de vertidos y residuos

Es la Sección donde se utilizan técnicas específicas para la determinación de la carga contaminante de cada muestra (además de la determinación de parámetros clásicos de contaminación como la DQO o la DBO5, se realizan ensayos más específicos como los ensayos de toxicidad con *Photobacterium phosphoreum*).

Sección de microbiología

Aquí se analizan todos los parámetros microbiológicos que contempla la actual legislación sobre muestras de agua, aire, suelos, lodos y superficies, y en general, se determinan todos aquellos microorganismos de transmisión hídrica que pueden ser patógenos para el ser humano.

Sección de cromatografía

Sección especializada en el análisis de microcontaminantes orgánicos (plaguicidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos, compuestos orgánicos volátiles), iones por cromatografía líquida de alta resolución y radiactividad.

II. Parámetros radiológicos analizados.

En Labaqua contamos con tecnología y equipos para la determinación de la actividad radiológica establecida por la legislación (RD 140/2003).

Actualmente, disponemos de un detector contador proporcional de flujo (Berthold LB 770) capaz de medir el índice de actividad alfa y beta total, un espectrofotómetro ICP-Masas para la determinación de potasio-40, para el cálculo de la actividad beta resto, así como patrones de referencia de Americio-241 (para la determinación del índice de actividad alfa total) y de Estroncio-90 e Itrio-90 (para el índice de actividad beta total). También contamos con un equipo de centelleo líquido para la determinación de tritio. Todas estas determinaciones están acreditadas por ENAC con nº 109/LE285.

III. Gestión de la Calidad “Calitea”.

Las exigencias cada vez más estrictas en la calidad de los productos, el respeto al medio ambiente y la salud laboral, son trasladadas no sólo a las técnicas analíticas, sino también a los sistemas de gestión de los laboratorios, que demandan una mejora continua en su funcionamiento y en la celeridad y exactitud de los resultados.

La acreditación de un laboratorio bajo la norma UNE-EN-ISO 17025 “Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración” implica la implantación de un sistema para asegurar la calidad de los resultados. Labaqua utiliza el sistema “Calitea” que se encarga de gestionar información relacionada con los Sistemas de Calidad, Medio Ambiente e Inspección implantados en los laboratorios. A través de este programa, se puede realizar un completo seguimiento de los procesos que se realizan para el cumplimiento de estos sistemas mediante la informatización de las tareas asociadas a los mismos.

Este programa dispone de un entorno de fácil uso y hace posible el rápido acceso e intercambio de información y documentación entre los usuarios de los diferentes laboratorios que engloba la empresa Labaqua.

La aplicación “Calitea” está organizada en diferentes áreas de trabajo a las que se accede desde el portal de la aplicación (página de entrada). La presentación es similar a una página web y también su funcionamiento. Entre las áreas de trabajo encontramos:

- Auditorías del sistema.
- Calibración y mantenimiento de equipamiento.
- Formación de los recursos humanos.
- Gestión de clientes y reclamaciones.
- Gestión de documentos de laboratorio.
- Gestión de documentos generales.
- Gestión de evaluación de ensayos.

- Gestión de proveedores.
- Material comercial.
- Materiales de referencia y reactivos.
- No conformidades y acciones correctivas.

De entre todas las áreas de gestión del sistema “Calitea” vamos a centrarnos y explicar de manera resumida el funcionamiento de éstas tres:

- Gestión de evaluación de ensayos.
- No conformidades y acciones correctivas.
- Gestión de documentos de laboratorio.

III.1. Gestión de evaluación de ensayos.

La evaluación de la calidad de los ensayos es el conjunto de actividades que permiten garantizar que un laboratorio siga dando resultados correctos en condiciones normales. Nuestros laboratorios disponen de procedimientos de control de calidad para comprobar la validez de los ensayos realizados, de forma que los datos se registran para poder detectar tendencias, aplicar técnicas estadísticas y analizar los resultados, con el objetivo de establecer acciones correctoras de mejora continua de nuestro trabajo analítico.

Este trabajo es planificado y revisado por personal cualificado e incluye aspectos como el uso de materiales de referencia, controles internos con materiales trazables, participación en ejercicios de intercomparación, repetición de ensayos utilizando los mismos o diferentes métodos, estudio de la coherencia de resultados.

Dentro de esta área de gestión podemos distinguir tres pasos fundamentales:

- Planificación.
- Realización
- Control de resultados.

Con una periodicidad máxima de seis años, los Responsables de Sección realizarán un Plan donde se indicará:

- Analito: Se indicará el o los analito/s sobre el cual se realiza la evaluación de la calidad (p.e. índice de Actividad alfa total).
- Matriz: Se indicara sobre la matriz en la que se va a realizar la evaluación de la calidad (lodos, suelos, aguas potables, aguas residuales...).
- Evaluación: Se indicará el tipo de evaluación (Ejercicio de intercomparación, control de serie, repetibilidad entre analistas, repetición de muestras, muestras fortificadas,...).
- Procedimiento: Se señalará el o los procedimiento/s de ensayo sobre el que se va a realizar la evaluación (p.e A-BV-PE-0010 “Determinación del

índice de actividad alfa y beta total mediante evaporación y medida por contador proporcional de flujo).

- Fecha de inicio: Fecha en la que se realizará la primera actividad de evaluación.
- Fecha de finalización: Fecha en la que el Plan de Evaluación dejará de estar vigente.

En dicho plan existirán, como mínimo, dos actividades de calidad por cada combinación analito-procedimiento-matriz en las que una de ellas en lo posible deberá ser un ejercicio de intercomparación. En dichas actividades se tendrá la precaución de estudiarse exactitud y precisión conjuntamente, o bien se combinarán actividades de forma que, a lo largo del año, se tenga evaluado ambas variables. A lo largo de todo el año, se tendrá la precaución de tener evaluadas todas las matrices para las que el laboratorio se encuentre acreditado.

El siguiente paso es la realización de la evaluación de ensayo establecida en el plan. Para ello el analista cualificado redactará un informe donde se recogen los resultados obtenidos en la evaluación de ensayo adjuntándolo al sistema “Calitea”. Dicho informe deberá ser aprobado tanto por el Jefe de sección como por el responsable de calidad y director técnico, estableciéndose así un control de los resultados. Cuando un informe entra en el proceso de aprobación el sistema “Calitea” envía un correo electrónico a los usuarios revisores para que tengan constancia. También se notifica al analista generador cuando se ha aprobado o rechazado un informe.

III.2. No conformidades y acciones correctivas.

Esta área de gestión tiene como objeto exponer las medidas para identificar y corregir los aspectos que no cumplan con los requisitos establecidos tanto en la realización de ensayos como en la implantación del Sistema de Gestión de Calidad (SGC).

Cualquier miembro del laboratorio puede detectar y comunicar un error de funcionamiento en el Sistema de Gestión de Calidad. Tras esto, se redactaría una acción correctiva. Dichas acciones correctivas podrán venir como resultado de:

- No conformidades repetitivas
- Auditorías, acciones de mejora, reclamaciones...etc

Para registrar una acción correctora o no conformidad dentro del sistema “Calitea” es necesario rellenar una serie de campos:

- Sistema: se indica la norma sobre la que se ha producido la no conformidad (p.e ISO 17025).
- Surgida en: indicamos si ha surgido en el laboratorio, auditoría interna o auditoría externa.
- Descripción: se detalla la acción surgida.

- Asignado a: Persona a quién se le asigna la investigación de las causas de la acción registrada.
- Investigación de las causas: Se analiza la acción y se investiga el motivo de que haya surgido dicha acción.
- Acciones correctoras: se deben establecer una serie de acciones a realizar, las cuales deben reflejarse en este apartado, con el fin de que no vuelva a repetirse dicha acción.
- Plazo de cierre: indicaremos el tiempo en el que debe solucionarse la acción.

Una vez establecidas las acciones correctivas, la persona que las deba tomar establecerá el plazo para su ejecución, debiendo ser autorizadas por el responsable de gestión de calidad. La efectividad de la acción correctora es evaluada tanto por el jefe de sección como por el responsable de calidad y el director técnico.

III.3. Gestión de documentos de laboratorio.

En esta área se van a gestionar por cada laboratorio todos aquellos documentos y/o procedimientos de calidad. En ella se establece la elaboración, revisión y aprobación, de los distintos procedimientos y documentación que forman el laboratorio Labaqua. Dentro de esta área dicha documentación estará distribuida en los siguientes tipos de documentos:

- Documentos y Listados de Medio Ambiente.
- Inventario Materiales Referencia.
- Inventario de Reactivos.
- Procedimientos Auxiliares.
- Procedimientos de Calibración y Verificación.
- Procedimientos de Ensayo.
- Procedimientos de Instrucciones Técnicas.
- Procedimientos de Mantenimiento.
- Procedimientos Generales Particulares.
- Procedimientos Operativos de Gestión Medioambiental.

Cualquier documento, una vez entrado en la aplicación “Calitea”, constará de un registro asociado al archivo con unos datos genéricos. Estos datos incluyen la siguiente información:

- Laboratorio y sección a la cual pertenece
- Nombre del archivo
- Título y procedimiento
- Letra asociada a la sección en cada laboratorio

- Tipo de documento (categoría a la que pertenece)
- Número de documento y versión
- Generador (persona que ha generado el procedimiento)

Una vez generado el documento, será revisado por las personas autorizadas para ello (jefe sección, responsable de calidad y director técnico), quienes emitirán sus comentarios o darán su conformidad al procedimiento. Después de ser aprobado, el procedimiento pasa automáticamente a estar en vigor en el sistema y podrán acceder a él todos los usuarios permitidos.

El sistema informático “Calitea” envía un correo electrónico a los interesados con el fin de avisar de la nueva versión del procedimiento en vigor.

IV. Conclusión.

Muchas de las áreas de gestión recogidas en el sistema “Calitea” son requisitos técnicos y de gestión que integra la norma UNE-EN-ISO 17025 y gracias a dicho sistema conseguimos mantener en continua revisión y actualizada la acreditación otorgada por ENAC.

Visión del Auditor Técnico en el proceso de acreditación

Isabel Vallés

Institut de Tècniques Energètiques. Universitat Politècnica de Catalunya
isabel.valles@upc.edu

INTRODUCCIÓN

En el proceso de acreditación, ENAC designa al Auditor Técnico y una vez aceptado por el laboratorio, se inicia su participación en el proceso de acreditación. El Auditor Técnico participa en el estudio de la documentación técnica aportada por el laboratorio juntamente con la solicitud de acreditación, en la programación de la auditoría en lo referente a los ensayos a realizar “in situ”, en la auditoría en el propio laboratorio y en la posterior revisión de las acciones correctoras asociadas a las desviaciones detectadas durante la auditoría.

Los objetivos generales del Auditor Técnico son los de facilitar que el Laboratorio llegue a conclusiones que le permitan corregir, prevenir y ser más eficiente en cuanto a la parte técnica de su Sistema de Calidad. Ha de provocar y promover la mejora continua para que el Laboratorio pueda lograr una mayor satisfacción del cliente.

Los compromisos del Auditor Técnico están asociados a aceptar solamente los trabajos que pueda llevar a cabo de forma competente (disponibilidad de tiempo, conocimientos e imparcialidad). También ha de conocer y cumplir el proceso de auditoría. Otro aspecto a tener en cuenta es su compromiso en cuanto a la confidencialidad e integridad.

En esta ponencia se presenta la experiencia de un Auditor Técnico en los procesos de acreditación de Laboratorios de medida de bajas actividades en España, de acuerdo con la norma ISO 17025, en los últimos 10 años.

Se incide en la visión general del Auditor Técnico en el proceso de acreditación y se hace un resumen de su experiencia en cuanto a la detección de puntos fuertes y áreas de mejora más habituales en los laboratorios auditados. Concretamente, además de los aspectos administrativos, se tratan los puntos favorables y desfavorables en la aplicación de los siguientes requisitos técnicos: personal, instalaciones, equipos, métodos de ensayo y validación de métodos, trazabilidad, aseguramiento de la calidad de los resultados y registros e informes de ensayo.

DESARROLLO

1-Visión general del Auditor Técnico a lo largo de sus años de experiencia

Características de los laboratorios acreditados españoles

Los laboratorios acreditados en España durante estos últimos 10 años presentan una serie de características comunes, de las que podríamos destacar:

-Se trata de laboratorios universitarios con un alto valor de cualificación específica en temas de medida de bajas actividades de radiactividad.

- Prestan sus servicios preferentemente al CSN y a otras instituciones públicas y también realizan actividades de investigación.
- Normalmente se han acreditado para un amplio alcance, tanto a nivel de ensayos como de matrices, para poder amortizar el elevado importe económico asociado al proceso de acreditación.
- El personal del Laboratorio es ajustado y por este motivo el personal técnico también actúa generalmente como responsable de calidad y coordina las acciones administrativas asociadas a la calidad.

Visión general del Auditor Técnico

Durante los primeros años de actuación del Auditor Técnico se puso de manifiesto la dificultad en el establecimiento y unificación de criterios de aceptación de la norma ISO 17025 y su cumplimiento. Era debido por una parte a la inexperiencia del Auditor Técnico en temas de acreditación y por otra a la inexperiencia de ENAC en el ámbito de la radiactividad.

Han habido problemas en establecer y consensuar criterios en los siguientes temas: definición del alcance, concepto del AMD, confidencialidad en los resultados, validación de métodos, aplicación de las incertidumbres, trazabilidad de los patrones de calibración, intervalo de intercomparaciones, etc.

No obstante, en los últimos años ha habido un proceso de consolidación de los criterios de cumplimiento de la calidad debido al contraste de opiniones entre los auditores, reuniones entre laboratorios y elaboración de documentos de calidad entre los laboratorios acreditados.

2-Puntos fuertes y áreas de mejora en la aplicación de los requisitos de la norma ISO 17025. Experiencia del Auditor Técnico en los procesos de acreditación.

En este apartado se hace un resumen de la experiencia del Auditor Técnico en cuanto a aspectos habituales detectados en la mayoría de laboratorios durante el proceso de acreditación. Se enumeran esquemáticamente tanto los aspectos favorables como desfavorables. Hay que hacer constar no obstante, que los aspectos desfavorables o áreas de mejora se han detectado generalmente en la primera auditoría y que evolucionan de forma favorable en las siguientes auditorías.

Concretamente, además de los aspectos administrativos, se tratan los puntos fuertes y áreas de mejora en la aplicación de los siguientes requisitos técnicos: personal, instalaciones, equipos, métodos de ensayo y validación de métodos, trazabilidad, aseguramiento de la calidad de los resultados y registros e informes de ensayo.

-Aspectos administrativos

Los aspectos administrativos aplican, tanto a la relación del laboratorio con los proveedores (revisión de las solicitudes, ofertas, reclamaciones y evaluación de la calidad de los proveedores), como con los clientes (contratos y evaluación de la satisfacción de los clientes). Así mismo también aplica a las acciones propias del Sistema de Calidad del Laboratorio (acciones preventivas y correctoras, registros, etc.

Áreas de mejora

- Dificultad en el vocabulario administrativo
- Retorno de la satisfacción del cliente
- Registro de las reclamaciones
- Listado de proveedores no completa
- Falta la evaluación de los proveedores
- Acciones correctoras: se sobrepasan las fechas de implantación sin un seguimiento por parte del Laboratorio

-Personal

Puntos fuertes

- Personal con cualificación, formación específica y experiencia.

Áreas de mejora

- Relaciones contractuales no estables
- Funciones y requisitos de cualificación no definidos
- Plan de formación y evidencias

-Instalaciones y condiciones ambientales

Puntos fuertes

- Las instalaciones son adecuadas para el tipo y volumen de ensayos.
- Control y registro correctos

Áreas de mejora

- Las instalaciones son utilizadas por usuarios de otros laboratorios
- Localizaciones dispersas
- Dificultad en el control ambiental

-Métodos de Ensayo

Puntos fuertes

- Métodos de reconocido prestigio
- Procedimientos escritos
- Experiencia en el método
- Ensayos “in situ” realizados correctamente
- Cálculo de los resultados (actividad, incertidumbre, AMD)

Áreas de mejora

- Procedimientos incompletos (no referenciados entre sí)
- En algunos casos no se sigue el procedimiento
- Falta de experiencia en algún ensayo o matriz indicado en el alcance de acreditación

-Validación de métodos

Puntos fuertes

- “Documento de validación de métodos” elaborado por el grupo de laboratorios

Áreas de mejora

- Validación incompleta
- No se considera en la validación la matriz mas compleja
- Dificultad en la obtención de matrices con actividad certificada
- Criterios de conformidad no establecidos

-Equipos

Puntos fuertes

- Zona específica para los equipos de medida de la radiactividad
- Acciones de calibración y control de calidad
- Identificación, adecuación, calibración y registros

Áreas de mejora

- Calibración incompleta (ejemplo para bajas energías gamma)
- Informes de calibración no completos, faltan criterios de aceptación
- Control de calidad: plan y criterios de aceptación
- Mantenimiento: no se registran algunas acciones y falta un plan de mantenimiento
- Equipos compartidos con otros laboratorios
- No se indica de forma clara los equipos fuera de uso

-Trazabilidad

Puntos fuertes

- Trazabilidad a patrones de reconocido prestigio

Áreas de mejora

- Estabilidad de patrones y trazadores
- Dificultad en la compra de patrones
- Descripción del proceso de preparación de los patrones
- Sistemática de la transferencia de los nuevos valores de eficiencia obtenidos a los programas de cálculo

-Manipulación de las muestras

Puntos fuertes

- Identificación inequívoca y registros adecuados
- Preservación
- Obtención de alícuotas adecuadas
- Manipulación en general
- Almacenamiento

Áreas de mejora

- Registro de datos de todo el proceso incompleto

-Aseguramiento de la calidad de los resultados de los ensayos

Puntos fuertes

- Se participa en intercomparaciones y en acciones de control de calidad
- Documento “Plan de intercomparaciones” elaborado por el grupo de laboratorios acreditados

Áreas de mejora

- Intercomparaciones: dificultad de programar cubriendo todo el alcance
- No se establecen acciones correctoras ni análisis de los resultados de las intercomparaciones
- Control de calidad interno: falta sistemática y criterios de aceptación

-Registros

Puntos fuertes

- Registros adecuados
- Inventario de equipos establecido

Áreas de mejora

- Validación de las hojas de cálculo y protección de las mismas frente a cambios indeseados o un mal uso
- Inventario del “software”

-Informes de ensayo

Puntos fuertes

- Valores de actividad, incertidumbre y AMD

Áreas de mejora

- No se identifican de forma clara las actividades y resultados no incluidos en el alcance de la acreditación (especialmente en informes que incluyen diferentes matrices y ensayos)
- No se informa al cliente del método de ensayo

CONCLUSIONES

-Los laboratorios españoles acreditados tienen una experiencia consolidada de varios años en medidas de bajos niveles de actividad y en los temas de calidad asociada a este tipo de ensayos.

-A lo largo de los últimos 10 años se ha producido una adaptación entre los laboratorios acreditados, los auditores y ENAC, de manera a consolidar los procesos de acreditación y los criterios de cumplimiento de la norma ISO 17025. Las reuniones del “Grupo de laboratorios acreditados”, junto con ENAC y el CSN, han contribuido al establecimiento de estos procesos y criterios de cumplimiento de la norma en los laboratorios.

-La experiencia del Auditor Técnico en los procesos de acreditación de los laboratorios españoles ha puesto de manifiesto aspectos comunes, tanto favorables como desfavorables, detectados en la mayoría de los laboratorios. Hay que hacer constar no obstante, que los aspectos desfavorables o áreas de mejora se han detectado generalmente en la primera auditoría y que evolucionan de forma favorable en las siguientes auditorías.

-La acreditación ha sido una herramienta para la mejora continua de la calidad de los laboratorios.

Sesión Plenaria 5

Aspectos técnicos

Moderadora: Begoña Quintana (Universidad de Salamanca)

- 5.1. Presentación del laboratorio de Saelices.
Luis Quindós (Universidad de Cantabria)
- 5.2. Extracción de torio en muestras sólidas.
Juan Carlos Lozano (Universidad de Salamanca)
- 5.3. Aplicación de ICP masas en la determinación de radionucleidos.
José Luis Más (CITIUS, Universidad de Sevilla)
- 5.4. Utilización de detectores de LaBr_3 para espectrometría gamma en tiempo real.
Ramon Casanovas (Universitat Rovira i Virgili)

EL LABORATORIO DE RADIACION NATURAL: Un proyecto futuro

L.S.Quindos Poncela, C.Sainz Fernandez, J.L. Gutierrez Villanueva,

I. Fuente Merino

Grupo Radon

Facultad de Medicina. Universidad de Cantabria

c/Cardenal Herrera Oria s/n 39011 Santander, Cantabria

Contacto: quindosl@unican.es

Introducción

La radiactividad natural es el principal componente de la dosis anual efectiva recibida por el público. El principal componente de la dosis es el gas radón que contribuye en promedio en un 50% del conjunto total de la dosis. La Directiva Europea 96/29/EURATOM establece la necesidad de controlar las exposiciones ocupacionales. Existen varios laboratorios en Europa cuyas actividades se centran en la medida de la radiactividad natural. En lo concerniente al gas radón, la legislación en los distintos países difiere desde la recomendación de la medida del gas, caso de España e Italia por ejemplo, a la obligatoriedad en los casos de los países nórdicos, la República de Irlanda o la República Checa por citar algunos ejemplos. A nivel legislativo en la Unión Europea tan sólo existen meras recomendaciones sobre los niveles de referencia de radón en aire y radón en agua potable.

Otro componente importante de la radiación natural es la radiación gamma externa. En este caso no existe un nivel de referencia en la legislación y sin embargo la medida de este parámetro es esencial a la hora de llevar a cabo una determinación de la dosis efectiva con precisión y exactitud.

De este modo observamos la existencia de dos componentes de la radiación natural, el gas radón y la radiación gamma externa en cuya determinación por los distintos laboratorios es necesario asegurar una precisión y exactitud que indican que dichas medidas se llevan a cabo con la debida calidad. La manera más extendida de garantizar la calidad de las medidas es mediante ejercicios de intercomparación realizados por laboratorios reconocidos internacionalmente como de referencia. Es de interés destacar en este punto las intercomparaciones llevadas a cabo anualmente por la la BfS (Bundesamt für Strahlenschutz) en Alemania y la HPA (Health Protection Agency) en el Reino Unido, ambas dedicadas a la medida de gas radón. En el caso de la espectrometría gamma, la

Agencia Internacional de la Energía Atómica (IAEA en sus siglas en inglés) realiza frecuentes ejercicios de intercomparación.

Los ejercicios de intercomparación constituyen una herramienta fundamental para la medida de la radiactividad por los distintos laboratorios y son muy útiles a la hora de detectar problemas potenciales y poder realizar rectificaciones en los procesos de medida al igual que calibrar los distintos equipos. En el caso del gas radón, el escenario más común en un ejercicio de intercomparación consiste en la exposición de diferentes instrumentos de medida a una atmósfera cuya concentración en gas radón es conocida bajo unas condiciones de temperatura, presión y humedad perfectamente conocidas y en muchas ocasiones constantes durante todo el ejercicio de intercomparación. No obstante, este no es la situación que solemos encontrar cuando deseamos medir la concentración de gas radón en un edificio (vivienda o centro de trabajo). De este modo, es necesario añadir a las intercomparaciones instalaciones donde sea posible determinar, no solo la concentración de gas radón, sino también otros parámetros como radiación gamma externa en condiciones similares a las encontradas en el caso de una medida en una situación real.

El Grupo Radón de la Universidad de Cantabria dispone ha acondicionado un edificio en las instalaciones de la antigua mina de uranio propiedad de ENUSA en la localidad de Saelices el Chico (Salamanca). Este edificio acogió el primer ejercicio de intercomparación en condiciones de campo durante el mes de mayo de 2011 (IFC11). En torno a 100 participantes pertenecientes a 41 laboratorios procedentes de 16 países (Austria, República de Bielorrusia, Bélgica, República Checa, Francia, Alemania, Hungría, Italia, Noruega, Polonia, Portugal, Rumanía, Eslovenia, Suecia, Reino Unido y España) participaron en el ejercicio (en la Tabla 1 se recogen los laboratorios participantes).

Tabla 1: Lista de participantes en el ejercicio de intercomparación organizado en el laboratorio de radiación natural de Saelices el Chico

INSTITUCIÓN	PAÍS
ARPA	ITALY
ARPACAL	ITALY
AUSTRIAN AGENCY FOR HEALTH AND FOOD SAFETY	AUSTRIA
BENC BUREAU D ETUDES NUCLEAIRES, CORSE	FRANCE
BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ	GERMANY
CIEMAT	SPAIN
CSN	SPAIN
DIPARTIMENTO DI SCIENZE AMBIENTALI – SECONDA UNIVERSITÀ DI NAPOLI	ITALY
ENUSA INDUSTRIAS AVANZADAS S.A.	SPAIN
FEDERAL AGENCY FOR NUCLEAR CONTROL	BELGIUM
GAMMADATA INSTRUMENTS	SWEDEN
GAMMADATA MÄTTEKNIK AB	SWEDEN
GEOCISA	SPAIN

GRUPO DE FÍSICA DE LAS RADIACIONES. DEPARTAMENTO DE FÍSICA. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BARCELONA	SPAIN
HPA	UK
IFIN-HH BUCHAREST	ROMANIA
INDEPENDIA CONTROL AB	SWEDEN
INSTITUTE OF NUCLEAR PHYSICS PAN, LABORATORY OF RADIOMETRIC EXPERTISE (http://radon.ifj.edu.pl)	POLAND
INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SAFETY	SLOVENIA
INSTITUTO DE SALUD CARLOS III	SPAIN
INSTITUTO TECNOLÓGICO E NUCLEAR, I.P.	PORTUGAL
JOŽEF STEFAN INSTITUTE, DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL SCIENCES, RADON CENTER	SLOVENIA
LABORATORY OF NATURAL RADIOACTIVITY, UNIVERSITY OF COIMBRA	PORTUGAL
LAMSE SL	SPAIN
LI2GA	SPAIN
MEDIDAS AMBIENTALES	SPAIN
MI.AM SRL	ITALY
NRPA (NORWEGIAN RADIATION PROTECTION AUTHORITY)	NORWAY
RADON V.O.S.	CZECH REPUBLIC
RADOSYS LTD	HUNGARY
REPUBLIC CENTER OF RADIATION MEDICINE AND HUMAN ECOLOGY, RADIATION DEFENCE LABORATORY	BELARUS
SARAD	GERMANY
UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA. BADAJOZ	SPAIN
UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIAS	SPAIN
UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA	SPAIN
UNIVERSITÀ EUROPEA DI ROMA	ITALY
UNIVERSITÀ FEDERICO II	ITALY
UNIVERSITY BABES-BOLYAI/ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITY AND NUCLEAR DATING	ROMANIA
UNIVERSITY OF CANTABRIA (www.elradon.com)	SPAIN
UNIVERSITY OF EXTREMADURA. CACERES	SPAIN
UNIVERSITY OF PANNONIA	HUNGARY

El ejercicio de intercomparación fue organizado por el Grupo Radón de la Universidad de Cantabria dirigido por el Profesor Luis S. Quindos Poncela y en colaboración con ENUSA y el CSN. El objetivo principal fue la medida de gas radón en diferentes situaciones y la determinación de la radiación gamma externa entres emplazamientos distintos. La gran acogida que la difusión del ejercicio tuvo en diversos foros internacionales (congresos científicos y reuniones a nivel europeo) permitió enriquecer los resultados obtenidos mediante las aportaciones de los participantes en los distintos ejercicios llevados a cabo que se resumen en los siguientes:

- Medida de la tasa de radiación gamma externa
- Determinación de gas radón en interiores mediante el empleo de detectores activos y pasivos
- Medida de gas radón en agua

- Exhalación de radón en materiales de construcción
- Exhalación de radón en suelo
- Medida de gas radón en el suelo

La Figura 1 muestra un mapa con la localización de los laboratorios participantes y en la tabla 2 se recoge el número de participantes en cada ejercicio.

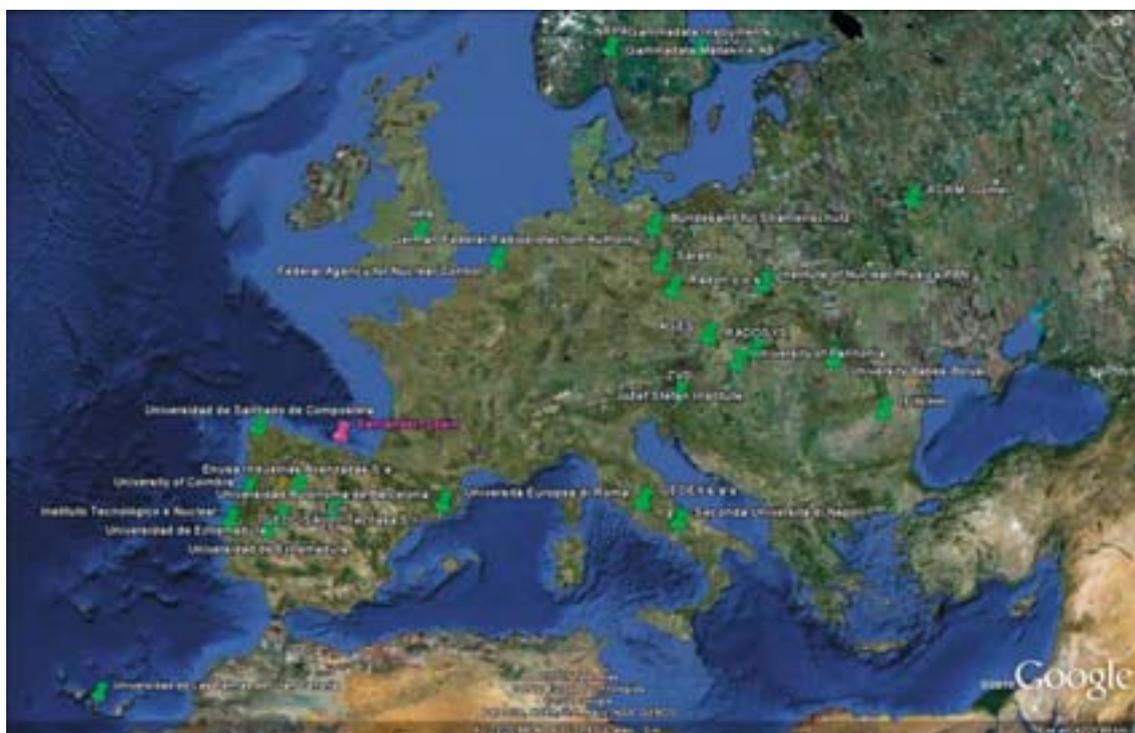


Figura 1: Instituciones participantes en el ejercicio de intercomparación IFC11

Tabla 2 Ejercicios y número de participantes

Actividad	Número de participantes
Radón en interiores (detectores pasivos)	25
Radón en suelo	18
Radón en interiores (detectores activos)	17
Radón en agua	13
Tasa de radiación gamma externa	13
Exhalación de radón en materiales de construcción	4

Las actividades efectuadas en la intercomparación no solo consistieron los ejercicios prácticos reflejados en la Tabla 1, sino que se completaron con charlas sobre cada ejercicio llevadas a cabo por expertos reconocidos internacionalmente. Cada participante tomó parte en los ejercicios seleccionados utilizando la instrumentación de uso diario en sus actividades. Cabe destacar la presencia de laboratorios encargados de llevar a cabo

acreditaciones y calibraciones a nivel internacional como son la BfS (Bundesamt für Strahlenschutz) en Alemania y la HPA (Health Protection Agency) en Reino Unido y el español CIEMAT.

Descripción del laboratorio

El laboratorio de radiación natural (véase la Figura 2) se encuentra ubicado en uno de los edificios empleado por la empresa ENUSA para realizar el tratamiento del mineral una vez extraído. Se trata de un lugar en el que los niveles de gas radón se encuentran sometidos a las variaciones naturales de los parámetros meteorológicos como humedad, temperatura y presión atmosférica, que permiten de este modo simular las condiciones reales de un edificio donde se pretenden estudiar los niveles de este gas.



Figura 2: Vista general del Laboratorio de Radiación Natural ubicado en las instalaciones de la empresa ENUSA en Saelices el Chico

El edificio tiene 2 plantas localizándose en la planta inferior cuatro habitaciones de las cuales dos se emplean como cámaras de radón habiéndose instalado en una de ellas un sistema de ventilación artificial como puede verse en la Figura 2. El sistema de ventilación instalada en una de las cámaras permite actuar sobre las concentraciones de radón.



Figura 3: Detalle de las dos habitaciones empleadas como cámaras de radón con sistema artificial de ventilación instalado en una de ellas

Cada una de las habitaciones que se muestran en la Figura 2, permite la instalación tanto de detectores pasivos como activos. En la planta inferior, se dispone del mismo modo de una sala en la que se pueden ubicar unos 30 puestos de trabajo que fueron utilizados por los participantes durante el ejercicio de intercomparación. Finalmente la cuarta habitación se dedica al ejercicio de medida de gas radón en agua. Se dispone de un barril en el que se encuentra disuelta en el agua una concentración conocida de gas radón y cada participante pudo tomar las muestras necesarias para determinar el contenido en radón en el agua aplicando su método habitual de trabajo. La Figura 4 muestra un detalle de esta habitación.



Figura 4 Detalle del dispositivo empleado para el ejercicio de medida de gas radón en agua

La planta superior del edificio consta de una sala de conferencias y otro espacio donde es posible llevar a cabo medidas de exposiciones de radón a niveles muy reducidos, entre 100 y 200 Bq m⁻³ que resultan de gran interés a la hora de analizar la respuesta de los detectores a bajas exposiciones. Del mismo modo la sala dispone de un sistema de ventilación artificial que permite modificar los niveles naturales de radón tal y como se puede observar en la Figura 5.



Figura 5: Sala situada en la planta superior del LNR destinada a la medida de bajas concentraciones de radón

En cuanto a la parte del laboratorio dedicada a la medida de radiación gamma externa, ésta se lleva a cabo en los exteriores del edificio. Se dispone de tres zonas donde se han medido diferentes niveles del parámetro kerma en aire obteniéndose los valores de 110, 173 y 1800 nGy h⁻¹. La zona de menor nivel se localiza en el exterior del edificio del LNR y ha sido específicamente diseñada para habilitar diversos puntos de medida de manera que el valor medio obtenido de todos ellos sea 110 nGy h⁻¹. La Figura 6 muestra una vista de este punto de medida de radiación gamma externa.



Figura 6: Lugar para la medida del parámetro kerma en aire con un valor medio de 110 nGy h⁻¹

Descripción de los ejercicios y resultados más relevantes

Cada participante fue identificado con un código único alfanumérico a fin de garantizar la confidencialidad de los resultados. Los diferentes ejercicios aparecen descritos en la Tabla 1 cuya descripción se ofrece a continuación:

- Radón en interiores (detectores activos y pasivos)

Los participantes remitieron los resultados en términos de exposición de radón. Algunos grupos emplearon detectores de carbón activo o electrets por lo que sus resultados fueron en términos de concentración. Sin embargo, el estudio se llevó a cabo solo en aquellos grupos cuyos detectores ofrecieron resultados para los tres tipos diferentes de exposición llevados a cabo. Se realizaron tres exposiciones cuyos valores medios fueron 3521, 693 y 104 kBq h m⁻³ respectivamente. Cada participante empleó 15 detectores por cada exposición siendo 24, 22 y 17 el número de grupos que tomaron parte en cada una de las exposiciones. Se emplearon diferentes tipos de detectores: CR39, LR-115, Makrofol y los ya mencionados electrets y detectores de carbón activo. Las tres exposiciones ofrecieron una distribución normal de los resultados cuya desviación estándar respecto al valor medio fue inferior al 20 % en cada caso. La Figura 7 ofrece los resultados obtenidos por los diferentes laboratorios en cada una de las tres exposiciones.

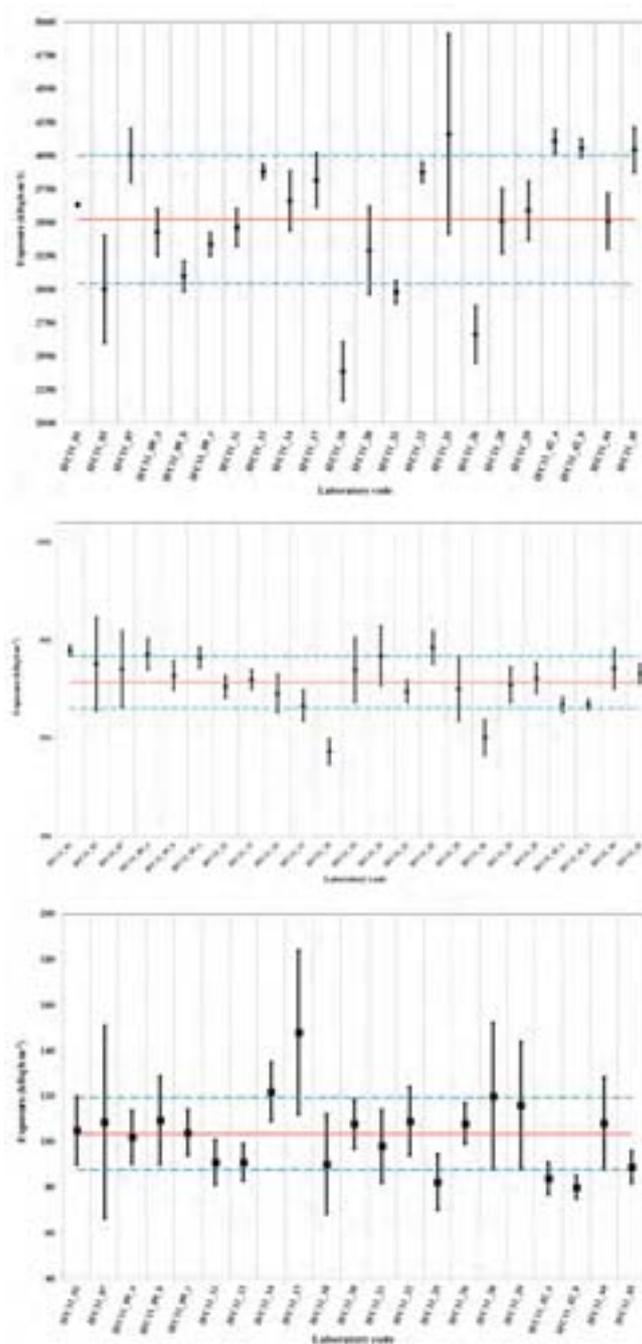


Figure 7: Resultados del ejercicio de intercomparación de detectores pasivos para la medida de exposición de radón. En cada gráfico, la línea roja indica el valor medio y las líneas punteadas en azul una desviación estándar respecto al valor medio

El ejercicio de medida de radón mediante el uso de detectores activos se realizó en las dos habitaciones ubicadas en la planta baja del edificio. Participaron un total de 17 laboratorios empleando instrumentos como Alphaguard, Sarad, RADIM y RAD7 que constituyen los más utilizados para este tipo de medidas. Las medidas se llevaron a cabo exclusivamente durante la semana de la intercomparación. La gran variedad de equipos empleados permitió comparar los mismos y observar su comportamiento. En la Figura 8 se puede ver en una gráfica el resultado de las medidas de los participantes. Podemos

observar claramente que hay tres máximos de concentraciones de radón y que la evolución temporal de los equipos es la misma aunque a nivel local existen diferencias en los valores proporcionados por cada equipo.

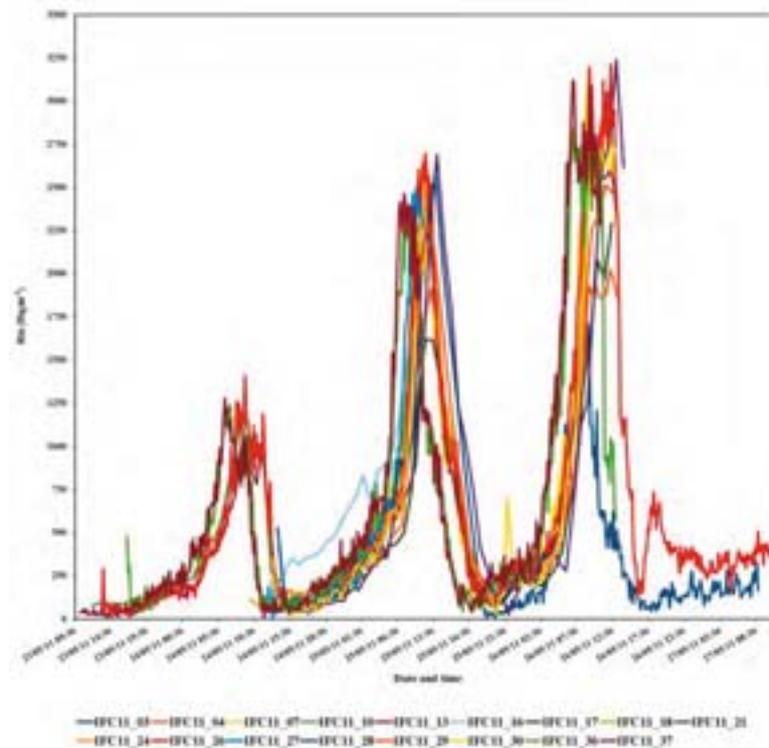


Figura 8: Resultados de las medidas de radón en interiores empleando detectores activos

- Radón en suelo

La medida del contenido de gas radón en el suelo se llevó a cabo en un lugar localizado a la entrada de la mina. Un total de 15 laboratorios participaron en el ejercicio y cada participante tuvo que enviar los resultados en un formato donde, además de los valores numéricos, se incluyó información referente al método de medida, profundidad de la toma de la muestra de gas, volumen de gas analizado y otra información más específica referente al propio instrumento con el que se realiza la medida. Todos estos parámetros permitieron llevar a cabo un análisis exhaustivo del comportamiento global de todos los participantes. La zona donde se realizó el ejercicio fue previamente caracterizada por la empresa Radon v.o.s. de la República Checa que tiene una amplísima experiencia en la medida de la concentración de gas radón en suelo. Se analizaron un total de 12 puntos en un área de unos 150 m² obteniéndose valores bastante dispersos en cada punto. No obstante, es posible analizar el potencial de radón en suelo en toda la superficie analizada obtenido por cada participante y observar que este parámetro si que presenta una gran homogeneidad tal y como podemos observar en la Figura 9.

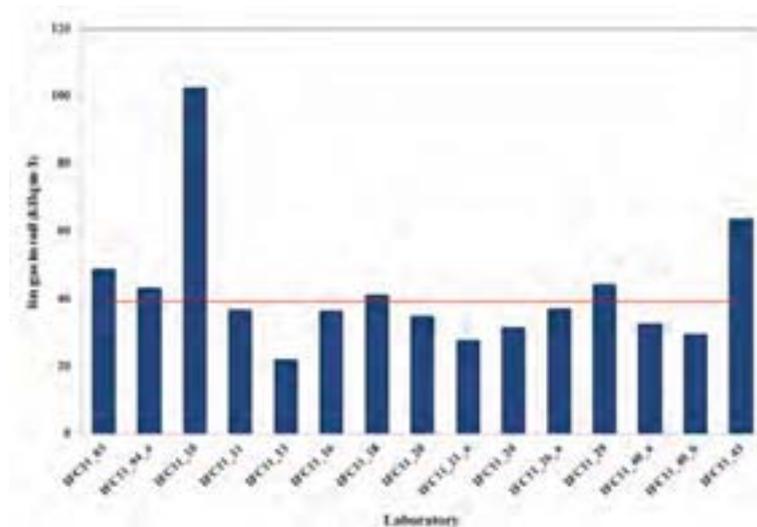


Figura 9: Potencial de radón en suelo para cada participante. La línea roja indica el valor medio obtenido por todos los participantes

- Radón en agua

Para este ejercicio se empleó una sola concentración de radón obtenida mediante disolución del gas con una concentración conocida en un volumen de 100 l de agua. El gas radón se generó por decaimiento radiactivo de un material con alto contenido de uranio y se disolvió empleando una bomba de flujo de aire en el contenedor de 100 l de agua. De esta manera cada participante pudo tomar muestras de agua para poder utilizar su propio método de medida de radón en agua. Los sistemas de medida utilizados fueron diversos como centelleo líquido, celdas de Lucas, espectrometría gamma y equipos que permiten la medida de radón en agua de forma continua. Participaron un total de 13 laboratorios y a todos ellos se les solicitó que sus resultados fueran expresados en la misma unidad, $Bq\ l^{-1}$. Algunos grupos emplearon más de una técnica o detector por lo que aparecen representados con un subíndice al lado de su código para diferenciar los diferentes resultados. La Figura 10 ofrece los resultados que se obtuvieron en este ejercicio.

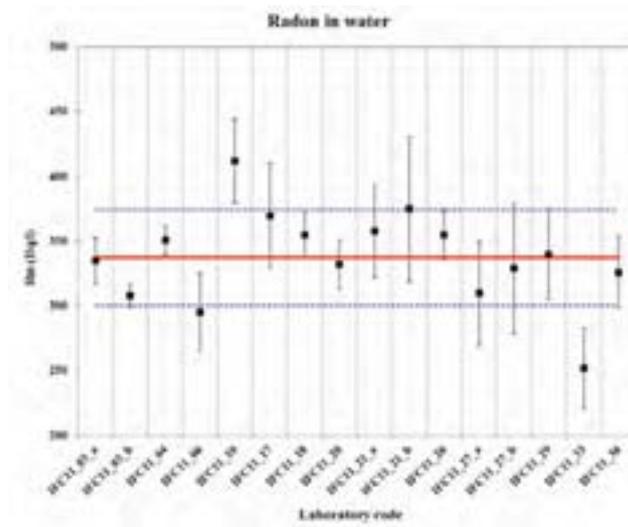


Figura 10: Resultados del ejercicio de determinación del contenido de gas radón en el agua. La línea roja representa el valor medio de los resultados obtenidos y las líneas de color azul punteadas una desviación estándar respecto al valor medio

La mayoría de los participantes obtuvo resultados dentro de la desviación estándar respecto al valor medio. Los laboratorios que quedan fuera de estos límites emplearon métodos de medida en continuo y uno de ellos centelleo líquido. Del mismo modo, aquellos laboratorios que están en el límite de una desviación estándar emplearon también centelleo líquido excepto uno de ellos que utilizó espectrometría gamma.

- Tasa de radiación gamma externa

Se seleccionaron las áreas descritas anteriormente para la realización de este ejercicio con los niveles ya mencionados de 110, 173 y 1800 nGy h⁻¹. 11 laboratorios participaron ofreciendo resultados en términos del valor medio obtenido en diferentes puntos en cada una de las zonas de medida. Se tomaron del igual modo valores de las condiciones meteorológicas en el momento de la medida prestando especial atención al valor de temperatura. Esto permitió constatar el efecto que las altas temperaturas tienen en la determinación de la tasa de radiación gamma externa evaluada mediante el parámetro kerma en aire. Así se pudo comprobar que algunos de los equipos empleados eran especialmente sensibles a este parámetro al dar resultados anormalmente dispersos respecto tanto al valor medio del resto de participantes como al valor de referencia establecida en una caracterización del terreno llevada a cabo antes de la intercomparación. Se trata de equipos que no son apropiados para realizar medidas de tasa de dosis gamma en ambientes exteriores. La Figura 11 muestra los resultados obtenidos en cada una de las tres zonas de medida.

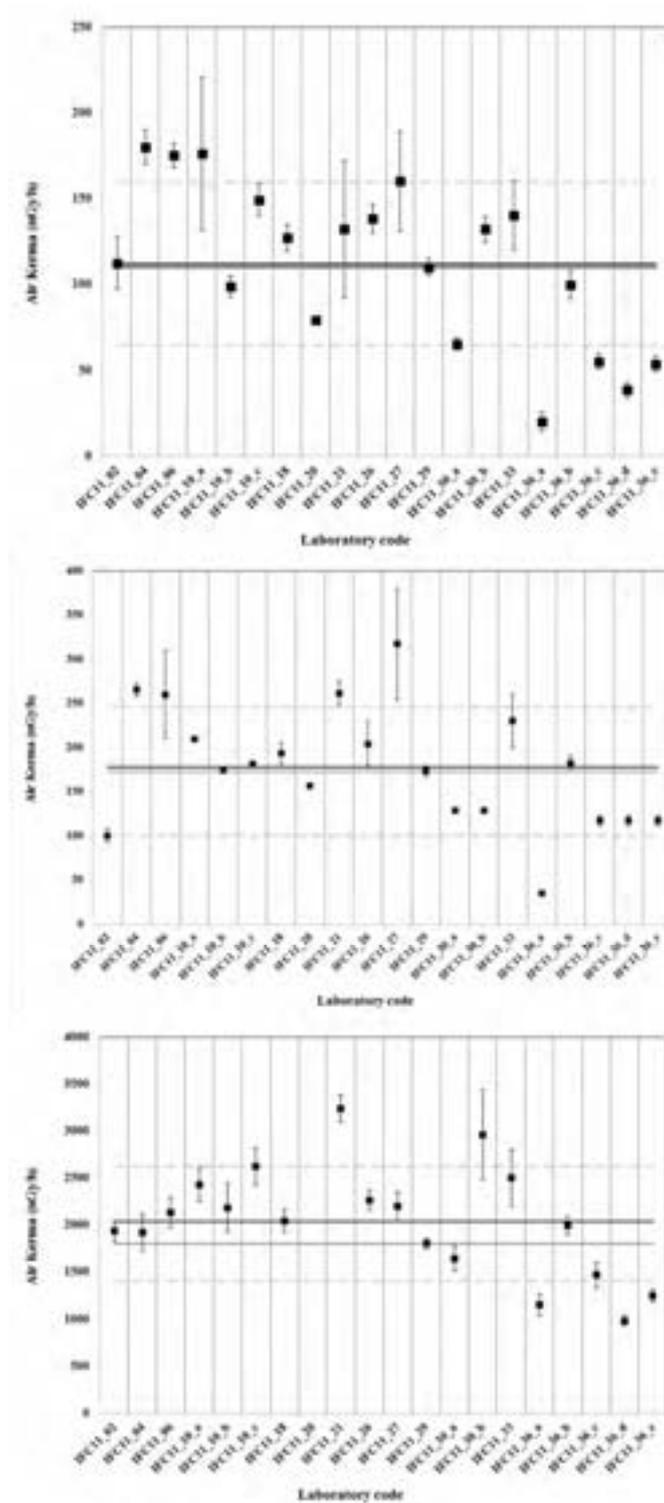


Figura 11: Resultados obtenidos en el ejercicio de evaluación de la tasa de dosis debida a la radiación gamma externa

Conclusiones

Los ejercicios llevados a cabo en la intercomparación organizada por el Grupo Radón de la Universidad de Cantabria en el laboratorio de radiación natural de Saelices el Chico han puesto de manifiesto la necesidad de contar con instalaciones en las que se puedan

simular las condiciones normales de variación de presión temperatura y humedad que se experimentan en un edificio de manera natural y evaluar los contenidos de radiactividad natural, en especial la concentración de gas radón y la tasa de radiación gamma externa debida a la presencia de radionúcleos de origen natural. Una instalación que se ha revelado como esencial es la que se ha constituido en los terrenos de la antigua mina de uranio propiedad de ENUSA y ubicada en Saelices el Chico. La participación de casi 100 personas de más de 40 laboratorios y 16 países europeos diferentes muestran el interés que despierta la radiación natural en el ámbito europeo. Los resultados obtenidos están en proceso de análisis y consecuente publicación en revistas internacionales para su difusión en la comunidad científica internacional.

El laboratorio de radiación natural de Saelices el Chico se revela como una instalación a disposición de los investigadores de la radiactividad natural para poder verificar el comportamiento de los equipos de medida de gas radón cuya determinación va a resultar en los próximos años de obligado cumplimiento a la vista de las recientes normativas aprobadas a nivel europeo.

Agradecimientos

El Grupo Radón de la Universidad de Cantabria desea expresar su agradecimiento a la empresa nacional del uranio, ENUSA, por el interés mostrado durante un gran periodo de tiempo en las actividades del grupo relacionadas con la radiación natural. Del mismo modo el apoyo del CSN ha sido esencial y ha contribuido al correcto desarrollo del ejercicio de intercomparación mostrado en este artículo. Finalmente deseamos expresar nuestro sincero agradecimiento a los participantes en dicho ejercicio y al entusiasmo mostrado por los mismos que ha contribuido a un desarrollo satisfactorio de la intercomparación.

Extracción de torio en muestras sólidas

Juan Carlos Lozano⁽¹⁾

⁽¹⁾Universidad de Salamanca

Con frecuencia, la determinación de isótopos de torio en muestras sólidas presenta ciertas dificultades. Ocasionalmente, es posible percibir que en el análisis de isótopos de torio en este tipo de muestras, tanto inorgánicas como orgánicas, la operatividad de los procedimientos químicos utilizados se ve reducida; también que los resultados obtenidos con esos procedimientos se alejan de los valores esperados. Estas observaciones se hacen patentes muy especialmente cuando participamos en ejercicios de comparación interlaboratorios o utilizamos nuevos materiales de referencia para la validación de nuestros procedimientos.

La búsqueda de las razones que conducen a estos resultados en el caso de muestras sólidas presenta evidencias de que en muchas ocasiones gran parte de los problemas observados radican en el tratamiento inicial de la muestra para obtener una disolución equilibrada de los isótopos de torio.

La intención de la ponencia es generar el debate sobre esta problemática, porque implica tareas comunes con otras determinaciones que requieren la destrucción y el tratamiento químico de las muestras.

I. Introducción

El reconocimiento de la utilidad de los elementos de las series radiactivas naturales en campos de la ciencia como son la geología y la biología motiva ahora más que nunca un interés renovado por los radionucleidos naturales. Un impulso importante para contar con más laboratorios con capacidad para su determinación es la aparición de nueva normativa que fija los niveles máximos de los radionucleidos naturales en distintos ámbitos (Reglamento sobre Protección contra las Radiaciones Ionizantes, RPSRI, derivado de la Directiva Europea EURATOM96/29 (1996) [1]), incluyéndose los establecidos sobre el uso de recursos naturales por parte de industrias que no pertenecen al ciclo nuclear (industrias NORM, Título VII del RPSRI modificado [1]). Los isótopos de torio son algunos de estos radionucleidos.

Decidida la implementación de los procedimientos para su determinación, éstos deben cumplir las exigencias que impone el laboratorio hasta su validación. En el siguiente apartado se revisan técnicas y procedimientos que capacitan para la determinación isotópica de torio, eso sí, de manera muy sucinta. Se trata de ir desde un marco muy general a centrar el problema de la determinación de isótopos de torio, haciendo especial hincapié en el caso de las muestras sólidas.

Con objeto de valorar la dificultad que supone la determinación de isótopos de torio en muestras naturales no marcadas, el autor realiza un análisis de las

conclusiones de varios ejercicios de intercomparación; también de las observaciones plasmadas por los autores de otros tantos artículos en los que se emplean materiales de referencia para la validación de sus propuestas procedimentales. De ahí surgen indicios que indican la raíz del problema. En el caso de las muestras sólidas, las evidencias apuntan muy a menudo a la fase de tratamiento químico inicial cuyo fin es conseguir una disolución equilibrada isotópicamente del torio de la muestra.

La ponencia trata de abrir una línea de discusión sobre la forma de abordar el análisis isotópico de torio en muestras sólidas, no tanto sobre el aspecto técnico de, por ejemplo, escoger un método concreto de ataque, sino que ampliando el punto de vista nos cuestionemos cómo actuar con este tipo de muestras cuando los objetivos de la determinación requieren su destrucción parcial o total.

II. Recursos analíticos

Sean cuales sean los objetivos que persigue un laboratorio para incorporar una nueva determinación en su cartera de actividades, el planteamiento a la hora de escoger los procedimientos más convenientes debe considerar varios factores. Algunos estarán relacionados con los niveles de concentración de actividad o de concentración en masa que se desean alcanzar en las determinaciones. Otros se fundamentarán en los límites de calidad establecidos por normativa o por el propio laboratorio. Sin embargo, antes de llegar ahí, lo usual es fijarse inicialmente en las restricciones que imponen, por una parte, los tipos de muestra a procesar, y por otra parte, las técnicas disponibles para la medida.

Con las muestras hay que tener en cuenta cómo cada categoría significa una complejidad inherente basada en la composición y en la estructura de los tipos de muestra que engloba, y también en cómo el analito (torio) está integrado en la muestra (abundancia y distribución). La clasificación en diferentes categorías depende mucho del criterio, pero por lo general tendemos a escoger el estado físico prevalente y algunas características “gruesas” de su composición química. Dado un procedimiento, esas propiedades tienen consecuencias sobre los resultados, ya que desde el tratamiento se pueden introducir sustancias químicas incompatibles con unas muestras y no con otras, que a la postre actúen como interferencias en el proceso químico o en el de la medida (efectos de matriz).

Las técnicas de medida también acotan el procedimiento a escoger. Solo serán útiles aquellas con la sensibilidad adecuada a las exigencias del laboratorio y los niveles de analito que contengan las muestras que queremos analizar.

Dado que la mayoría de los isótopos de torio son emisores alfa, entre las técnicas radiométricas destaca la espectrometría alfa (AS) asistida por detectores de semiconductor de silicio (mayoritariamente detectores ión implantados –PIPS–) por sus excelentes niveles de resolución y sus bajos fondos. Entre las no radiométricas, actualmente destacan las que combinan la espectrometría de masas con algún procedimiento de introducción y selección de analito en el sistema de

medida. Quizás la que más auge ha tenido a lo largo de las dos últimas décadas ha sido la derivada del plasma inductivamente acoplado (ICP-MS) en sus distintas configuraciones [2]. La razón es que en su configuración más sencilla ya ofrece prestaciones muy adecuadas, capacidad de análisis multielemento y además es de coste abordable si pensamos en términos colaborativos. Comparada con la AS-PIPS, aún asignándole límites inferiores de detección e incertidumbres equiparables, su mayor ventaja radica en el tiempo necesario para la medida: minutos frente a días en AS [3,4].

Consideradas AS-PIPS e ICP-MS como las técnicas más apropiadas, aunque no las únicas, para la determinación isotópica de torio, en ambos casos necesitamos someter la muestra a un tratamiento químico previo a la medida para eliminar interferencias. Como norma general, todavía es necesario disolver el analito porque todo el proceso de separación y purificación se realiza en disolución, convencionalmente disolución acuosa.

Conseguida la disolución, ésta es sometida a una serie de etapas químicas de preconcentración, separación y purificación. Los requerimientos están definidos en conjunto por las restricciones que impone cada equipo a la presencia de ciertas sustancias. Aunque la secuencia se describe como un encadenamiento de etapas, el número de procesos físicos y/o químicos necesarios es muy variable. Para ello se combinan procesos de adsorción, precipitación y coprecipitación, extracción líquido-líquido, cromatografía de intercambio iónico y cromatografía de extracción. En la bibliografía se pueden encontrar numerosos procedimientos que implican varias de esas etapas, muchos de ellos suficientemente bien contrastados.

Antes es necesario recuperar el analito de la muestra sólida, lo que implica acceder al interior de su estructura para liberar el elemento que nos interesa, pero al romper la estructura de la muestra para llegar a los átomos del elemento también se liberan otros. Si es posible, buscamos además que el elemento quede en una forma química susceptible de mantenerse fácilmente en disolución. Según la naturaleza de la muestra y las propiedades del analito el proceso puede ser mucho o poco exigente. A veces solo se requiere una disolución parcial de la muestra, pero en ocasiones es necesaria su destrucción completa para recuperar todos los átomos del elemento.

Uno de los métodos clásicos de destrucción total es la fusión, con el cual tratamos de conseguir una disolución vítrea en la que el soluto es la propia muestra y con ella todos sus componentes, y el disolvente es el fundente, sometido a temperaturas algo superiores a su temperatura de fusión. Una vez enfriada la mezcla, la perla sólida debe ser fácilmente soluble en una disolución acuosa normalmente de un ácido mineral [5,6].

Más versátiles probablemente son los procesos de ataque de la muestra con ácidos y/o complejantes. El grado de completitud de la disolución de la muestra es el objetivo que determina los reactivos adecuados y las condiciones en las que se deben realizar los ataques [5].

Con la lixiviación se busca la extracción específica del analito, aunque por lo general es un proceso selectivo en el que no se disuelve la muestra. Para ello, además de ácidos minerales se emplean también quelatantes más o menos específicos. Entonces, el proceso se suele realizar en modo secuencial para evitar las incompatibilidades de unas sustancias y otras.

Con los mismos reactivos se puede abordar la destrucción completa de la muestra para hacer disponible la totalidad del elemento de interés. Lo más común es utilizar mezclas de ácidos aprovechando la sinergia de la potencia química de cada uno, y realizar el proceso a alta temperatura para lograr más eficacia. El ataque en vaso abierto tiene limitada la temperatura por el punto azeotrópico de los ácidos. El proceso se alarga mucho y se consume mucha cantidad de reactivo, además de obtener fracciones prácticamente insolubles. El proceso en vaso cerrado es una alternativa que con los mismos reactivos normalmente es mucho más eficaz. Ahora la temperatura alcanzada es más alta, aprovechando que la presión aumenta en el reactor con los gases producidos y se desplaza favorablemente el punto de azeotropía. Una ventaja adicional es que no hay pérdidas de volátiles, se ahorra gran cantidad de reactivos, y los tiempos necesarios para el ataque son mucho menores. Los inconvenientes se asocian a problemas de seguridad por sobrepresión, controlada mediante sondas y limitando las condiciones de trabajo. Las bombas de reacción con calentamiento infrarrojo en hornos convencionales y el uso de microondas son las opciones manejadas [6].

III. Evidencias de la problemática con torio

En la sección anterior se ha descrito el marco general de trabajo. Ahora se trata de valorar cuándo y porqué el torio y su determinación isotópica plantea dificultades en el análisis de muestras sólidas.

Una revisión de varios informes de ejercicios de intercomparación [7] y de otros trabajos donde se usan materiales de referencia (AIEA, IRMM, IRSN, NIST, IRC, USGS, WHO, CSN-CIEMAT), relativos todos a la determinación de ^{232}Th o isótopos de torio, han permitido extraer unas cuantas conclusiones generales. Se observa que el número de laboratorios que remiten resultados de isótopos de torio frente al conjunto de determinaciones propuestas en el ejercicio es normalmente pequeño. La participación de laboratorios con resultados de determinación de isótopos de torio remitidos es mayor cuando la muestra es líquida-acuosa. La dispersión de resultados frente a los valores de referencia o los valores informados en el ejercicio es normalmente elevada, algo más con muestras sólidas que con muestras acuosas, y más elevada con suelos y sedimentos que con muestras biológicas (apreciación del autor). En cuanto a los resultados con ^{230}Th y ^{232}Th se observa mayor dispersión con ^{230}Th que con ^{232}Th , asociadas a determinaciones mediante AS y GS, respectivamente, pero similares si ambos se han determinado mediante AS. También se ve que en ocasiones el valor medio informado en el ejercicio se aleja del valor de referencia. El sesgo es menor con muestras de referencia marcadas o reforzadas que con materiales de referencia naturales.

Ahondando en alguna de las observaciones anteriores, cuando se realiza el análisis radioquímico, normalmente mediante AS-PIPS, y se emplean procedimientos bien contrastados que proporcionan resultados muy aceptables con muestras acuosas, los mismos métodos adaptados a disoluciones obtenidas de muestras sólidas producen a veces sesgos importantes respecto al resultado esperado. Parece que los resultados obtenidos están muy influenciados por el tipo de muestra, esto es, sugiere efectos de matriz muy importantes que se ponen de manifiesto desde el primer momento en el tratamiento radioquímico de torio.

De alguna manera, esta conclusión de carácter general se ve reforzada por la experiencia del autor, permitiéndose aquí la licencia de definir al torio como un elemento “difícil” para la radioquímica, especialmente en muestras sólidas.

Hay razones que explican la “sensibilidad” especial del torio. El elemento presenta solo (casi) el estado de oxidación IV, siendo el actínido de mayor radio iónico en ese estado. Su relación carga/radio efectiva le permite aparecer como catión libre Th^{4+} , pero es muy ácido debido a su gran carga y por eso forma complejos muy estables, ligándose mediante enlaces iónicos y covalentes.

El sistema más importante de interacción es el agua, donde el torio forma numerosas especies hidrolizadas monoméricas, poliméricas, incluso coloidales, con tamaños desde 1 nm a 100 nm, que no siempre se perciben a simple vista. Así mismo, forma bastantes complejos mono y polidentados con grado variable de estabilidad, y con algunos de estos ligandos forma compuestos muy insolubles si se alcanzan los productos de solubilidad, típicamente muy bajos. A este respecto, hay que considerar la baja actividad específica del ^{232}Th , de manera que con muestras poco activas el elemento puede aparecer en cantidades en masa importantes. Se hidroliza con mucha facilidad ($\text{pH} > 1-2$), y forma rápidamente hidróxidos insolubles que por envejecimiento o calentamiento evolucionan a óxidos muy estables (refractarios) y difíciles de tratar, o es fácilmente adsorbido sobre superficies de partículas suspendidas, o en las paredes de los recipientes. Por lo tanto, el torio es un elemento especialmente sensible a los posibles efectos de matriz y a las condiciones químicas que impone el procedimiento elegido.

IV. Discusión

Una visión personal de las dificultades asociadas con la determinación de torio surge del quehacer diario en el laboratorio. Partimos de que hemos escogido un procedimiento bien contrastado para el análisis de los isótopos de torio en cierto tipo de muestras sólidas, lo hemos puesto a punto, lo hemos sometido a evaluación aplicándolo a materiales de referencia y participando en ejercicios de intercomparación. No tan raramente, cuando el procedimiento se aplica a una nueva muestra, aún de la misma categoría, se observan dificultades y anomalías de carácter operativo: aparición inesperada de precipitados, colores no habituales, dificultades operativas en algunas etapas, rendimientos inusualmente bajos, etc.

La primera reacción suele ser asumir la incorrecta ejecución del procedimiento, y recurrimos a la replicación. Podemos indagar más si persiste el problema: preparación de nuevos reactivos, chequeo con materiales de referencia reservados para este fin, o comprobar la fiabilidad de todas las etapas del procedimiento valiéndonos por ejemplo de técnicas de medida alternativas o de otro método bien contrastado. La conclusión puede ser que con esta muestra particular existen interferencias químicas incompatibles con nuestro método. Esto plantea una primera cuestión que quedará abierta: ¿hay que cambiar de procedimiento o asumimos el caso como circunstancial?

Todavía podemos ir más lejos. Pensemos que con nuestro procedimiento no hemos detectado ninguna anomalía hasta el momento de participar en un ejercicio de intercomparación. En primera instancia la prueba es ciega, pero *a posteriori* dispondremos de valores referenciados de varios isótopos de torio. Durante la realización del ejercicio es posible que apreciemos los efectos descritos antes, o no. Puede ocurrir que sólo una vez realizado el ejercicio observemos sesgos importantes respecto a los valores de concentración de actividad referenciados o informados, o que además haya desviaciones respecto a los valores de las relaciones isotópicas referenciadas. Mientras que en el primer caso probablemente actuaríamos de la manera descrita en el párrafo anterior, si lo que fallan son las relaciones isotópicas el resultado indica que en algún paso ha ocurrido fraccionamiento cuando éste debería haber sido integral, y que la fracción disuelta no está equilibrada isotópicamente. Ante esto, es posible que nos preguntemos si el proceso de ataque de la muestra se ha realizado correctamente, e incluso si es el más apropiado. Si podemos, aplicaremos otro método de ataque de la muestra para observar posibles diferencias que ratifiquen las anteriores conclusiones.

De un estudio de Lozano y col. [8] se recoge el siguiente ejemplo. El material de referencia IRC-65SR300 es una muestra de sedimentos lacustres. Alguna característica más de la muestra se obtiene mediante un análisis de la distribución de los isótopos de torio según el método propuesto por Schultz y col. [9] reducido a un esquema de solo tres fracciones: el ^{232}Th está preferentemente asociado a la capa más resistente, más antigua y menos meteorizada del sedimento (A); el ^{228}Th responde muy bien a la relación de equilibrio secular con su precursor ^{232}Th ; el ^{230}Th , de otra cadena radiactiva, se asocia mejor con la capa de resistencia química intermedia (B); finalmente, el ^{229}Th , isótopo artificial del que está exenta la muestra, se añade como trazador para la determinación mediante AS-PIPS, y se asume que todo él es asequible (C).

La actividad de los isótopos de torio se reparte entre las fracciones del sedimento:

$${}^{isot}\text{Th}_{ref} = {}^{isot}\text{Th}_A + {}^{isot}\text{Th}_B + {}^{isot}\text{Th}_C \quad (1)$$

El procedimiento de disolución de muestra consistió en un ataque con mezcla de ácidos HF+HNO₃+HCl en vaso cerrado con ayuda de microondas, y posterior tratamiento con HClO₄ para eliminación de fluoruro. La separación química de torio se realiza con un procedimiento bien contrastado formado por etapas de extracción líquido-líquido (TBP), intercambio con resina aniónica fuertemente

básica (Dowex 1x8), y finalmente la preparación de la fuente por electrodeposición para medida de las emisiones alfa con detectores PIPS.

En función de la efectividad del ataque disolviendo la muestra, se barajaban dos posibles resultados:

- Con disolución completa de la muestra se esperaban concentraciones de actividad y relaciones isotópicas similares a las de referencia.

$$\frac{{}^{230}\text{Th}_{obt}}{{}^{232}\text{Th}_{obt}} \approx \frac{{}^{230}\text{Th}_{ref}}{{}^{232}\text{Th}_{ref}} ; \frac{{}^{228}\text{Th}_{obt}}{{}^{232}\text{Th}_{obt}} \approx \frac{{}^{228}\text{Th}_{ref}}{{}^{232}\text{Th}_{ref}} \approx 1 ; \frac{{}^{229}\text{Th}_{obt}}{{}^{232}\text{Th}_{obt}} \approx \frac{{}^{229}\text{Th}_{add}}{{}^{232}\text{Th}_{ref}} \quad (2)$$

- Con disolución incompleta no se adivinaban ni las concentraciones de actividad ni las verdaderas relaciones entre isótopos, pero se esperaba que las relaciones isotópicas concordaran con la asequibilidad de cada isótopo.

$$\begin{aligned} \frac{{}^{230}\text{Th}_{obt}}{{}^{232}\text{Th}_{obt}} &> \frac{{}^{230}\text{Th}_{ref}}{{}^{232}\text{Th}_{ref}} ; \frac{{}^{228}\text{Th}_{obt}}{{}^{232}\text{Th}_{obt}} \approx \frac{{}^{228}\text{Th}_{ref}}{{}^{232}\text{Th}_{ref}} \\ \frac{{}^{229}\text{Th}_{obt}}{{}^{232}\text{Th}_{obt}} &> \frac{{}^{229}\text{Th}_{add}}{{}^{232}\text{Th}_{ref}} ; \frac{{}^{229}\text{Th}_{obt}}{{}^{230}\text{Th}_{obt}} > \frac{{}^{229}\text{Th}_{add}}{{}^{230}\text{Th}_{ref}} \end{aligned} \quad (3)$$

Sorprendentemente, los resultados fueron muy diferentes a los previstos:

$$\begin{aligned} \frac{{}^{230}\text{Th}_{obt}}{{}^{232}\text{Th}_{obt}} &< \frac{{}^{230}\text{Th}_{ref}}{{}^{232}\text{Th}_{ref}} ; \frac{{}^{228}\text{Th}_{obt}}{{}^{232}\text{Th}_{obt}} \approx \frac{{}^{228}\text{Th}_{ref}}{{}^{232}\text{Th}_{ref}} \\ \frac{{}^{229}\text{Th}_{obt}}{{}^{232}\text{Th}_{obt}} &< \frac{{}^{229}\text{Th}_{add}}{{}^{232}\text{Th}_{ref}} ; \frac{{}^{229}\text{Th}_{obt}}{{}^{230}\text{Th}_{obt}} < \frac{{}^{229}\text{Th}_{add}}{{}^{230}\text{Th}_{ref}} \end{aligned} \quad (4)$$

Tras diversas pruebas con la misma muestra, por ejemplo, intensificando el ataque en con más etapas en las que se usó agua regia [8], o recurriendo a procedimientos alternativos de ataque y de separación química de torio (sin publicar), se pudo inferir que el ataque fue originalmente completo, pero que simultáneamente mientras se disolvía la muestra se daban procesos paralelos que actuaban sobre el torio ya disuelto. Estos procesos tangenciales actuaban primero sobre los isótopos mejor liberados o más asequibles, probablemente produciendo compuestos insolubles no perceptibles a simple vista que provocaban fraccionamientos inversos al seguir las etapas de separación (Ecuación 4). En definitiva, se evidenciaron los efectos de matriz en las primeras etapas del ataque de la muestra.

Es posible que un ejemplo como éste se repita con más muestras sólidas. Este tipo de muestras, además de presentar partes con dificultad diferenciada para la disolución, pueden aportar multitud de sustancias y en gran concentración que actúan como interferencias químicas, afianzando el fraccionamiento sobre los isótopos de torio. Para corregir el problema debemos asegurar que en algún instante del proceso de ataque toda la muestra esté completamente disuelta y equilibrada isotópicamente (factible a altas temperaturas), con un problema menor si posteriormente se produce precipitación de sales de torio que afectarían al rendimiento químico final pero no a las relaciones isotópicas.

V. Cuestiones abiertas

Se abre la polémica, desde el punto de vista de la integralidad, sobre el modo de proceder con una muestra para obtener una disolución del analito [5]. Esta controversia está servida en el momento en que debemos decidir si para nuestra investigación nos conviene proceder con un método de disolución parcial o de disolución completa de la muestra. Bajo un prisma amplio, en el caso de los isótopos de torio ambos métodos significan, respectivamente, la extracción parcial del torio y una ruptura de las relaciones isotópicas originales de la muestra, mientras que con la segunda opción se intenta conseguir la extracción total del torio y mantener en la disolución las relaciones isotópicas originales.

Planteado así casi no da lugar a dudas: la segunda opción parece la indicada. De hecho, muchos investigadores se alinean con esta opción sin entrar en más juicios [5]. Sin embargo, hay que matizar algo más. Debemos asegurar que *de facto* se ha conseguido la disolución completa de la muestra, al menos en un instante. La falta de valores de referencia, como ocurre cuando aplicamos nuestro procedimiento de manera rutinaria sobre muestras independientes (faceta de servicios), no nos acusa una posible anomalía a este respecto. Deberíamos pues diseñar algún tipo de control, incluso para la rutina, que dé respuesta a esta cuestión.

También debemos considerar situaciones donde nuestro objetivo sea determinar el analito solamente en una cierta fracción de la muestra, por ejemplo, la fracción móvil de un radionucleido [10]. Ahora parece interesarnos un proceso de disolución parcial de la muestra y la extracción de la parte predefinida del elemento. El asunto no es baladí, ya que tendríamos que asegurar que disolvemos solo esa fracción buscada del analito; sin embargo, conseguirlo de verdad usando un único método y aplicándolo a diversas muestras es, como poco, muy difícil. Por otro lado, aplicar un método ajustado a cada muestra es operativamente prohibitivo. Con estos argumentos, muchos investigadores se siguen posicionando en la opción de la extracción total como única manera de proceder, aunque entonces queda por resolver cómo se alcanza el objetivo de la investigación.

Todavía hay una tercera opción, digamos de compromiso. Sí podremos asegurar que la fracción extraída está *operacionalmente definida* si aplicamos cierto método siempre y estrictamente de forma idéntica (reactivos, temperaturas, proporción muestra/reactivos, tiempo de reacción, recipientes, etc.), e ignoramos por definición la influencia de la propia muestra en la disolución resultante. Esta disolución no se corresponderá con una fracción prefijada de la muestra, ya que ahí intervienen también las características de la propia muestra. La ventaja de proceder *operacionalmente* es la posible comparación de resultados entre laboratorios y contra valores de referencia si éstos han sido obtenidos bajo el mismo procedimiento. Con esta opción, y bajo el punto de vista del autor, el trazado de las muestras debería realizarse una vez obtenida la disolución de la muestra, lo que garantiza la posibilidad de comparación en concentraciones de actividad y también en las relaciones isotópicas. Aunque hay tentativas en esta dirección (*procedimientos estándar*), estas propuestas acaban alejándose de lo que

sería la *definición operacional* porque los propios investigadores buscamos dar un sentido preciso a la fracción obtenida en el contexto de nuestra investigación.

Esta tercera opción ha sido lanzada quizás osada y precipitadamente, a lo peor sin la suficiente reflexión por parte del autor de este trabajo. Permítasele dejarla ahí ahora, aunque requiera de más análisis. También puede ser que choque frontalmente con otras opiniones bien fundamentadas, pero uno de los objetivos de esta ponencia era generar el debate...

VI. Referencias

- [1] R.D. 783/2001, 6-julio-2001, Reglamento sobre Protección Sanitaria contra las Radiaciones Ionizantes, y su modificación en R.D. 1439/2010, 5-noviembre-2010.
- [2] D. Lariviere, V.F. Taylor, R.D. Evans, R.J. Cornett, Radionuclide determination in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, REVIEW, Spectrochimica Acta, Part B, 61 (2006) 877–904.
- [3] I.A. Bhatti, M.A. Hayat, M. Iqbal, Assessment of thorium in the environment (a review). Uncorrected proof, J. Chem. Soc. Pakistan, 2012, pp. 11.
- [4] X. Hou, P. Roos, Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples, Analytica Chimica Acta, 608 (2008) 105-139.
- [5] MARLAP, Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual, EPA, DOE, DOD, DHS, NRC, NIST, USGS, FDA, and from the Commonwealth of Kentucky and the State of California., 2004.
- [6] Z. Mester, R. Sturgeon, eds., Sample preparation for trace element analysis, Wilson & Wilson's comprehensive analytical chemistry, Volume XLI, The Netherlands, 2003.
- [7] CSN/CIEMAT. Diversos informes de evaluación de ejercicios de intercomparación entre los laboratorios nacionales de radiactividad ambiental.
- [8] J.C. Lozano, F.V. Tomé, P.B. Rodríguez, Thorium isotope fractionation in the dissolution of inorganic samples by a microwave method, Radiochimica Acta, 89 (2001) 633-638.
- [9] M.K. Schultz, W.C. Burnett, K.G.W. Inn, Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments, J. Environ. Radioactivity, 40 (1998) 155–174.
- [10] J.L. Mas, M. Villa, S. Hurtado, R. García-Tenorio, Determination of trace element concentrations and stable lead, uranium and thorium isotope ratios by quadrupole-ICP-MS in NORM and NORM-polluted sample leachates, Journal of Hazardous Materials, 205-206 (2012) 198-207.

Aplicaciones del ICP-MS en la medida de radionucléidos en el Medio Ambiente: ¿Puedo creerme estos datos?

José Luis Mas Balbuena ⁽¹⁾

(1) Universidad de Sevilla; Departamento de Física Aplicada I/Servicio de Radioisótopos (CITIUS). Escuela Politécnica Superior, C/Virgen de Africa 7, 41012 Sevilla.

A mediados de la década de los 1980s aparecieron los primeros equipos comerciales de ICP-MS. Desde entonces, el espectro de publicaciones que trata con el análisis de radionucléidos en el medio ambiente por medio de esta técnica ha crecido de forma exponencial, tanto en número como en diversidad de aplicaciones. Se trata, por lo tanto, de una herramienta bien conocida en el mundo de la radiactividad ambiental. La mejora en prestaciones de los equipos ha permitido conseguir que, para determinados radioisótopos, la de ICP-MS se convierta en la herramienta de referencia.

No obstante, llama la atención que pasados tantos años desde su implantación, aún sea posible encontrar multitud de trabajos (tanto publicados como sometidos a revisión) ante los que el analista con un mínimo de experiencia con este tipo de equipos no pueda sino dudar de la validez de los resultados, a la vista de la ausencia de información sobre los controles de calidad imprescindibles para asegurar que los resultados son, como mínimo, creíbles.

Este trabajo no pretende realizar una revisión de los avances obtenidos por medio de esta técnica hasta la fecha, o de los detalles analíticos y posibilidades de la misma: buenos trabajos al respecto pueden encontrarse en la bibliografía (ver p.ej. [1-3] y [4], respectivamente). El objetivo básico es, más bien, advertir al usuario que se aproxime por primera vez a la misma de algunos de los problemas que puede encontrarse durante los análisis (sean éstos rutinarios o no), así como sugerir algunas posibilidades para detectarlos y, en la medida de lo posible, solucionarlos.

Palabras clave: ICP-MS, radionucléidos, control de calidad.

I. La técnica de ICP-MS y el análisis de radionucléidos.

El ICP-MS (por Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) es un instrumento diseñado para el análisis rápido de analitos a nivel de traza y ultratrazas. Como la mayor parte de los sistemas de espectrometría atómica, consiste básicamente en el acoplamiento de 1) fuente de iones, 2) sistema de extracción/redirección y enfoque de los iones, 3) sistema de selección de los iones con masa deseada y 4) sistema de detección ó recuento de los iones. A ello hay

que unir un sistema adicional para introducir la muestra en el equipo. La diferencia fundamental entre éste y otros sistemas de MS atómica (AMS, TIMS, RIMS, etc) estriba en que la fuente de iones consiste en un plasma (habitualmente, de argón, a veces helio) a presión casi atmosférica que mantiene el grado de ionización de la muestra gracias a un campo magnético de corriente alterna en el rango de las radiofrecuencias. La antorcha es eficaz en conseguir la ionización de la muestra cuando ésta viene o bien en forma de pequeñas gotas líquidas (para lo cual la solución de la muestra se aspira y convierte en un aerosol, por medio de un nebulizador, del cual se seleccionan las gotas más finas), una corriente gaseosa (por ejemplo, en las técnicas de GC-ICP-MS y HG-ICP-MS) ó pequeñas partículas sólidas generadas al atacar una muestra con un LASER (LA-ICP-MS). Salvo que se mencione lo contrario, aquí nos centraremos en la introducción de muestras líquidas, por ser la más común (y por la que se empieza, habitualmente).

El esquema general de un dispositivo convencional de ICP-MS puede verse en la Figura 1:

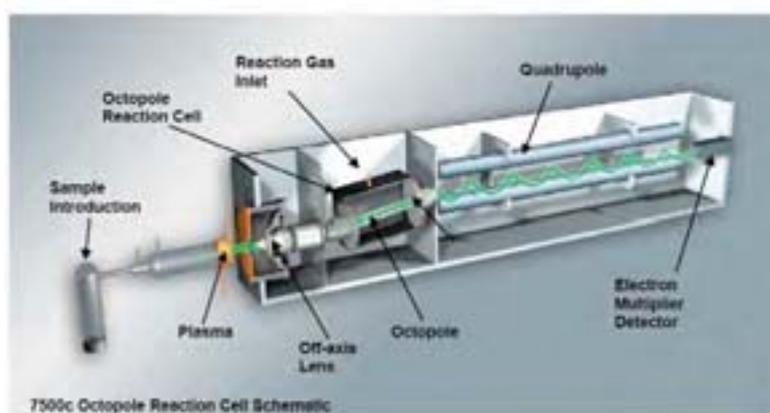


Figura 1: Esquema básico de un equipo de ICP-MS de cuadrupolo (cortesía de Agilent Technologies/Andaluza de Instrumentación).

El plasma se genera por medio de un transductor piezoeléctrico, que arranca un electrón cortical de los átomos de argón que atraviesan una pieza cilíndrica con tres canales internos, la llamada antorcha de plasma. Sometidos al campo magnético de RF, estos iones oscilan y colisionan con los átomos incidentes de Ar, manteniéndose así el grado de ionización del plasma. Las temperaturas alcanzadas en éste (4500-9000 K) son lo suficientemente altas como para vaporizar pequeñas gotas de líquido (o pequeñas partículas sólidas para LA-ICP-MS), romper los enlaces moleculares e ionizar los átomos en una proporción superior al 80% para más de un 80% de los elementos de la tabla periódica. Si bien se busca producir un estado de carga +1, la potencia suministrada por el plasma genera iones doblemente cargados en los elementos con menores potenciales de ionización.

Posteriormente los iones son llevados a una zona de alto vacío en que por medio de la aplicación de campos eléctricos se desplaza el haz de iones a fin de separar a las especies sin ionizar, se enfoca el haz y finalmente se procede a la selección de

los analitos de interés de acuerdo a la relación carga/masa (en los equipos de cuadrupolo) o por combinación del momento lineal y el momento angular adquirido por las partículas en el caso de los equipos de sector magnético (SF-ICP-MS).

En el caso de los análisis cuantitativos para equipos de cuadrupolo, la respuesta obtenida en los detectores es proporcional a la concentración del analito, por lo que tras realizar una calibración lineal tasa de recuento-concentración, ésta se aplica posteriormente a la muestra desconocida a fin de realizar la cuantificación correspondiente. Un equipo convencional, por ejemplo, trabajando con muestras líquidas sin infraestructuras adicionales (como salas limpias para operación del equipo o preparación de las muestras) puede tener prestaciones de medida más que aceptables en rangos de concentración de pg/mL-ng/mL, dependiendo del analito en cuestión, la pureza de los reactivos, limpieza de los laboratorios, etc.

La ventaja de los métodos de MS en el campo de la radiactividad ambiental es evidente a partir de la relación entre número de núcleos, N , (que es lo que se detecta) y actividad, A (que es lo se desea cuantificar):

$$A = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} N \quad (1)$$

Así pues, un sistema de MS puede ofrecer buenas prestaciones, en términos de límite de detección, en el caso de radionucléidos de largo periodo de semidesintegración, como se muestra en la Figura 2:

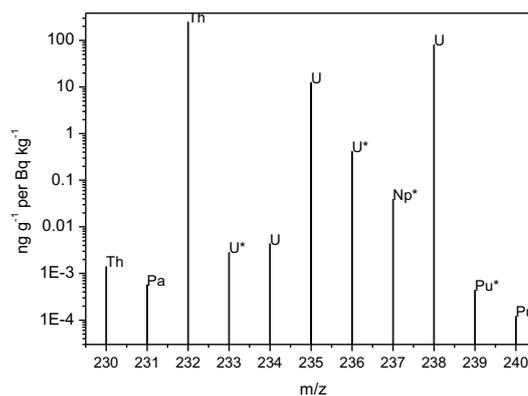


Figura 2: Relación entre concentración (m/m) y concentración radiactiva para algunos radionucléidos de largo periodo de semidesintegración.

Entre los artículos publicados hasta 2005 [3], puede comprobarse que casi el 40% trataba sobre el análisis de ^{238}U ó casi el 23% el de ^{232}Th . Si nos vamos a radionucléidos con periodo de semidesintegración algo más corto, como el ^{234}U o el ^{99}Tc , las proporciones bajan radicalmente, al 3%. Esta circunstancia ha cambiado a lo largo de los últimos años, con la implantación de equipos de SF-

ICP-MS (particularmente, de MC-ICP-MS) en un mayor número de laboratorios, si bien está relacionada con algunos de los problemas en el análisis por ICP-MS que se tratarán a continuación. En cualquier caso, dadas las características de la técnica, sus ventajas frente a los métodos radiométricos convencionales estriban en a) buenos límites de detección, b) posibilidad de analizar algunos isótopos sin necesidad de procedimientos de separación radioquímica, c) buena precisión y d) rapidez en la cuantificación. Veamos ahora hasta qué punto es posible generalizar todas estas bondades.

II. Problemas comunes en la determinación de radionucléidos en matrices ambientales por ICP-MS.

II.1. TDS.

El nivel total de sólidos disueltos (TDS) en la solución que se introduce en el equipo debe ser inferior al 0.1% (m/v) a fin de evitar el bloqueo de la interfase que separa la zona de presión atmosférica (la antorcha) de la de vacío (desde las lentes de iones hasta el detector). El medio empleado para ello suele ser una solución iónica diluida, habitualmente 1-5% HNO₃, si bien otras opciones son posibles. Este nivel máximo de TDS implica que a efectos prácticos un análisis convencional requiere diluir la muestra desde su estado de concentración inicial, en el caso de muestras sólidas. Pongamos como ejemplo el análisis de un suelo con la concentración promedio de radionucléidos de las series naturales indicadas en UNSCEAR 2003 [5], es decir, 20 mBq/g de ²³⁸U, ²³⁴U, ²³²Th y ²³⁰Th, concentraciones perfectamente detectables por espectrometría alfa tras un procedimiento radioquímico. Estas concentraciones radiactivas se traducen en concentraciones m/m de aproximadamente 1,61 µg/g, 87 pg/g, 4,94 µg/g y 28 pg/g, respectivamente. El nivel de TDS requerido implica un factor de dilución de al menos 1:1000 (en la experiencia del autor con distintos equipos de distintos fabricantes, bastante más), dando lugar a una solución que contendrá 1,61 ng/mL, 0,09 pg/mL, 4,94 pg/mL y 0,03 pg/mL, respectivamente, de dichos isótopos. Mientras las concentraciones de ²³⁸U y ²³²Th son perfectamente detectables en pocos segundos en cualquier laboratorio sin grandes infraestructuras auxiliares y con un cuidado mínimo de los niveles de fondo de los blancos, las de los isótopos minoritarios no quedan al alcance todos los laboratorios. Y como veremos ahora, a esos niveles de concentración se hacen palpables otros problemas que hacen que nadie opte por la técnica de “diluir y medir” para el análisis simultáneo de isótopos mayoritarios y minoritarios.

La exigencia del nivel máximo admisible de TDS pone sobre la mesa (amén de la necesidad de filtrar las muestras antes de la dilución final) un problema adicional, que es el de introducir diluciones que introducen a su vez grandes incertidumbres en el resultado final de una concentración corregida por factor de dilución. Ya no se trata solamente de las incertidumbres aleatorias; hay una componente común

que es necesario tener en cuenta cuando se trabaja con muestras líquidas, y es la estimación falsa de que las densidades de alícuota a diluir y diluyente son iguales. Por lo general, los patrones empleados en las calibraciones certifican la concentración del analito en m/V. La dilución de la muestra habrá de realizarse por lo tanto en términos de V/V, la cual es tediosa (si no se realiza con matraces, en cuyo caso es necesario disponer de gran cantidad de material bien descontaminado). Como ejemplo, una dilución m/m de 1/25 entre dos matrices relativamente distintas (p.ej., 40% HNO₃ en 1% HNO₃) sin tener en cuenta las distintas densidades de ambas soluciones da lugar a una desviación sistemática de las concentraciones reportadas respecto de las reales de casi el 20%. En estas condiciones, exigir una precisión instrumental del 1% al medir por ICP-MS resulta bastante poco coherente.

II.2. Interferencias espectroscópicas.

Las más evidentes son los solapamientos isobáricos (por ejemplo, ⁹⁹Tc con el isótopo ⁹⁹Ru, estable, natural y con una abundancia del 12.6%) y las interferencias poliatómicas, que son combinaciones de especies ionizadas mayoritarias en el plasma (Ar ó He y las impurezas correspondientes) o en la matriz de la muestra (H, O, N, Cl, etc.) con otras especies no necesariamente mayoritarias pero presentes en la muestra. Por ejemplo, el cociente m/z que se filtra con un cuadrupolo para analizar ²³⁸U es, precisamente, 238. Éste coincide con el de combinaciones tales como [²⁰⁶Pb¹⁶O₂]⁺, [³⁵Cl²⁰³Tl]⁺, [¹⁹⁸Pt⁴⁰Ar]⁺, [¹¹⁹Sn¹¹⁹Sn]⁺, etc., las cuales aparecen durante el proceso de ionización y a lo largo de la trayectoria del haz de iones, con una vida lo suficientemente larga como para solapar en cierta medida la señal del ²³⁸U. Una buena sintonización del equipo debe pasar no sólo por optimizar la respuesta en el rango de masas deseado, sino también por minimizar la probabilidad de aparición de estas especies, no obstante lo cual estarán presentes durante el análisis. Por ejemplo, con los sistemas convencionales, la probabilidad de aparición de óxidos y arguros suele estar en el rango de <1% o la de hidruros en el rango del 0,001%. Si bien el efecto en el caso del análisis de isótopos mayoritarios puede ser casi indetectable, ese mismo nivel de respuesta puede falsear por completo los resultados obtenidos en analitos minoritarios. Recordemos que dos isótopos en equilibrio secular dan lugar a concentraciones muy distintas de acuerdo a su periodo de semidesintegración.

Así, un isótopo minoritario se puede encontrar a concentraciones varios órdenes de magnitud por debajo de las del elemento minoritario que forma la interferencia. Un ejemplo de ello es el análisis de ²³⁴U tras lixiviado desde planchetas de espectrometría alfa, pues las impurezas de Pt pueden encontrarse a niveles de µg/mL cuando se intenta detectar ²³⁴U a fg/mL; la formación de arguros solapa en buena medida al isótopo minoritario de uranio [6].

Las soluciones más convencionales pasan o por la separación y concentración del analito o por el uso de equipos con alta resolución en masa (a efectos prácticos, en realidad cuando éstos se usan en el análisis de radionucléidos siempre se procede

a una separación radioquímica previa a fin de no sacrificar sensibilidad instrumental, que es uno de los peajes a pagar por la alta resolución).

De forma alternativa, la mayor parte de los equipos de cuadrupolo modernos están provistos con celdas de colisión/reacción que permiten minimizar algunas de estas interferencias. Se hace notar que, pese al entusiasmo de los fabricantes, es necesario recordar que el proceso de optimización de dichas celdas que sirve para un elemento a nivel de traza (p. ej., $^{75}\text{As}^+$ en presencia de $[\text{}^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}]^+$) no puede aplicarse a nivel de ultratrazas (p. ej., $^{234}\text{U}^+$ en presencia de $[\text{}^{40}\text{Ar}^{194}\text{Pt}]^+$), el cual requiere una puesta a punto experimental más larga y tediosa.

II.3. Efectos de matriz.

Se trata de aumento y supresión espúreas de la respuesta instrumental a un analito determinado. No están relacionados con la deriva instrumental a corto plazo (la cual se corrige por adición de un patrón interno), sino con problemas asociados a la composición de la muestra que no aparecen en los patrones de calibración o los blancos de procedimiento. Los más importantes en orden creciente de magnitud del efecto son tres: 1) la difusión ambipolar, 2) los efectos de carga espacial y 3) el desplazamiento del equilibrio iónico. Los dos primeros se asocian a la aparición de efectos eléctricos que afectan de forma distinta a los isótopos de acuerdo a su masa, y aparecen como consecuencia de la concentración en un haz colimado de una gran cantidad de carga eléctrica. El último y más común se produce como consecuencia de la presencia en la muestra de una alta concentración de elementos de fácil ionización, que nutren de electrones el plasma facilitando la recombinación de éstos con los isótopos de interés. La mayor parte de estos efectos redundan en la disminución (supresión) de la respuesta al analito de interés, si bien hay documentados efectos de aumento de la misma [4].

Los efectos de matriz de la muestra no aparecen con la misma intensidad durante la secuencia de calibración (p.ej., nuestro patrón de U, Th, Bi seguramente apenas contendrá sodio, mientras que nuestra muestra de agua de mar diluída 1/10 V/V lo contendrá a unas 10^4 ppm). Una extrapolación de lo observado en la Figura 3 permite deducir que se produce una respuesta disimilar al analito de interés según se esté analizando un patrón ó una muestra real. Puede verse que así se introducen grandes desviaciones en la concentración calculada.

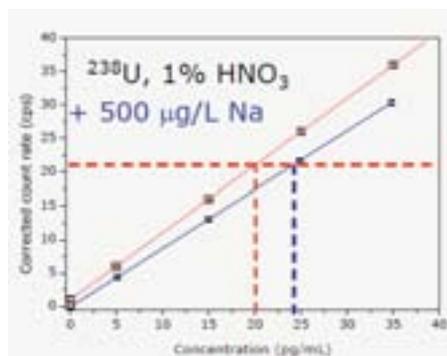


Figura 3. La línea superior corresponde a la calibración de una solución multielemental que incluye uranio. La línea inferior reproduce la anterior, en presencia de 0,5 ppm de Na.

Los efectos de matriz tienen un amplio espectro de comportamientos dependiendo del analito afectado, del elemento que lo causa y de sus concentraciones respectivas. Pasan totalmente inadvertidos salvo que se establezcan los pertinentes controles de calidad del análisis. En ocasiones ésta se justifica de acuerdo a los resultados obtenidos con una muestra certificada, pero lamentablemente esta técnica de control de calidad sólo asegura que dicha muestra se está preparando y analizando correctamente, y no da información sobre las muestras desconocidas. O lo que es lo mismo: un proceso de digestión total por microondas que funciona bien para muestras de silicatos no tiene por qué funcionar bien con circonitas. De la misma forma, el análisis correcto de una muestra de referencia formada por fosfatos, no implica que los análisis de matrices que en su mayor parte son silicatos estén libres de problemas de matriz, y por tanto que las concentraciones calculadas sean correctas.

Una alternativa más rigurosa es la que se propone en el método 200.8 de la U.S.E.P.A. [7], que incluye el análisis de una gran variedad de controles de calidad que incluyen blancos, patrones, repeticiones de muestras desconocidas y, la prueba más exigente, el análisis de alícuotas de muestras desconocidas, dopadas previamente con cantidades controladas del analito a medir. De esta forma, una vez se calcula la concentración de la muestra desconocida, la ausencia de efectos de matriz importantes queda asegurada por el hecho de que la concentración medida para la alícuota dopada deberá coincidir con la calculada, dentro de un determinado margen de tolerancia (suponiendo, claro está, que el resto de los controles de calidad sea satisfactorio). De lo contrario, lo más probable es que sea necesario diluir más la muestra, cambiar la matriz de los patrones a otra que reproduzca más fielmente la matriz *real* de la muestra o bien optar por una separación química. Suponiendo que las muestras pueden ser consideradas homogéneas, no es necesario recurrir a esta prueba con todas ellas, sino con una proporción adecuada de las mismas (20-30%).

Evidentemente, el establecimiento de estos controles de calidad conlleva varios problemas: aumenta el tiempo dedicado a la preparación de los análisis, el tiempo de los análisis y el coste de la secuencia, si bien las garantías que da cumplir estos controles evita muchos problemas a posteriori.

II.4. Sensibilidad a la abundancia.

Se denota de esta forma la respuesta obtenida en la masa M y que en realidad se debe a las masas adyacentes ($M+1$, $M-1$). Se debe a la configuración de las lentes que transportan el haz de iones y, principalmente, a una ineficiente resolución del sistema de medida. En los equipos de cuadrupolo es del orden de varias decenas de ppm (es decir, que 10^6 cps de cierto analito en la masa $M-1$ ó $M+1$ dan lugar a varias decenas de cps en la masa M , que no se deben a la presencia propiamente

dicha de un analito con tal masa). En los equipos de sector magnético, cuando funcionan en modo de alta resolución, la magnitud de este efecto es varios órdenes de magnitud más pequeña. No obstante, a la hora de analizar radionucléidos en el medio ambiente, estos equipos suelen usarse a baja resolución con el fin de aumentar la sensibilidad instrumental, por lo que se han propuesto distintos algoritmos para corregir estos efectos de “cola” debidos a las masas concomitantes [4].

A modo de ejemplo, volvamos a la masa de suelo que se citó en la sección II.1 e imaginemos que intentamos medir ^{237}Np , cuya concentración radiactiva es de 0,5 mBq/g (es decir, 19 pg/g). Evidentemente será necesario aplicar un procedimiento radioquímico que concentre este elemento, pero se necesitará además que sea muy eficiente separando (eliminando) el uranio, ya que la concentración de este elemento es aproximadamente 25 millones de veces mayor que la de nuestro analito. De lo contrario, y a efectos prácticos, con un equipo de cuadrupolo obtendríamos que en la masa 237, por cada cuenta que se debe realmente al ^{237}Np , aparecería un par de decenas de cuentas debidas realmente al uranio.

Será necesario, por lo tanto, no sólo aplicar tratamientos radioquímicos de concentración/purificación, sino además caracterizar la sensibilidad a la abundancia del instrumento en las condiciones de medida antes de empezar los análisis, así como monitorizar durante los mismos las masas concomitantes sospechosas de poder introducir respuesta espúrea.

Otras posibilidades para paliar este efecto pasan por el uso de equipos de sector magnético o bien por una adecuada selección de la masa a analizar: En los equipos de cuadrupolo se dedican 20 canales a cada masa, y no todos están afectados por igual por las masas concomitantes. Si el efecto no es muy severo (es decir, si la concentración del concomitante no es demasiados órdenes de magnitud mayor que la del analito), un estudio detallado del efecto que las masas concomitantes tienen en la de nuestro analito puede llevar a una selección de un conjunto de canales en los que el efecto sea menos importante, sin que se pierda demasiada precisión en el análisis (Figura 4).

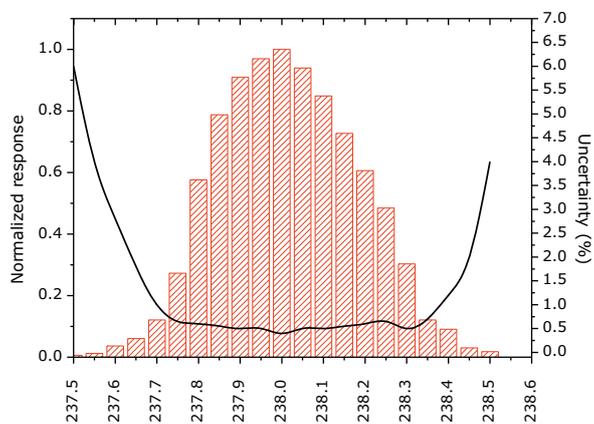


Figura 4. Espectro completo (20 canales) en el pico del ^{238}U a 5 ng/mL con un equipo de cuadrupolo. La línea continua (escala en el eje derecho) indica la precisión relativa para cada uno de los canales del pico (con 3 réplicas de la medida).

Así mismo, pueden usarse celdas de reacción con H_2 , He, NH_3 , etc. para “agrupar” en una molécula o bien al concomitante o bien al analito hasta desplazar su masa a otra que esté libre de este efecto (siempre que los dos elementos no sufran el mismo desplazamiento).

III. Análisis de cocientes isotópicos.

La obtención de cocientes isotópicos tras calibraciones externas (como la mostrada en la Figura 3) es poco precisa, ya que implica la propagación de las incertidumbres de los dos isótopos, por separado. Una alternativa a la cuantificación por medio de calibraciones externas es el análisis directo de cocientes isotópicos, tras trazar la muestra con un isótopo del mismo elemento que el de interés a una concentración adecuada. De la misma forma, a veces el análisis directo de cocientes isotópicos es lo que se busca, y no tanto la concentración de cada isótopo por separado.

Evidentemente, los problemas antes mencionados aparecen también durante el análisis de cocientes isotópicos, si bien aquí se presenta una limitación nueva, impuesta por el requerimiento de precisión que se requiera para la aplicación en curso.

En la determinación de cocientes isotópicos no se realizan rectas de calibración, sino que el cociente medido se corrige con un blanco y por una muestra certificada cuyo cociente se conoce; es decir, no se calibra cada isótopo por separado, sino el cociente directamente. El cociente medido se desviará del real (independientemente de los efectos mencionados en la sección anterior) como consecuencia de los procesos de repulsión electrostática y difusión diferenciada para distintos isótopos que tienen lugar a lo largo de la trayectoria del haz de iones y en el paso por la interfase, dando lugar a lo que se conoce como fraccionamiento isotópico o sesgo de masas.

La corrección del cociente puede hacerse por medio de distintos algoritmos [4] y para ello puede usarse o bien una muestra certificada externa medida aparte, o bien, cuando es posible, dopando la muestra con una solución de cociente conocido con isótopos ausentes de la muestra, y que tengan un comportamiento en el plasma similar al de los isótopos de interés [8]. Esta técnica se usa por ejemplo en el análisis de cocientes isotópicos de plomo estable, corrigiendo por talio, pero es bastante más complicado encontrar vías similares en el análisis de radionucléidos en el rango de masas altas.

La precisión en los análisis de cocientes isotópicos suele mejorar ostensiblemente respecto al análisis individual de cada isótopo: en equipos de cuadrupolo, para las mismas concentraciones, pueden ser mejores en un factor de entre dos y cinco. Otra cosa es que esto sea suficiente para lo que se busca, y eso dependerá de la aplicación. Por ejemplo, en el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de

Sevilla hemos medido con un equipo convencional de cuadrupolo cocientes $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ y $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ con una precisión comparable/mejor a la de espectrometría alfa (1-4%), en medidas de unos 15 minutos [9]. Es más que suficiente para la evaluación del impacto de una industria NORM, pero daría lugar a una pobre interpretación de los resultados si estuviéramos interesados en la datación de nódulos de manganeso.

Con ello en mente, pudiera parecer que afrontar la posible mejora de las prestaciones pasa por una mayor concentración de los analitos. Sin embargo, es posible que esta vía no sea suficiente. La precisión de las medidas de cocientes isotópicos está afectada por distintos factores además de los indicados anteriormente ([3-4]), estando entre los más importantes 1) los pulsos producidos por el sistema de bombeo, 2) las fluctuaciones de potencia de la fuente de RF 3) y de densidad del haz de iones y 4) la distribución heterogénea de los iones como consecuencia de los efectos de carga espacial.

El primer factor es el más fácil de resolver, usando sistemas alternativos de introducción de la muestra; en el caso de muestras líquidas, por ejemplo, con nebulizadores que funcionen en régimen de autoaspiración. Los otros tres se manifiestan como consecuencia de la forma en que se analizan cocientes tanto en los equipos de cuadrupolo como en los de SF-ICP-MS de detector único: las masas seleccionadas son analizadas secuencialmente (y no de forma simultánea) a lo largo de varios barridos hasta que se completa el tiempo de análisis de cada una de las masas. De esta forma y a lo largo de varios milisegundos, las condiciones de fuente y haz de iones pueden variar ligeramente, de forma tal que la sensibilidad instrumental durante los ms dedicados a cierta masa no sean exactamente las mismas que durante el tiempo dedicado a otra masa distinta. Cuando este proceso, con sensibilidades ligeramente distintas repartidas de forma aleatoria, se repite a lo largo de un cierto número de barridos, aparece parte de las incertidumbres que podemos caracterizar como “aleatorias”.

Una adecuada selección (optimización) del número de barridos y el tiempo de recuento puede paliar este efecto, pero no resolverlo por completo, limitándose la precisión de los equipos de cuadrupolo a aproximadamente el 0.1-0.5 %, y hasta un orden de magnitud menos en el caso de los equipos de SF-ICP-MS (dependiendo de la concentración y características de los analitos analizados).

Una mejora drástica, evidentemente, se consigue cuando se utilizan equipos que miden los analitos simultáneamente en varios detectores (MC-ICP-MS). Desafortunadamente, su alto coste de adquisición (~750-1000 k€ en 2011), mantenimiento y operación (incluyendo las infraestructuras asociadas como salas limpias, calidad de los reactivos, etc.) hacen que por ejemplo, en España, haya en la actualidad sólo tres de estos equipos operando, por unos dos centenares de sistemas de cuadrupolo.

En cualquier caso, todos los efectos mencionados en la sección II pueden aparecer, en distinta proporción, durante el cociente de análisis isotópicos, a veces

sin dar pistas sobre su presencia. Por todo ello, para garantizar la fiabilidad de los resultados, será necesario no sólo el análisis de muestras certificadas, sino también realizar pruebas similares de control de calidad análogas a las indicadas en el método 200.8 de la U.S.E.P.A., con especial énfasis en las desviaciones introducidas por los efectos de matriz de la muestra.

Referencias.

- [1] Becker J.S. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation ICP-MS for isotope analysis of long-lived radionuclides. *International Journal of Mass Spectrometry* 2005; 242: 183-195.
- [2] X: Hou, P. Roos. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Analytica Chimica Acta* 2008; 608: 105-139.
- [3] D. Lariviere, V.F. Taylor, R.D. Evans, R.J. Cornett. Radionuclide determination in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta B* 2006; 61: 877-904.
- [4] Becker J.S. *Inorganic Mass Spectrometry*. John Wiley and Sons, Chichester (UK), 2007.
- [5] UNSCEAR. Sources and effects of ionizing radiation. United Nations, New York (USA), 2003.
- [6] J.L. Mas, R. Ma, C. McLeod, J. González-Labajo, A. Cox, P. Watson. Determination of U-234/U-238 isotope ratios in environmental waters by quadrupole ICP-MS after U stripping from alpha-spectrometry counting sources. *Journal of Bioanalytical and Analytical Chemistry* 2006; 386: 152-160.
- [7] USEPA Method 200.8: S.E. Creed S. E., Brockhoff C., Martin T. D. Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma - mass spectrometry. Revision 5.4 EMMC Version. Environmental monitoring systems laboratory office of research and development U.S: Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio (USA), 45268.
- [8] M.E. Ketterer, M.J. Peters, P.J. Tisdale. Verification of a Correction Procedure for Measurement of Lead Isotope Ratios by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1991, 6: 439-443.
- [9] J.L. Mas, M. Villa, S. Hurtado, R. García-Tenorio. Determination of trace element concentrations and stable lead, uranium and thorium isotope ratios by quadrupole-ICP-MS in NORM and NORM-polluted sample leachates. *Journal of Hazardous Materials* 2012, 205-206: 198-207.

Utilización de detectores de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ para espectrometría gamma en tiempo real.

Ramon Casanovas Alegre ⁽¹⁾

(1) *Universitat Rovira i Virgili. Unitat de Física Mèdica*

En esta ponencia, se recogen las principales características y propiedades de los detectores de lantano y se comparan con respecto los de $\text{NaI}(\text{Tl})$, destacando las ventajas e inconvenientes de ambos. Con el fin de garantizar una buena calidad en las medidas espectrométricas, se tratan los puntos clave en el proceso de calibración y estabilización de espectros. Finalmente, su viabilidad técnica se ejemplifica con dos ejemplos de redes de vigilancia radiológica automáticas que incorporan este tipo de detectores.

Palabras clave: $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$, espectrometría gamma.

I. Introducción

Durante los últimos 50 años, los detectores de centelleo inorgánicos, especialmente los de $\text{NaI}(\text{Tl})$, se han usado en una gran variedad de aplicaciones [1, 2]. Este hecho ha motivado que a lo largo de este periodo se hayan ido descubriendo nuevos materiales de centelleo inorgánicos (ver Figura 1).

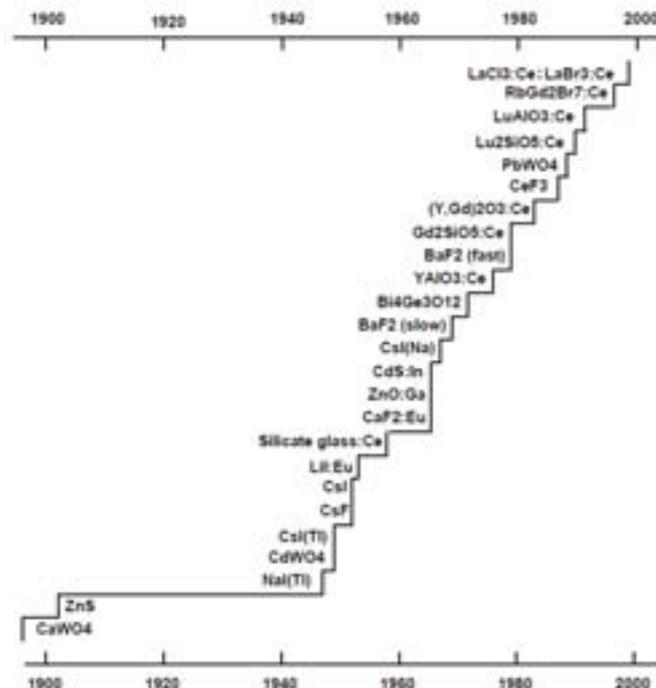


Figura 1: Evolución temporal de los tipos de cristales de centelleo inorgánico [2].

Recientemente, se han desarrollado y empezado a comercializar nuevos detectores basados en cristales de haluros de lantano, $\text{LaCl}_3(\text{Ce})$ y $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$. Comparados con los de $\text{NaI}(\text{Tl})$, los detectores de lantano tienen mejores propiedades de centelleo (producción de luz, tiempo de decaimiento, densidad, respuesta en temperatura, resolución energética, etc.) [3]. Estas capacidades, junto con los tamaños de fabricación de los cristales que se están logrando y a la progresiva disminución de los precios de comercialización, hacen que los detectores de lantano sean unos buenos candidatos a sustituir los de $\text{NaI}(\text{Tl})$ en la mayor parte de las aplicaciones.

En particular, los detectores de lantano son aptos para realizar espectrometría gamma en tiempo real y, por tanto, para ser utilizados en redes automáticas de vigilancia radiológica ambiental. Para ello, es necesario realizar una correcta calibración de los detectores y garantizar la estabilidad de los espectros frente a variaciones de temperatura. El uso de espectrometría gamma en redes automáticas de vigilancia radiológica ambiental permite obtener información en tiempo real de los isótopos implicados en un supuesto incremento radiológico y así poder determinar su origen de forma más eficiente. Además, si es preciso, los detectores de lantano se pueden usar para medir la tasa de dosis equivalente ambiental $\text{H}^*(10)$, facilitando así el establecimiento de niveles de actuación.

En este trabajo, se recogen las principales características y propiedades de los detectores de lantano y se comparan con respecto los de $\text{NaI}(\text{Tl})$. Además, se discuten los puntos clave para garantizar una buena calidad en las medidas espectrométricas en tiempo real, incluyendo los procesos de calibración y de estabilización de espectros necesarios. Finalmente, se muestran algunos ejemplos de redes de vigilancia radiológica ambiental existentes dónde se usan detectores de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$, demostrando así su viabilidad técnica para este fin.

II. Capacidades de medida

Con el fin de evaluar las capacidades de medida de los nuevos cristales de $\text{LaCl}_3(\text{Ce})$ y $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$, a continuación se comparan algunas de sus propiedades más importantes con respecto a las de los tradicionales cristales de $\text{NaI}(\text{Tl})$.

II.1. Propiedades de centelleo

En la Tabla 1 se comparan las principales propiedades de centelleo para los cristales de $\text{NaI}(\text{Tl})$, $\text{LaCl}_3(\text{Ce})$ y $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$. Nótese que el fabricante, Saint-Gobain, designa a los dos últimos por su nombre comercial, $\text{BrilLanCe}^{\text{TM}} 350$ y $\text{BrilLanCe}^{\text{TM}} 380$, respectivamente.

Los cristales de lantano, comparados con los de $\text{NaI}(\text{Tl})$, tienen mejores propiedades de centelleo. Este hecho se observa claramente del valor de la F.O.M (*Figure Of Merit*) definida como la raíz cuadrada del cociente de la cantidad de fotones emitidos por el cristal por keV incidente y el tiempo de emisión de éstos. Además, el hecho de que las longitudes de onda de máxima emisión y los índices de refracción sean parecidos para los tres cristales, hace que con los nuevos cristales se puedan usar los mismos fotomultiplicadores que se utilizan con los cristales de $\text{NaI}(\text{Tl})$, cosa que facilita su intercambio para intercomparaciones.

Además, el hecho de que la densidad de los cristales de lantano sea mayor, especialmente la del $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$, hace que sean más eficientes que los de $\text{NaI}(\text{Tl})$.

Scintillator	Light Yield (photons/keV)	1/e Decay time (ns)	F. O. M. $\sqrt{1/\text{LY}}$	Wavelength of maximum emission λ_m (nm)	Refractive index at λ_m	Density (g/cm ³)	Thickness (cm) for 50% attenuation (662keV)
$\text{NaI}(\text{Tl})$	38	250	2.6	415	1.85	3.67	2.5
BrilLanCe™ 350	49	28	0.8	350	-1.9	3.85	2.3
BrilLanCe™ 380	63	16	0.5	380	-1.9	5.08	1.8

BrilLanCe™ 350 = $\text{LaCl}_3(\text{Ce})$; BrilLanCe™ 380 = $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$

Tabla 1: Resumen y comparación de las propiedades de centelleo de los cristales de $\text{NaI}(\text{Tl})$, $\text{LaCl}_3(\text{Ce})$ y $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ [3].

II.2. Respuesta en temperatura del cristal

Otra de las ventajas de los cristales de lantano es que producen, en general, una emisión de luz mayor y más homogénea con la temperatura, especialmente para los de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$. A continuación, en la Figura 2 se puede ver la variación de la altura de pulso, relativa al $\text{NaI}(\text{Tl})$ a 25 °C, con la temperatura para distintos cristales centelleadores expuestos a una fuente de ^{137}Cs (662 keV).

Aunque a pesar del rango representado en la Figura 2, el fabricante recomienda no superar los 50 °C (más que suficiente para medidas ambientales), y en este rango, la variabilidad de la emisión de luz con la temperatura no es significativa.

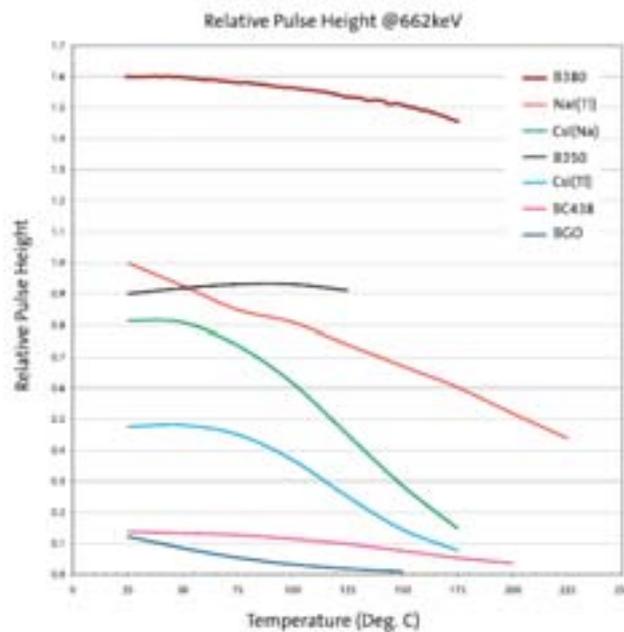


Figura 2: Comparación de la variación de la altura de pulso, relativa al $\text{NaI}(\text{Tl})$ a 25 °C, con la temperatura para distintos cristales centelleadores expuestos a una fuente de ^{137}Cs [3].

II.3. Respuesta a tasas de recuento grandes

Tal y como ya se ha indicado en la Tabla 1, el tiempo de decaimiento de los cristales de lantano es mucho menor que el de los de NaI(Tl). Esto se ve reflejado en una mayor capacidad de resolución temporal, y en consecuencia, a una mejor respuesta frente a tasas de recuento grandes. A modo de ejemplo, en la Figura 3 se muestra un gráfico que compara las cps (cuentas por segundo) medidas con los detectores de NaI(Tl), LaCl₃(Ce) y LaBr₃(Ce), con respecto a las cps reales emitidas por una fuente de ⁵⁷Co.

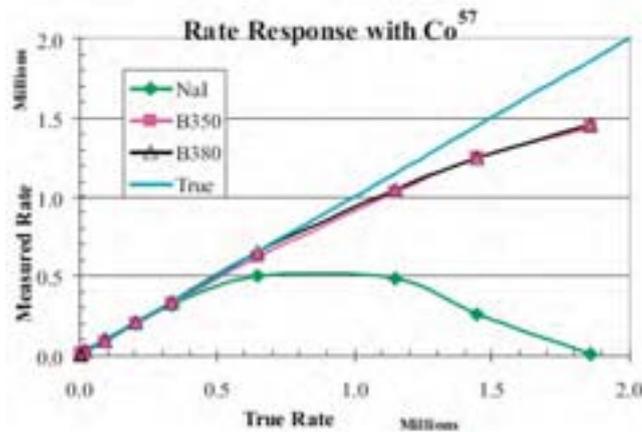


Figura 3: Comparación de la respuesta a distintas tasas de recuento para distintos cristales centelleadores expuestos a una fuente de ⁵⁷Co [3].

II.4. Tamaños de fabricación

La evolución de los tamaños de fabricación (ver Figura 4, izquierda) hasta tamaños más que aceptables es otra de las características que hace que los cristales de lantano sean buenos candidatos a sustituir a los de NaI(Tl). Así, en una presentación de 2006 [5], Saint-Gobain mostraba cristales de hasta 1280 cm³ (ver Figura 4, derecha), la cual cosa demuestra que el proceso de fabricación está cada vez más optimizado. En consecuencia, se están creando cristales de mayor tamaño y sus precios son cada vez más competitivos.

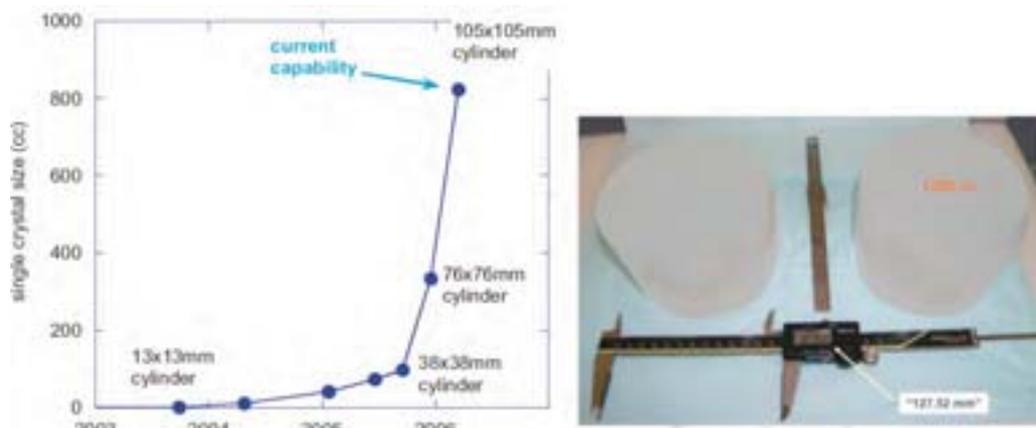


Figura 4: a) Evolución temporal de los tamaños de fabricación de los cristales de LaBr₃ [4]. b) Ejemplo de fabricación de cristales de LaBr₃ de hasta 1280 cm³ [5].

III. Calibración

La metodología de calibración de los detectores de lantano es equivalente a las de los detectores de NaI(Tl). A continuación, se detallan algunos de los puntos necesarios para una correcta calibración de un detector de LaBr₃(Ce) y se comparan con los de uno de NaI(Tl). Además se hace hincapié en la necesidad de estabilizar los espectros y en la posibilidad de medir la tasa de dosis equivalente ambiental que ofrecen estos cristales.

III.1. Calibración en energía

En un estudio previo [6] se realizó una calibración en energía para dos detectores, uno de NaI(Tl) y otro de LaBr₃(Ce), en el rango desde 0 hasta 1408 keV (ver Figura 5). En general, ambos detectores presentaron una buena linealidad en dicho rango y no se observaron diferencias significativas entre ellos. Aún así, y a fin de considerar los pequeños efectos de no linealidad, se ajustó un polinomio de grado 2 para establecer la relación entre la energía y el número de canal.

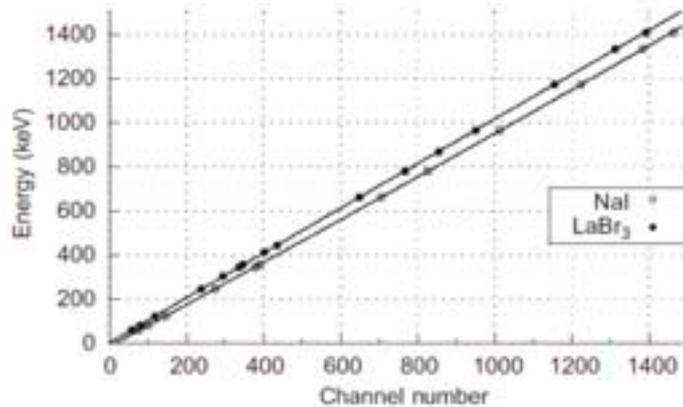


Figura 5: Calibración en energía para un detector de NaI(Tl) y para uno de LaBr₃(Ce) [6].

III.2. Calibración en resolución

La Figura 6, extraída de [6], muestra claramente que la resolución de los detectores de NaI(Tl) es mayor que los de LaBr₃(Ce) en todo el rango energético, excepto a bajas energías. Así, en este estudio, se obtuvieron una resoluciones para el pico de 662 keV del ¹³⁷Cs del 7.0% y del 2.7%, respectivamente.

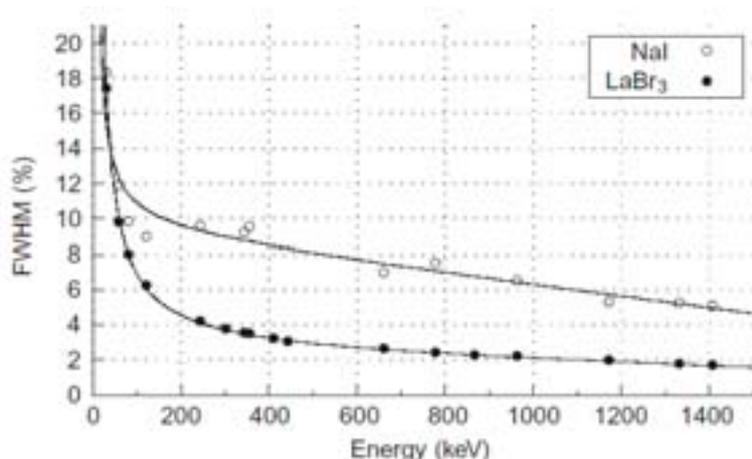


Figura 6: Calibración en resolución de un detector de NaI(Tl) y uno de LaBr₃(Ce) [6].

A modo de ejemplo, en la Figura 7 se muestran los espectros de partículas gamma obtenidos para una fuente de ¹⁵²Eu con un detector de NaI(Tl) y con un detector de LaBr₃(Ce). Los círculos rojos indican zonas donde claramente se observa que el detector de LaBr₃(Ce) puede resolver picos cercanos mejor que el de NaI(Tl).

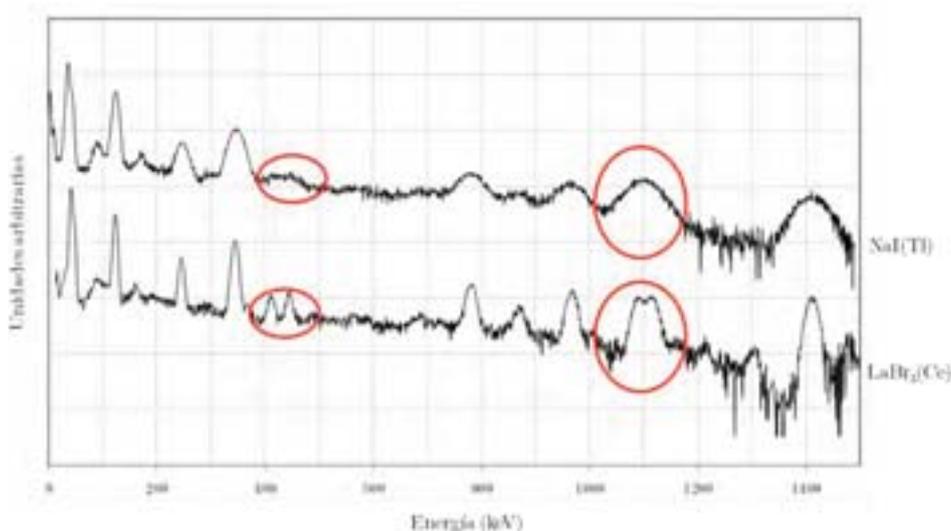


Figura 7: Comparación de dos espectros gamma de ¹⁵²Eu obtenidos con un detector de NaI(Tl) y uno de LaBr₃(Ce). Adaptado de [6].

Tal y como se ha comentado, los detectores de lantano presentan peor resolución a bajas energías (energías muy por debajo de los 100 keV). Este hecho no es ningún impedimento cuando se utilizan en vigilancia radiológica ambiental, puesto que el rango de interés suele estar por encima de los 59.5 keV (energía del ²⁴¹Am). La explicación de este fenómeno es la no-proporcionalidad de la emisión de luz por parte del cristal por keV incidente. Así, la Figura 8 (izquierda) muestra los resultados de un estudio [7] dónde se observa claramente que la resolución del cristal de NaI(Tl) es menor a la del cristal de LaCl₃(Ce) por debajo de los 100 keV. Este hecho queda justificado por el comportamiento del cristal en la emisión

de luz observado en la Figura 8 (derecha), donde se ve claramente que el cristal de NaI(Tl) emite mucha más cantidad de luz a bajas energías que el de LaCl₃(Ce).

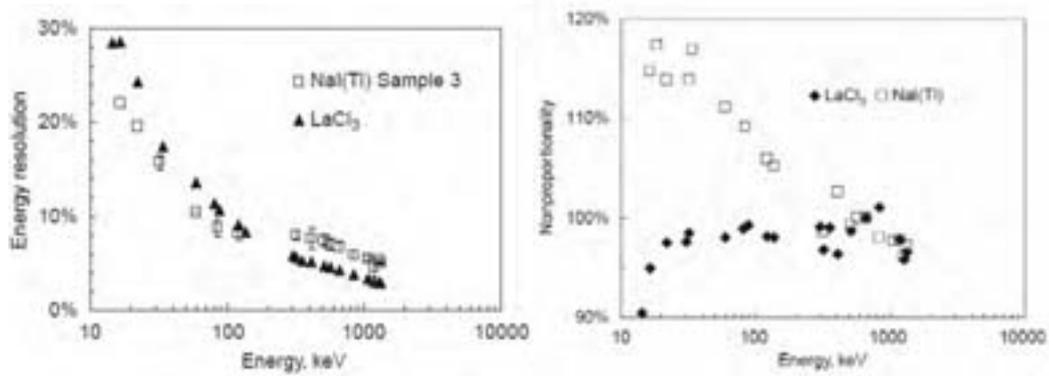


Figura 8: Comparación de la resolución (izquierda) y la no-proporcionalidad de la emisión de luz (derecha) para un detector de NaI(Tl) y uno de LaCl₃(Ce) [7].

III.3. Contaminación interna

El lantano natural contiene ¹³⁸La, un isótopo radiactivo de larga vida con una abundancia del 0,09%. Este isótopo decae mediante dos procesos: captura electrónica seguida de una emisión gamma de 1436 keV y desintegración β⁻ seguida de un fotón de 789 keV. En la Figura 9 se muestra el esquema de desintegración radiactiva.

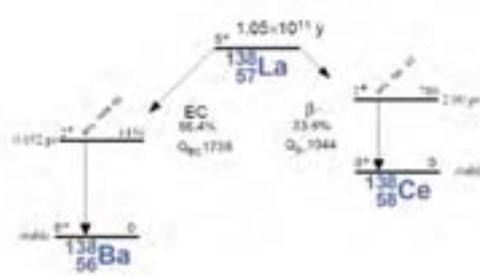


Figura 9: Esquema de desintegración radiactiva del ¹³⁸La [3].

Este isótopo está presente en el material que conforma los cristales de lantano (contaminación interna) y, por tanto, produce un fondo radiactivo inevitable. A continuación, en la Figura 10 se muestra un espectro de fondo de un cristal de LaBr₃(Ce) donde se observa claramente el contenido de ¹³⁸La.

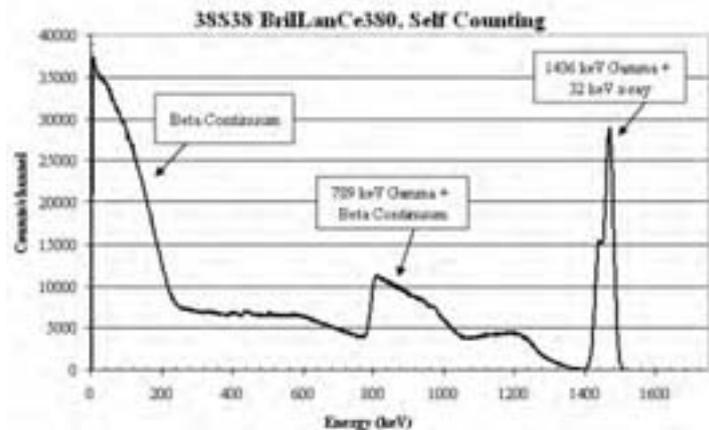


Figura 10: Espectro de fondo de un cristal de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ donde se observa la contaminación interna de ^{138}La [3].

Este fondo radiactivo puede ser un inconveniente a la hora de medir determinados isótopos porque puede interferir con algunos picos. Un claro ejemplo es el del ^{40}K , que emite partículas gamma de 1461 keV, energía muy próxima a los 1436 keV del ^{138}La (que además suelen estar en coincidencia con otros rayos X producidos de unos 32 keV).

Por tanto, sería conveniente que durante el proceso de calibración se caracterizara bien este fondo, con el fin de poder establecer medidas correctoras en los espectros o en los cálculos de áreas.

III.4. Estabilización de espectros

Cuando los detectores se utilizan en campo, estos pueden sufrir cambios bruscos de temperatura que originen un desplazamiento de los picos en los espectros. Así, de no aplicarse ninguna corrección, la calibración en energía queda invalidada y los espectros se distorsionan.

Por tanto, es necesario establecer algún método de estabilización de espectros que compense los cambios de ganancia originados por estos gradientes térmicos. Los métodos más comunes de estabilización son: estabilización digital, estabilización por LED y estabilización mediante software.

III.4.1. Estabilización digital

Este método consiste en la estabilización de los espectros mediante electrónica digital. Así, este sistema produce un ajuste continuo de la ganancia del pre-amplificador hasta que la posición de un pico de referencia en el espectro coincide con la que se ha preestablecido por el usuario. Este método, por tanto, requiere constantemente que en el espectro medido exista un pico de referencia (de energía conocida) que se fija siempre en un mismo canal. Comúnmente, en los detectores de $\text{NaI}(\text{Tl})$, se han utilizado fuentes radiactivas externas o la posición del pico del ^{40}K natural (que se encuentra en gran abundancia en el medio ambiente).

Ahora, con los detectores de lantano, al disponer del fondo radiactivo causado por el ^{138}La , el pico de referencia está siempre garantizado, hecho que facilita la estabilización de los espectros.

III.4.2. Estabilización mediante LED

Como alternativa al método anterior, y especialmente para los espectros donde no se distinga un pico de referencia, se puede usar la luz producida por un LED como pico de referencia [8]. En la Figura 11 se puede ver el esquema de funcionamiento del LED y un detector que incorpora esta tecnología.

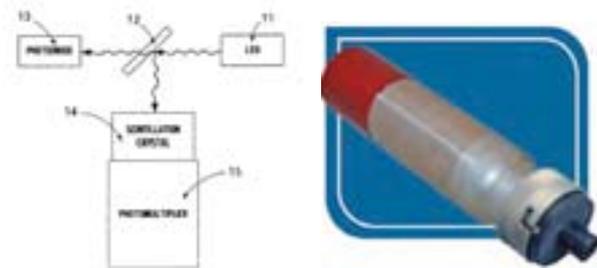


Figura 11: Esquema del sistema de estabilización LED [8] y detector que lo incorpora.

III.4.3. Software

Si no se dispone de electrónica digital, se pueden usar métodos de estabilización de espectros mediante software [9]. En la Figura 12 se muestran espectros de ^{241}Am , ^{137}Cs y ^{60}Co obtenidos con un detector de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ antes y después de ser estabilizados. En este ejemplo, se utiliza el pico de contaminación interna del ^{138}La como referencia para estabilizar todo el espectro.

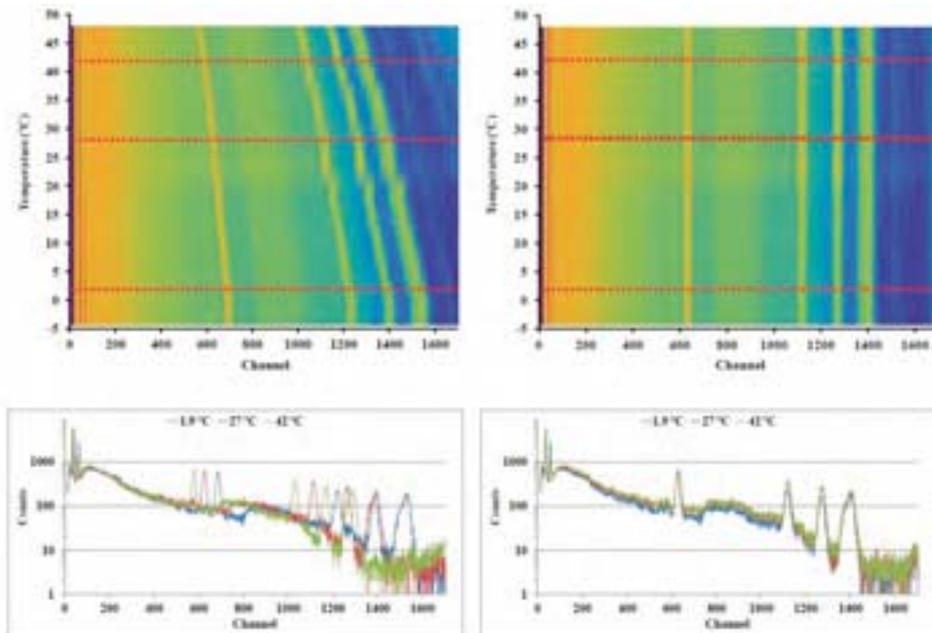


Figura 12: Espectros de ^{241}Am , ^{137}Cs y ^{60}Co obtenidos con un detector de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ sin ser estabilizados(izquierda) y después de ser estabilizados mediante software(derecha) [9].

III.5. Calibración en eficiencia

A fin de relacionar las áreas de los distintos picos con las actividades reales de los isótopos que los producen, es necesaria una calibración en eficiencia. Existen diferentes formas de abordar este tipo de calibración, desde métodos puramente experimentales hasta métodos exclusivamente basados en simulaciones de Monte Carlo, pasando por métodos semi-empíricos que combinan ambos.

Así, cada tipo de geometría de medida dispone de su propia calibración en eficiencia. Por tanto, para una correcta calibración, es necesario conocer la distribución del término fuente, es decir, cómo está distribuida la radiactividad que queremos medir. Desafortunadamente, esta información no siempre está disponible y puede resultar necesario el uso de hipótesis y modelos.

De esta forma, lo más sencillo es suponer que la distribución de radiación es isótropa e homogénea, aunque el modelo se puede complicar tanto como uno desee (especialmente si se utilizan técnicas de Monte Carlo) para incorporar modelos de distribución y dispersión de la radiactividad, ya sea en aire, suelo o agua.

III.6. Calibración en $H^*(10)$

El uso de espectrometría gamma no solo permite el cómputo de las actividades de los distintos isótopos, sino que también permite medir la tasa de dosis equivalente ambiental $H^*(10)$, previa calibración.

En el método descrito en [10] se separa el espectro energético en n regiones y se establece una relación (ver Figura 13) entre el número de cuentas producido en dichas regiones con la tasa de dosis producida por distintos isótopos.

$$\underbrace{\begin{pmatrix} D_1 \\ \vdots \\ D_n \end{pmatrix}}_D = \underbrace{\begin{pmatrix} cps_{1,1} & \dots & cps_{1,p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ cps_{n,1} & & cps_{n,p} \end{pmatrix}}_P \underbrace{\begin{pmatrix} \tau_1 \\ \vdots \\ \tau_n \end{pmatrix}}_X$$

Figura 13: Relación entre la tasa de dosis y las cps en las distintas regiones del espectro según el método descrito en [10].

De esta forma, al tener cada zona del espectro un factor de conversión, la medida de $H^*(10)$ es mucho más precisa que la que se obtiene con los contadores Geiger, cuyo factor suele ser único para todo el rango energético. Este hecho, junto a la buena respuesta a tasas de recuento grandes que ofrecen los detectores de $LaBr_3(Ce)$, los hace buenos candidatos para medir la dosis equivalente ambiental. A modo de ejemplo, en la Figura 14 se pueden observar los factores de conversión para los distintos rangos energéticos considerados para un detector de $LaBr_3(Ce)$ de 1,5"x1,5".

Energy region keV	r
30 - 80	1.27e-04
80 - 160	1.55e-04
160 - 230	6.18e-04
230 - 400	6.85e-04
400 - 720	3.265e-03
720 - 1440	5.991e-03
1440 - 2000	5.5e-05

Figura 14: Factores de conversión de cps a H*(10) para un detector de LaBr₃(Ce) de 1,5"x1,5" en las distintas regiones del espectro consideradas [10].

Además, en comparación con los detectores Geiger, los detectores de LaBr₃(Ce) tienen mucha más sensibilidad. A modo de ejemplo, en la Figura 15 se muestran los resultados de un estudio [11] donde se compara el límite de detección de distintos isótopos medidos con un detector de LaBr₃(Ce) con la concentración de actividad necesaria para incrementar en 0,1 μSv/h la tasa de dosis equivalente ambiental medida con un Geiger.

Nuclide	Gamma energy (keV)	LaBr3 Detection limit (Bq/m ³)	GM-tube alarm limit (Bq/m ³)
Am-241	59.5	200	33000
Co-60	1332	20	250
Cs-137	662	30	1100
I-123	159	50	4000

Figura 15: Comparación del límite de detección de distintos isótopos medidos con un detector de LaBr₃(Ce) con la concentración de actividad necesaria para incrementar en 0,1μSv/h la tasa de dosis equivalente ambiental medida con un Geiger [11].

IV. Utilización en redes automáticas de vigilancia radiológica ambiental

El uso de detectores de LaBr₃(Ce) en redes automáticas de vigilancia radiológica ambiental no está muy extendido, pero aun así, existen ejemplos de países o regiones donde se están usando. A continuación, mostramos como ejemplo los casos de Finlandia y Cataluña.

IV.1. Finlandia

En Finlandia, hay 4 reactores nucleares en funcionamiento, repartidos en 2 centrales nucleares y uno en desarrollo (ver Figura 16, izquierda). Así, existe una red automática de vigilancia radiológica ambiental constituida por Geigers y detectores de LaBr₃(Ce) de 1.5"x1.5" (ver Figura 16, derecha). Tal y como se observa, los detectores de lantano se concentran alrededor de las centrales nucleares como detectores de alerta temprana (el que está al norte de Finlandia se encuentra cercano a una central nuclear en territorio ruso).

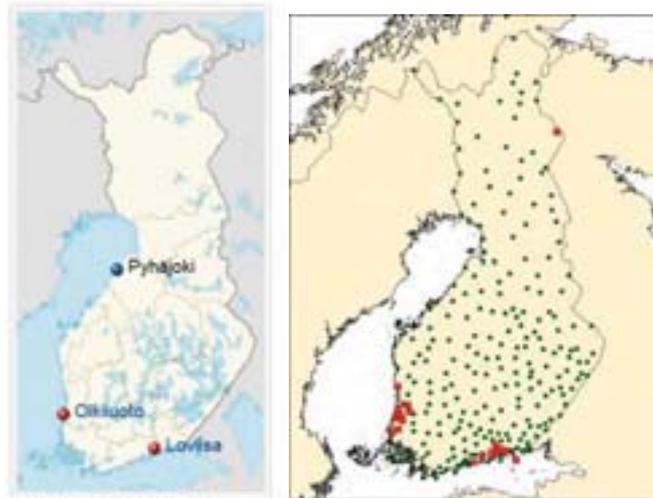


Figura 16: *Izquierda:* Mapa de Finlandia con la localización de las centrales nucleares activas (rojo) y en construcción (azul). *Derecha:* Mapa de Finlandia con la localización de la red automática de vigilancia radiológica ambiental, Geiger (verde) y LaBr₃ (rojo) [11].

IV.2. Cataluña

En Cataluña, hay 3 reactores nucleares en funcionamiento, repartidos en 2 centrales nucleares (ver Figura 17). La red automática de vigilancia radiológica ambiental se divide en dos subredes: la Red General, a lo largo del perímetro de Cataluña (constituida por monitores de aerosoles que miden las concentraciones de actividad alfa, beta, radón e yodos), y la Red de Vigilancia, alrededor de las centrales nucleares (formada por contadores Geiger y dos monitores de río).

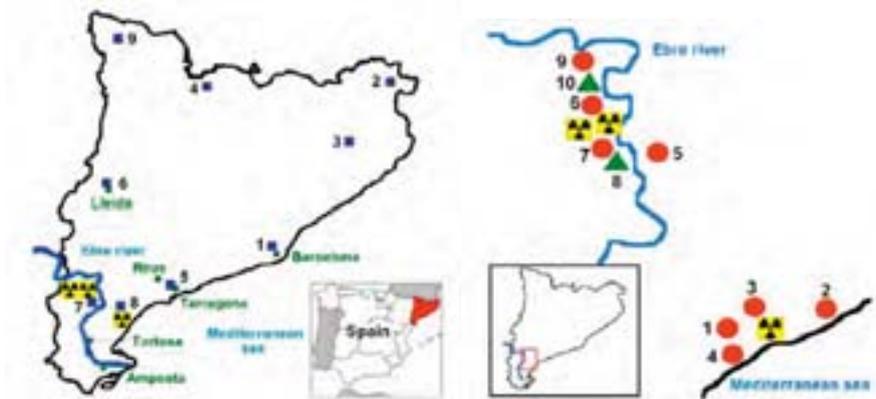


Figura 17: Red automática de vigilancia radiológica de Cataluña. La red General (izquierda) está constituida por monitores de aerosoles (cuadrados azules) y la de Vigilancia (derecha) por contadores Geiger (círculos rojos) y dos monitores de río (triángulos verdes) [12].

Un estudio previo sobre las capacidades de la red, puso de manifiesto la necesidad de incorporar espectrometría gamma en tiempo real [12]. En consecuencia, se inició un proyecto de desarrollo de equipos e implementación de espectrometría gamma en la red, tanto con detectores de NaI(Tl), como con detectores de LaBr₃(Ce). Así, se incorporó espectrometría gamma en los dos monitores de río

[13] y se desarrollaron dos prototipos de medida: uno para la medida de aerosoles sobre filtro de papel [14] y otro para la medida directa de aerosoles y fallout con dos cristales. En la Figura 18 se muestran los esquemas de los distintos equipos desarrollados.

De esta forma, la red catalana cuenta actualmente con: 2 equipos de espectrometría en agua mediante cristales de NaI(Tl); 2 equipos de medida de aerosoles mediante filtro de papel, uno con NaI(Tl) y otro con LaBr₃(Ce); y 2 equipos de medida directa de aerosoles y fallout con 2 cristales de NaI(Tl) y 2 de LaBr₃(Ce), respectivamente. Aunque por ahora se mantienen simultáneamente los equipos de NaI(Tl) con los de LaBr₃(Ce), la tendencia de futuro, será ir reemplazando los primeros por los de LaBr₃(Ce).

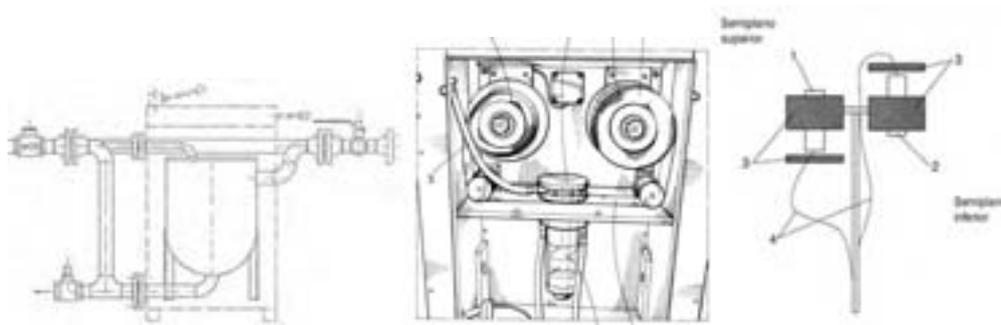


Figura 18: Esquemas de los equipos de medida desarrollados. De izquierda a derecha: monitor de espectrometría en agua, monitor de aerosoles mediante espectrometría sobre filtro de papel y monitor de medida directa de aerosoles y fallout con dos cristales.

V. Conclusiones

Los cristales de LaBr₃(Ce) tienen mejores capacidades de medida espectrométrica que los de NaI(Tl). Por ejemplo, estos producen una mayor emisión de luz y más estable con la temperatura, tienen mayor capacidad de medir tasas de recuento altas, tienen mayor densidad, ofrecen mayor resolución, etc. Por tanto, la única desventaja técnica frente a los cristales de NaI(Tl) es el fondo radiológico propio generado por el ¹³⁸La.

Para el correcto funcionamiento de los detectores de LaBr₃(Ce) es preciso efectuar una completa calibración (energía, resolución, eficiencia) y garantizar la estabilidad de los espectros. Además, es posible efectuar una calibración en H*(10) que proporciona medidas más sensibles que los habituales contadores Geiger.

Una vez garantizados los puntos anteriores, los detectores de LaBr₃(Ce) son aptos para ser usados en redes automáticas de vigilancia radiológica ambiental en tiempo real. Así, la experiencia de la red finlandesa y la renovación de la red catalana avalan este hecho. Finalmente, la incorporación de espectrometría gamma en estas redes ayuda a discriminar el origen de un posible incremento radiológico y a hacer una primera estimación de la actividad de los isótopos involucrados.

VI. Referencias

- [1] M. Moszyński. Inorganic scintillation detectors in γ -ray spectrometry. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 2003; 505: 101-110.
- [2] M.J. Weber. Inorganic scintillators: today and tomorrow. Journal of Luminescence 2002; 100: 35-45.
- [3] Saint-Gobain Crystals. Scintillation Products Technical Note. BrillLanCe™ Scintillators Performance Summary. January, 2009. Disponible en: http://www.detectors.saint-gobain.com/uploadedFiles/SGdetectors/Documents/Technical_Information_Notes/BrillLanCe-Scintillators-Performance-Summary.pdf
- [4] P.R. Menge, G. Gautier, A. Iltis, C. Rozsa, V. Solovyev. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 2007; 579: 6-10.
- [5] P.R. Menge. Presentación de Saint-Gobain. SORMA XI, Ann Arbor MI (26/05/2006). Disponible en: http://www.detectors.saint-gobain.com/uploadedFiles/SGdetectors/Documents/Technical_Information_Notes/BrillLanCe-Presentation-SORMA.pdf.
- [6] R. Casanovas, J.J. Morant, M. Salvadó. Energy and resolution calibration of NaI(Tl) and LaBr₃(Ce) scintillators and validation of an EGS5 Monte Carlo user code for efficiency calculations. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 2012; 675: 78-83.
- [7] M. Balcerzyk, M. Moszyński, M. Kapusta. Comparison of LaCl₃:Ce and NaI(Tl) scintillators in γ -ray spectrometry. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 2005; 537: 50-56.
- [8] V.T. Jordanov, M. Kastner. Stabilized scintillation detector for radiation spectroscopy and method. U.S. Patent. Feb. 28, 2006. US 7,005,646 B1. Disponible en: <https://docushare.icecube.wisc.edu/dsweb/Get/Document-54664/US7005646.pdf>.
- [9] R. Casanovas, J.J. Morant, M. Salvadó. Temperature peak-shift correction methods for NaI(Tl) and LaBr₃(Ce) gamma-ray spectrum stabilization. Radiation Measurements. DOI:10.1016/j.radmeas.2012.06.001.
- [10] H. Toivonen, K. Vesterbacka, A. Pelikan, A. Mattila. LaBr₃ spectrometry for environmental monitoring. Proceedings of 12th International Congress of the International Radiation Protection Association 2008 October 19-24. Buenos Aires, Argentina. Disponible en: <http://www.irpa12.org.ar/fullpapers/FP0611.pdf>.
- [11] A. Mattila, H. Toivonen, K. Vesterbacka, M. Leppänen, S. Salmelin, A. Pelikan. Radiation monitoring network with spectrometric capabilities: implementation of LaBr₃ spectrometers to the Finnish network. Proceedings of Third European IRPA Congress 2010 June 14-18, Helsinki, Finland. Disponible en: <http://www.irpa2010europe.com/pdfs/proceedings/S12-P12.pdf>.
- [12] R. Casanovas, J.J. Morant, M. López, I. Hernández-Girón, E. Batalla, M. Salvadó. 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.

[13] R. Casanovas, A. De Blas, M. Salvadó, X. Serra, J. Toral, J. Sánchez, E. Batalla, M. López, C. Tapia. Desarrollo e implantación de un sistema de monitorización de la medida de concentración de actividad gamma en agua de río e identificación espectrométrica de emisores basado en centelleadores de NaI(Tl). Resultados preliminares. 35 Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española. Sevilla, 2009.

[14] R. Casanovas. Desarrollo de un equipo de medida de la radiactividad en aerosoles, captados en un filtro de papel, con capacidad de análisis mediante espectrometría gamma utilizando un cristal de NaI(Tl). Resultados preliminares. VI Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental. Cáceres, 2010.

Ponencias Jóvenes Investigadores. Sesión 1

Moderadoras: Carme Aguilar (Universitat Rovira i Virgili)
Raquel Idoeta (Universidad del País Vasco).

	<i>Título</i>	<i>Autor/a</i>
1	Niveles de radionucleidos en el aire superficial de las balsas de fosfoyeso de Huelva; implicaciones radiológicas	Manuel Gázquez y Rafael Luis Lozano
2	Determinación de isótopos de U y Th en muestras refractarias	Juan Mantero y Manuel Gázquez
3	Impacto radiológico de los electrodos revestidos de rutilo para soldadura	Saróa Rozas
4	Evaluación de una planta piloto para la eliminación de radionúclidos	Antonio Nieto
5	El Uranio como marcador de procesos en un sistema fluvial: el caso del río Odiel	Mouloud Lehritani
6	Determinación de la relación isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y la concentración de U total en el estuario del río Guadalete (suroeste de España)	Juan Francisco Rodrigo
7	Contenido radiactivo en aguas subterráneas de la isla de Fuerteventura (Canarias)	María López Pérez
8	Estudios experimentales de la relación entre el ^{210}Po depositado en superficies y la concentración retrospectiva de ^{222}Rn en aire de interiores	Julián de la Torre y Ana Belén Ruano
9	Comparación de diferentes técnicas de medida de la concentración de radón en agua	Ana Belén Ruano Julián de la Torre
10	Características de la deposición total en Málaga durante siete años	Elisa Gordo
11	Contaminación radioactiva en el océano Pacífico derivada del accidente nuclear de Fukushima	Nuria Casacuberta

Niveles de radionucleidos en el aire superficial de las balsas de fosfoyeso de Huelva; implicaciones radiológicas.

Manuel Jesús Gázquez y Rafael Luis Lozano ⁽¹⁾

(1) Departamento Física Aplicada. Universidad de Huelva

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar el impacto que las balsas de fosfoyeso de Huelva tienen producen en el aire circundante y en la población cercana. Para ello se tomaron filtros atmosféricos semanalmente durante el año 2010, recogiendo el aerosol PM10 y analizando la concentración de actividad de diferentes radionucleidos naturales presentes en los filtros.

Los resultados indican que las concentraciones de material particulado atmosférico sobre las pilas de fosfoyeso son similares, e incluso algo inferiores a los obtenidos en la estación de referencia. Las concentraciones de radionucleidos presentan un aumento significativo para uranio (^{238}U , ^{235}U y ^{234}U) y ^{230}Th , mientras que para el ^7Be , ^{210}Pb y ^{210}Po , los niveles encontrados son muy similares a los de la estación de referencia.

Además, con los resultados anteriores se procedió a evaluar la dosis por inhalación de aerosoles, pudiéndose concluir que no hay un aumento significativo de la dosis efectiva en los trabajadores del recinto ni la población cercana.

Palabras clave: aerosol, ^7Be , U-series, Th-series, dosis por inhalación.

I. Introducción

Para el estudio medioambiental de la radiactividad presente en una zona se hace necesario el control de la calidad del aire, siendo necesaria la toma de aerosoles atmosféricos. Este hecho cobra vital importancia si tenemos en cuenta que actualmente las balsas de fosfoyeso se encuentran cercanas al núcleo urbano de la ciudad de Huelva.

Por este motivo, en las balsas de fosfoyeso (1200 ha) se hace imprescindible un estudio sistemático de los aerosoles atmosféricos superficiales, pues el material que forma el suelo es rico en radionucleidos de la serie del ^{238}U , debido a su procedencia (tratamiento de la roca fosfórica para la producción de fertilizantes). En caso de haber resuspensión de material podrían encontrarse concentraciones más elevadas de estos radionucleidos que las encontradas en el fondo ambiental.

Por ello, es importante definir un fondo ambiental representativo de la zona con el que poder comparar, así como una estación de referencia. No sólo se expondrán los resultados obtenidos en las balsas de fosfoyeso, sino también los encontrados en otra localización de la provincia de Huelva, tomada como estación de referencia al encontrarse en un paraje natural.

Así el objetivo es determinar las concentraciones de aerosoles presentes en el aire de la zona, así como las concentraciones de actividad de los radionucleidos de interés presentes en dichos aerosoles, pertenecientes a las series radiactivas naturales del ^{238}U y ^{232}Th . Además, se procederá a la evaluación de la dosis efectiva por inhalación del aerosol en aire superficial.

II. Materiales y métodos

II.1. Muestreo

El muestreo se llevó a cabo durante 12 meses (enero a diciembre de 2012), recogiendo muestras de aerosoles atmosféricos superficiales en las balsas de fosfoyeso, así como en la estación de referencia (fondo) El Arenosillo (estación perteneciente al I.N.T.A., situada entre Mazagón y Matalascañas). Por último, para el cálculo del fondo ambiental se ha procedido a realizar la media de los valores medios obtenidos en las estaciones de La Rábida (estación situada en el término de Palos de la Frontera y cercana al polo químico de Huelva), El Carmen (estación situada en el campus universitario del mismo nombre, a las afueras de la ciudad de Huelva), y en la estación de Puerto Real, en Cádiz.

Los muestreos se realizaron semanalmente, comenzando todos los lunes, recogiendo muestras todos los días de la semana, de 9:00 a 19:00 horas (70 horas semanales y un volumen medio de aire de 4760 m^3 por filtro muestreado). Por otro lado, en El Arenosillo, se realizan de forma periódica muestreos de aerosoles desde hace más de 5 años. Dichos muestreos se realizan cada 15 días (salvo por problemas técnicos), con un tiempo de muestreo de 48 horas.

Los muestreos de las balsas y en la estación de Puerto real se tomaron con un captador Andersen de alto volumen, usando un flujo de aire de $68\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$, y capturando la fracción PM10 (aerosoles con diámetro aerodinámico, AMD, igual o menor a $10\text{ }\mu\text{m}$). En las balsas, el captador se situó sobre una plataforma (2 m sobre el suelo) junto a la estación de bombeo.

En El Arenosillo, El Carmen y La Rábida se utilizan captadores de la marca MCV, utilizándose en ambos casos un flujo de aire de $68\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ capturando la fracción de aerosol PM10. El volumen de aire medio muestreado en estas estaciones es aproximadamente de 3264 m^3 .

En todos los muestreos llevados a cabo, se usaron filtros rectangulares de microfibras de cuarzo QF20 Schleicher and Schuell de $22 \times 30\text{ cm}$.

Por último, decir que todas las características de muestreo anteriormente citados cumplen con los requisitos indicados por el CSN, (CSN., Procedimiento 1.7, 2005).

II.2. Medidas de radionucleidos

Los radionucleidos medidos en los filtros recogidos han sido los isotopos de U y Th, ^{210}Pb y ^{210}Po . Sin embargo, no se presentarán los resultados para la serie ^{235}U , ya que las concentraciones de actividad son despreciables con respecto a los demás, debido a la relación isotópica que tiene con el ^{238}U ; $^{235}\text{U} = 0.0455 \times ^{238}\text{U}$.

Una vez recogido el filtro se procede a pesar y se calcula la masa de aerosol o Material Particulado Atmosférico (MPA) depositada sobre él (MPA, en $\mu\text{g m}^{-3}$). Después se corta por la mitad y se pesan ambas partes. Una mitad se envuelve y se destina a la medida de emisores gamma, fundamentalmente ^{210}Pb y ^7Be . La otra mitad es digerida y se destina para la medida de los emisores alfa ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th y ^{210}Po .

Para la determinación de los isótopos de U, Th y ^{210}Po se ha utilizado el método radioquímico secuencial del tributil fosfato (TBP) combinado con resinas de intercambio iónico (UTEVA). Una vez separados los radioelementos de interés (U, Th y Po), éstos se electrodepositan de forma independiente en planchetas de acero inoxidable, a excepción del Po, que se autodeposita sobre planchetas de plata / cobre, siguiendo el método de Pilvió y Bickel [2], con algunas modificaciones del grupo de investigación (pendientes de publicación).

Las planchetas de U, Th y Po han sido contadas en un sistema de espectrometría alfa con detectores de semiconductor, de la marca EG&G Ortec, [3]. Los periodos de recuento van de dos días a cuatro, dependiendo de las concentraciones presentes y de los rendimientos del proceso radioquímico (de 50 a 90%), variando las eficiencias relativas entre el 23% y el 36%.

Los filtros también han sido medidos por espectrometría gamma usando un detector de germanio coaxial con rango extendido (tipo XtRa) de la marca Canberra, con una eficiencia relativa del 38% y FMHW de 0.95 KeV en la línea 122 Kev del ^{57}Co y 1.9 keV en la línea 1333 keV del ^{60}Co . El detector dispone de una cadena electrónica convencional, incluyendo un analizador multicanal. Además se encuentra dentro de un blindaje de acero de un espesor de 15 cm, y dentro de un sótano con paredes de hormigón para disminuir la radiación de fondo. La calibración del detector para la medida de emisores gamma en filtros atmosféricos aparece descrita en [4].

III. Resultados y discusión

III.1. Resultados radiactivos y PM10.

A continuación, en este apartado se procederá al estudio y comparativa tanto del material particulado PM10, como de los radionucleidos más relevantes medidos en la estación de bombeo de las balsas de fosfoyeso y los presentes en la estación tomada como referencia (El Arenosillo).

En la Figura 1 se recogen las concentraciones de aerosoles presentes en el aire superficial, en ambas estaciones de medida. En lo que a las balsas se refiere, observamos que el PM10 presenta unos valores relativamente constantes a lo largo de este periodo de muestreo, encontrándose en un rango de valores de entre 14.8 y 36.9 $\mu\text{g m}^{-3}$, con una media de $26.4 \pm 2.0 \mu\text{g m}^{-3}$ (se indica la incertidumbre estándar de la media).

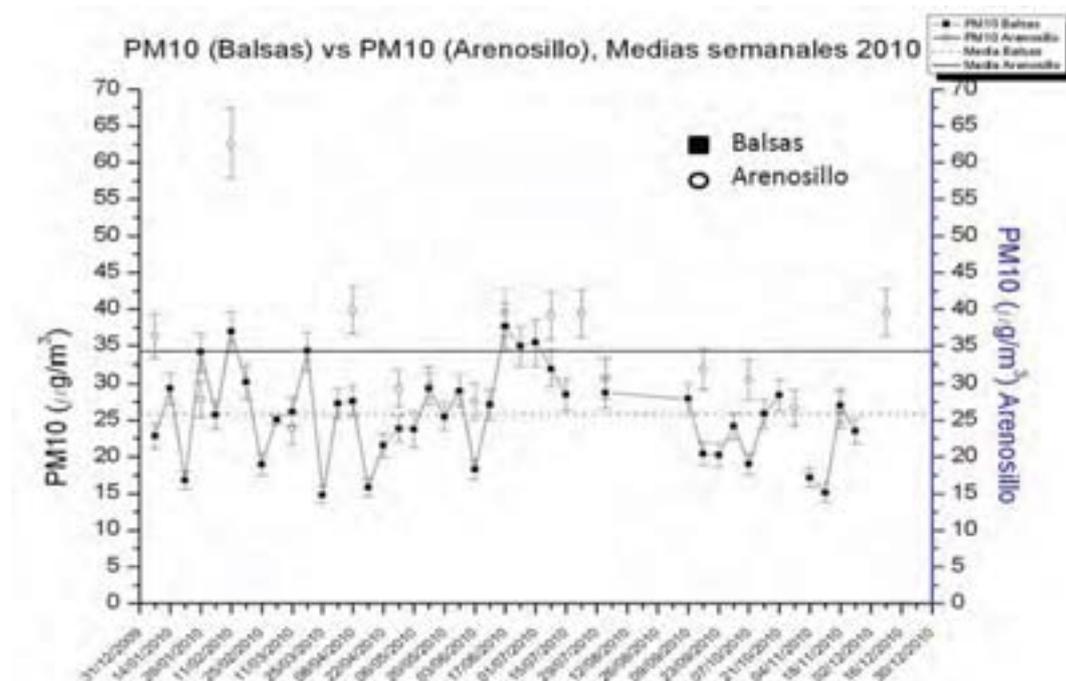


Figura 1. Comparativa del material particulado PM10 recogido en las balsas de fosfoyeso y en la estación de referencia (El Arenosillo).

En cuanto a la estación de referencia, se observa que el material particulado presenta una concentración mayor, con valores comprendidos entre 24 y 63 $\mu\text{g m}^{-3}$ con un valor medio de $38 \pm 10 \mu\text{g m}^{-3}$, como se puede ver en la Figura 1.

Para los radionucleidos de interés, en la Tabla 1 se recogen la concentración media y rangos en las dos estaciones estudiadas, además de presentar concentraciones del fondo ambiental (valor medio de las otras tres estaciones muestreadas). Se observa que el ^{210}Pb varía entre 0.03 y 0.33 mBq m^{-3} , con una media $0.19 \pm 0.03 \text{mBq m}^{-3}$, en la estación situada en las balsas, mientras que para la estación de referencia la variación es sensiblemente mayor entre 0.19 y 0.97 mBq m^{-3} , con un valor medio de $0.33 \pm 0.15 \text{mBq m}^{-3}$. Hay que señalar que de forma natural el ^{210}Pb oscila entre 0.05 y 4 mBq m^{-3} , aunque los valores típicos están entre 0.1 y 1 mBq m^{-3} [5].

Por otro lado, el ^{210}Po presenta un rango de variación entre 2 y 23 $\mu\text{Bq m}^{-3}$, con un valor medio de $11.9 \pm 2.1 \mu\text{Bq m}^{-3}$ en las balsas de fosfoyeso, similar a los valores encontrados en el Arenosillo (Tabla 1). Estos valores se encuentran entre uno y dos órdenes de magnitud inferior que las concentraciones de ^{210}Pb , tal y como ocurre de forma natural en el fondo ambiental [5]. Con lo cual se puede pensar

que el ^{210}Po , descendiente del ^{210}Pb , vía ^{210}Bi [6], proviene en su mayoría del fondo ambiental.

		^{210}Pb (μBqm^{-3})	^{210}Po (μBqm^{-3})	^{238}U (μBqm^{-3})	^{234}U (μBqm^{-3})	^{232}Th (μBqm^{-3})	^{230}Th (μBqm^{-3})
BALSA FERTIBERIA	Media	190 ± 30	11.9±2.1	5.8 ± 1.4	6.1 ± 1.4	0.3 ± 0.1	2.0 ± 0.3
	Rango	30 - 330	2 - 23	0.8- 16.5	0.7 - 17.8	0.109- 0.7	0.99- 3.63
EL ARENOSILLO	Media	330 ± 150	21 ± 10	2.1± 0.5	1.9 ± 0.5	1.0 ± 0.3	1.3 ± 0.7
	Rango	190 - 970	5 - 43	0.7 - 3.0	0.3 - 2.9	0.4 - 1.6	0.3 - 4
FONDO AMBIENTAL	Media	250 ± 50	9.5 ± 4.7	1.4 ± 0.4	1.5 ± 0.3	1.3 ± 0.5	1.4 ± 0.3

Tabla 1. Comparativa de valores medios y rangos de concentraciones de actividad (μBqm^{-3}) medidos en las distintas localizaciones. Las incertidumbres vienen dadas por la desviación estándar de la media

En lo que respecta a los isótopos de uranio (^{238}U y ^{234}U), en las balsas se ha obtenido un rango con valores oscilando entre 0.7 y 17 μBqm^{-3} aproximadamente, con concentraciones medias de $5.8 \pm 1.4 \mu\text{Bqm}^{-3}$ y $6.1 \pm 1.4 \mu\text{Bqm}^{-3}$, para el ^{238}U y el ^{234}U respectivamente, Tabla 1. Es destacable el hecho que estos valores presentan un factor 3 por encima de las concentraciones encontradas tanto en el fondo ambiental como en la estación de El Arenosillo, con valores medios de $2.0 \pm 0.4 \mu\text{Bqm}^{-3}$, para el ^{238}U y ^{234}U . Este hecho es esperable debido a que las concentraciones de actividad del ^{238}U y ^{234}U presente en la roca fosfórica (entre 1000 y 1500 Bq/Kg), por lo que es explicable un enriquecimiento de estos radionucleidos en los fosfoyesos y en el aire superficial que sobre ellos está. Un segundo aspecto a tener en cuenta es que se sigue manteniendo el cociente en torno a la unidad entre ambos radionucleidos, lo que suele ser norma general de forma natural.

En cuanto al ^{230}Th , la concentración obtenida en las balsas presenta un valor medio de $2.0 \pm 0.3 \mu\text{Bqm}^{-3}$, siendo aproximadamente el doble de la encontrada en la estación de referencia. Por otro lado la relación $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ en las balsas es 1/3, inferior a los valores típicos encontrados en los suelos y sedimentos no contaminados que suele estar en torno a la unidad [7], así como en el fondo ambiental.

Por último, la concentración de actividad de ^{232}Th es de $0.3 \pm 0.1 \mu\text{Bqm}^{-3}$, inferior en un factor 3 a lo medido en El Arenosillo y lo calculado como fondo ambiental. Este hecho muestra claramente que en las balsas las concentraciones más altas se dan en los radionucleidos de la serie radiactiva del ^{238}U , serie dominante en la materia prima (fosfato roca) que originan los fosfoyesos.

III.2. Implicaciones radiológicas

El cálculo de las dosis por inhalación de aerosoles se ha basado en la metodología que establece el ANEXO III (Estimación de dosis por exposición interna) del REAL DECRETO 783/2001 [11], de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes. En general,

la dosis efectiva, E, a que se hubiera expuesto un individuo perteneciente al grupo de edad g se determinará con arreglo a la siguiente fórmula:

$$E = E_{external} + \sum_j h(g)_{j \cdot ing} J_{j \cdot ing} + \sum_j h(g)_{j \cdot inh} J_{j \cdot inh} \quad (1)$$

donde $E_{external}$ es la correspondiente dosis efectiva derivada de exposición externa; $h(g)_{j \cdot ing}$ y $h(g)_{j \cdot inh}$ representan la dosis efectiva comprometida por unidad de incorporación, Sv/Bq, por radionucleido j, ingerido o inhalado por un individuo perteneciente al grupo de edad g; $J_{j \cdot ing}$ y $J_{j \cdot inh}$ representan, respectivamente, la correspondiente incorporación, en Bq, por ingestión o inhalación del radionucleido j.

En este caso sólo se ha considerado la vía de inhalación e individuos mayores que 17 años, ya que inicialmente sólo consideramos trabajadores, o personas adultas que estuviesen en las balsas de fosfoyeso. Por otro lado, y siguiendo las instrucciones del Real Decreto anterior, se ha utilizado para cada radionucleido el valor más restrictivo (UNSCEAR 2000 [12]) de la dosis eficaz por unidad de incorporación ($h(g)$) que indica el Real Decreto 783/2001 [11].

En este, y expresando la ecuación anterior en función de las cantidades medibles directamente o tabuladas para una persona estándar [13], para el cálculo de la dosis efectiva por inhalación de aerosoles, obtenemos la expresión:

$$D_{inh,j} = C_j \cdot F_{inh} \cdot T \cdot B \cdot h(g)_j \quad (2)$$

Donde, $D_{inh,j}$ es la dosis individual anual para un determinado grupo y radionucleido i ($Sv \cdot a^{-1}$). C_j es la concentración del radionucleido j en el aire ($Bq \cdot m^{-3}$), extrapolando dicha concentración a 1 año. F_{inh} es la fracción de aerosol inhalable. Asumimos que es 1. T es el factor de ocupación para los trabajadores, o público general (ha^{-1}). B es la tasa de inhalación para el grupo en cuestión ($m^3 \cdot h^{-1}$), que considerando una actividad física media es de $B = 1.5 \text{ Bq} \cdot m^{-3}$ (ICRP, 1994 [14]) y $h(g)_j$ es el factor de dosis de inhalación ($Sv \cdot Bq^{-1}$), para un grupo de personas determinado, según la edad, y para el radionucleido “j” [11].

En cuanto a la dosis efectiva total por inhalación de aerosoles percibida por un trabajador, o una persona del público (Tabla 2), se puede estimar sin más que tener en cuenta las actividades calculadas en las balsas de fosfoyeso, sin restarle el fondo ambiental.

	Trabajadores	Público general	
Dosis ($msv \cdot a^{-1}$)	ejercicio ligero	0.0004	0.007
	ejercicio medio	0.0011	0.019
	ejercicio alto	0.0023	0.039

Tabla 2. Dosis efectiva total por inhalación de aerosoles en las balsas de fosfoyesos.

Teniendo en cuenta que en radiación natural el criterio de dosis establecido para la dosis efectiva total es 1 mSv al año, dicho valor no se supera en ningún momento (ni para trabajadores ni para el público general), siendo los valores obtenidos entre 50 y 1000 veces más pequeños.

IV. Conclusiones

Los resultados muestran que no hay un aumento del material particulado atmosférico (MPA), en las balsas de fosfoyeso respecto de la estación de referencia y en el fondo ambiental considerado. Este hecho se debe a que no ha tenido lugar resuspensión del material presente en las balsas, no superándose en ningún caso el valor límite establecido para el MPA por la legislación laboral, fijado en 10 mg/m³.

En cuanto a los radionucleidos de interés, para el ²¹⁰Pb y el ²¹⁰Po, las concentraciones de actividad encontradas son similares tanto en las balsas como en la estación de El Arenosillo y en el fondo ambiental.

Es destacable la concentración de actividad correspondiente tanto al ²³⁸U como al ²³⁴U, encontrándose un factor 3 por encima del fondo ambiental, resultado esperable debido al enriquecimiento de este radionucleido en los fosfoyesos.

En lo que se refiere al ²³⁰Th presenta un enriquecimiento en las balsas respecto a El Arenosillo y al fondo en un factor 2. Pese a que este radionucleido es de la serie radiactiva del ²³⁸U, no parece tener un aumento tan significativo como ocurre con los isótopos de U.

Por otro lado la concentración de actividad de ²³²Th es tres veces inferior que el fondo, resultado esperable pues el suelo de fosfoyeso de la zona tiene una composición pobre en este radionucleido.

En cuanto a las dosis efectivas totales, se encuentran valores del orden del micro sievert por año, estando muy por debajo del criterio de dosis establecido para radiación natural, y que es de 1 mili sievert al año.

Por último, es importante resaltar que la mayor parte de la época de estudio ha correspondido con un ciclo de lluvias muy intenso y continuado, y por tanto los valores encontrados tienen una fuerte dependencia con estas circunstancias atmosféricas. Sería recomendable continuar con el estudio para tener datos de todo un año meteorológico.

V. Referencias

[1] CSN. Procedimiento de toma de muestras de aerosoles y radioyodos para la determinación de la radiactividad. Serie de Vigilancia Radiológica Ambiental. Procedimiento 1.7. Colección de Informes Técnicos 11. 2005.

- [2] R. Pilvió and Michael Bickel. Actinoid separations by extraction chromatography. *Applied Radiation and Isotopes* 2000; 53(1-2): 273-277.
- [3] J.L. Aguado, . . Bol var, . . an iguel, . arc a-Tenorio. Ra and U isotopes determination in phosphogypsum leachates by alpha-particle spectrometry. *Radioactivity in the environment* 2005; 7: 160-165.
- [4] F. Martínez-Ruiz, E. Borrego, E.G. San Miguel, J.P. Bolívar. An efficiency calibration for ^{210}Pb and ^7Be measurements by gamma-ray spectrometry in atmospheric filters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2007; 580(1): 663-666.
- [5] . Baskaran, pecial Volume: “International Topical Conference on o and radioactive b Isotopes”. 26-28 October 2009, Seville, Spain. *Journal of Environmental Radioactivity*. 19th May 2010.
- [6] J. S. Gaffney, Nancy A. Marley, Mary M Cunningham. Natural radionuclides in fine aerosols in the Pittsburgh area. *Atmospheric Environment* 2004; 38(20): 3191 – 3200.
- [7] . . Bol var, . arc a-Tenorio, J. L. Mas, F. Vaca. Radioactive impact in sediments from an estuarine system affected by industrial wastes releases. *Environment International* 2002; 27(8): 639 – 645.
- [8] E. Borrego, J.L. Mas, J.E. Martín, J.P. Bolívar, F. Vaca, J.L. Aguado. Radioactivity levels in aerosol particles surrounding a large TENORM waste repository after application of preliminary restoration work. *Science of Total Environment* 2007; 377(1): 27- 35.
- [9] R. Winkler, F. Dietl, G. Frank, J. Tschiersch. Temporal variation of ^7Be and ^{210}Pb size distributions in ambient aerosol. *Atmospheric Environment* 1998; 32(6): 983-991.
- [10] N.A. Marley, J.S. Gaffney, P.J. Drayton, M.M.Cunningham, K.A. Orlandini, R. Paode, . Measurement of ^{210}Pb , ^{210}Po , and ^{210}Bi in size fractioned atmospheric aerosols: An estimate of fine aerosol residence times. *Aerosol Science Technology* 2000; 32(6): 569-583.
- [11] Real Decreto 783/2001, de 16 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes. Anexo III.
- [12] UNSCEAR 2000. Sources and effects of Ionizing Radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) Report to the General Assembly with Scientific Annexes, United Nations, Volume I.
- [13] Birky B. K. Inhalation doses and regulatory policy in wet acid processing of sedimentary phosphate rock. *NORM V*, 247-257 (2007).
- [14] ICRP (1994). Human respiratory tract model for radiological protection. ICRP Publication 66. *Annals of the ICRP* 24 (1-3).

Determinación de isótopos de U y Th en muestras refractarias.

Juan Mantero¹ y Manuel Gazquez²

(1) Departamento Física Aplicada II. Universidad de Sevilla.

(2) Departamento de Física Aplicada, Universidad de Huelva.

Palabras clave: Uranio, Torio, disolución total, fusión alcalina, digestión microondas

1. Introducción

En el ámbito de la radiactividad medioambiental, con cierta frecuencia pueden aparecer muestras que contienen una fracción significativa de material refractario, especialmente cuando se trabaja con muestras procedentes de industrias NORM, y en las que estemos interesados en conocer la concentración de actividad de los isótopos tanto de U como de Th emisores alfa que puedan contener. En este caso es bien conocido que la espectrometría alfa es una técnica muy válida para evaluar su presencia en ese tipo de matrices.

Esta técnica requiere de un tratamiento radioquímico previo para separar los elementos de interés y eliminar interferentes que pudiesen afectar en la medida posterior. El primer paso en este procedimiento es el de disolución de la muestra. En este trabajo se ha comprobado que si estas muestras fueran tratadas con un ataque ácido convencional (leaching o digestión atmosférica), no se conseguiría la puesta en disolución de todo el U y Th presentes en esas muestras. Por ello es necesario plantearse la búsqueda de un método alternativo para conseguir una disolución completa de éstas.

Esta contribución presenta una doble vía para llevar a cabo dicha disolución total: la digestión mediante microondas y el uso de un método de fusión alcalina. En la bibliografía existen descritos procesos de fusión mediante distintas sales como Na_2CO_3 , Na_2O_2 , NaOH o H_3PO_4 entre otras [1-4], si bien el método seguido por nosotros usará como fundente el KHSO_4 . Dicho proceso procede de los análisis rutinarios que se llevan a cabo en el control de la composición y elementos traza en la materia prima y co-productos de la industria del TiO_2 mediante técnicas como ICP [5] o AAS [6] y que nosotros hemos adaptado para espectrometría alfa.

Tanto la fusión como la digestión con microondas se describirán en detalle mostrándose los resultados obtenidos sobre un mismo conjunto de muestras en las que el método de digestión bajo evaluación es seguido en todos los casos de la separación U/Th con resinas de extracción cromatográfica y de una etapa final de electrodeposición sobre planchas de acero antes de ser medidas en un equipo AlphaAnalyst de Camberra.

Adicionalmente se comparan los dos procedimientos de digestión total mostrando las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos, si bien cabe destacar que el procedimiento de fusión alcalina es simple de aplicar, no requiere del uso de ácidos muy fuertes (como HF o KMnO_4), ni el uso de sistemas digestores microondas, lo que lo convierte en un método asequible a la hora de ser implantado en un laboratorio de radioactividad medioambiental.

2. Materiales y Métodos

En este apartado se describen los sistemas utilizados en este trabajo, así como los tipos de muestras analizadas y los distintos tratamientos aplicados sobre las mismas.

2.1 Sistemas de digestión

El microondas utilizado ha sido el Multiwave 3000 de Anton Paar. Está equipado con un rotor de 8 vasos (tipo XF100) capaces de trabajar a una presión controlada de 60 bar y soportar temperaturas de hasta 260°C. Este sistema posee control de presión y temperatura individualizado en casa vaso. Al trabajar en vasos con presión controlada, ningún gas o elemento volátil escapa del recipiente durante el proceso de digestión. Los vasos están realizados en teflón y van embutidos en una camisa de cerámica que aporta rigidez al conjunto.

En cuanto al procedimiento de fusión alcalina, se necesita un crisol de cuarzo, mechero Bunsen y un horno o mufla convencional, que en nuestro caso ha sido un SELECTA modelo 367PE de 3000W de potencia.

2.2 Sistemas de medida

Las medidas por espectrometría gamma realizadas en este trabajo se han llevado a cabo con un detector coaxial de Ge de Rango extendido (XtRa) y eficiencia relativa 37,1% con 1,76 KeV de FWHM para la emisión de 1332 keV del ^{60}Co certificado en origen. Este sistema cuenta con un blindaje pasivo de 10 cm de Pb antiguo además de poseer un blindaje activo formado por un sistema veto (centellador de plástico modelo Bicron BC-418) que trabaja en modo anticoincidencia con el XtRa y que ayuda notablemente en la reducción del fondo del sistema de medida [7].

La espectrometría alfa, se ha realizado mediante detectores de silicio de implantación iónica tipo PIPS, alojados en un equipo *Alpha-analyst* de Canberra. Este sistema está compuesto por 8 cámaras independientes de las que cuatro se dedican exclusivamente al U, dos al Th y las dos últimas a la medida de Po. El AMD que nos da este sistema en medidas de 250000s es aproximadamente de 0,1-0,2 Bq tanto para isótopos U como de Th.

2.3 Tipos de muestras

En este trabajo se han usado muestras provenientes de dos entornos distintos: uno industrial y otro medioambiental. De cada muestra, se han tomado cuatro

alícuotas de cara a la reproducibilidad de los resultados y se les han aplicado los distintos métodos de digestión que se comparan aquí.

Por un lado, muestras del proceso industrial de síntesis de pigmentos de TiO_2 (industria NORM) donde se han tomado 5 muestras: ILMS, ILMB, ATOLV, Escoria y Lodos. Las dos primeras (ILMS, ILMB) son Ilmenitas (40-60% contenido en TiO_2 y el resto en su mayoría en óxidos férricos) de distinto origen. La Escoria procede de ilmenita que ha sido tratada en la industria de la acería donde se ha retirado gran parte del Fe que contienen, por lo que es de esperar que esta escoria de ilmenita, tenga mayor proporción de Ti que las ilmenitas. ILMS, ILMB y Escorias son pulverizadas y mezcladas antes de entrar al proceso industrial dando lugar a la muestra ATOLV. Los Lodos se corresponden con la materia sólida remanente no disuelta tras el ataque inicial a la ilmenita con H_2SO_4 al 98%, con lo que contendrá la fracción inatacada que no ha respondido a dicha digestión.

En cuanto a las muestras medioambientales, sedimentos de la ría de Huelva procedentes del entorno de los ríos Tinto y Odiel cuyas riberas se han visto afectadas por actividades industriales en los años 80 que contaminaron, entre otros, mediante vertidos directos o indirectos asociados al apilamiento de fosfoyesos el lecho de ambos ríos hasta su desembocadura en el océano atlántico. Muestra T2 procedente del Tinto y cercana a las balsas de fosfoyesos y muestras OT1 y OT5 de la confluencia de ambos ríos.

2.4 Metodología empleada

La Figura 1 muestra el esquema general seguido en las muestras, siendo el paso 1 el objeto de estudio en este trabajo. La Tabla 1 resume los distintos pasos seguidos en el proceso de Leaching, la Tabla 2 en la fusión y la Tabla 3 para el caso de la digestión asistida por microondas.

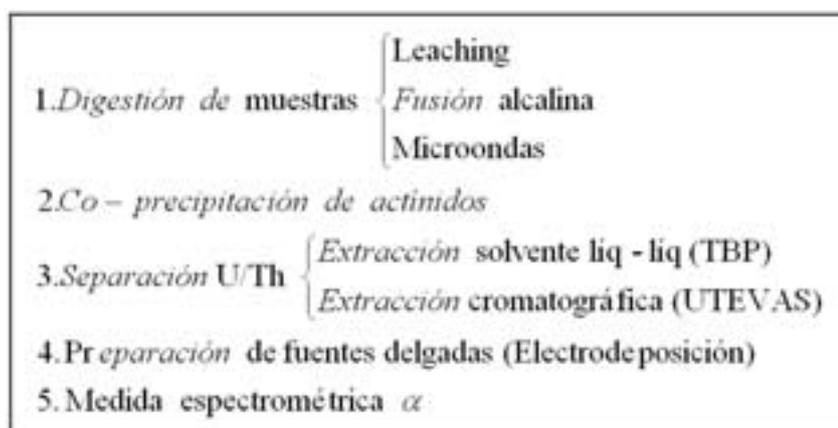


Figura 1. Metodología seguida para la determinación de U y Th

Las disoluciones obtenidas tras la digestión, siguen el procedimiento de co-precipitación de actínidos [8] generando un residuo seco que será disuelto en HNO_3 3M, para el caso de separación secuencial mediante resinas de extracción

cromatográfica UTEVA [9] o bien se disolverá en HNO₃ 8M, para la extracción solvente mediante TBP [10]. Se generan así dos fracciones, una que contiene U y otra con Th que serán electrodepositadas sobre planchetas de acero y finalmente medidas en el sistema Alpha Analyst.

PROCESO	DESCRIPCIÓN
Calcinación.	Se toma 1 gramo de muestra y se calcina a 600°C durante un día con rampa de subida a 200°C, 400°C y finalmente 600°C
Trazado.	Una vez enfriada la muestra, se añade una cantidad conocida de ²³² U y ²²⁹ Th como trazadores.
Inicio del ataque ácido.	Se añaden 45 mL de Agua Regia a la muestra calcinada y se deja agitando a 50°C unas 4 horas como mínimo.
H ₂ O ₂	Se añaden 12 mL de peróxido de hidrógeno gota a gota
HNO ₃ Concentrado.	Se añaden 45 mL de HNO ₃ concentrado y se deja agitándose durante 12 horas sin calentar.
HNO ₃ (8M) Fin del ataque.	Se añaden 30 ml de HNO ₃ 8M y se filtra la solución

Tabla 1. Proceso de Leaching seguido con las muestras

PROCESO	DESCRIPCIÓN
Fundición de la sal	Se coloca en un crisol de cuarzo 25 g de sal de KHSO ₄ y se funden usando un mechero Bunsen hasta quedar transparente y se deja enfriar.
Trazado + fundición	Se añaden 0,2 g de muestra y los trazadores de U y Th. Se procede entonces con una nueva etapa de fundición en el mechero Bunsen hasta que la mezcla tome un color caramelizado
Proceso de fusión	En ese instante, se retira el crisol del quemador y se lleva a un horno precalentado a 800°C donde se lleva a cabo la fusión durante 20 minutos.
Enfriado de la muestra	Se saca el crisol del horno (con la mezcla de color naranja) y se deja enfriar hasta que tome un color blanquecino.
Baño de HNO ₃ 8M.	Entonces se deposita el crisol completo en un vaso de HNO ₃ que debe estar entorno a los 90°C. Tras unos minutos se habrá disuelto por completo el contenido del crisol

Tabla 2. Metodología aplicada en la fusión alcalina

Etapa	Protocolo para digestión			Proceso de complejación		
	Tiempo (min)	Potencia (W)	Reactivos	Tiempo (min)	Potencia (W)	Reactivos
1)rampa de subida	10	0-800	2 mL HNO ₃	0	0	24 mL H ₃ BO ₃
2)mantenimiento	60	800	2 mL HCl	20	800	
3)enfriamiento	20	0	4 mL HF	20	0	

Tabla 3: Protocolo de digestión cerrada en microondas con HF seguido de etapa de complejación mediante bórico.

3 Resultados y discusión

Las incertidumbres que aparecen en este trabajo se expresan con criterio 1- σ . Y dado que cada resultado proviene del promedio sobre 4 alícuotas, lo que se representa dicha incertidumbre será la desviación estándar.

En principio, en las tres ilmenitas cabría esperar equilibrio secular pues se trata de materia prima no modificada previamente. Tras su envasado y sellado en una geometría cilíndrica bien definida y transcurridas varias semanas son medidas vía gamma. Los resultados de estas medidas se presentan en la Tabla 4 donde se confirma este equilibrio secular tanto en la cadena del ²³⁸U (entorno a 95 Bq/kg) como del ²³²Th (entre 300 Bq/kg y 400 Bq/kg según la muestra). Dichos valores promedios se muestran al final de la tabla.

Gamma	²¹⁴ Pb	²¹⁴ Pb	²¹⁴ Bi	²¹⁴ Bi	²¹⁴ Ac	Promedio serie ²³⁸ U (Bq/kg)	Promedio serie ²³² Th (Bq/kg)
	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)		
A-ILMS	355±62	94 ± 17	92±17	412±79	394±77	93±1	387±29
A-ILMB	264±46	93 ± 17	91±17	298±57	297±58	92±1	286±19
A-TOLV	315±16	98 ± 5	91±5	322±18	303±18	95±5	313±10

Tabla 4. Resultados gamma en ilmenitas.

En el resto de muestras, no cabe esperar un equilibrio secular en ambas series puesto que han sufrido diversos tratamientos químicos con la consecuente separación de elementos y ruptura del equilibrio en las series. Sirva de ejemplo la Tabla 5 donde se puede observar el enriquecimiento en Ra de la serie del ²³²Th que se ha producido en los lodos, y cómo la escoria, que inicialmente era ilmenita, tras serle extraído el Fe en la acería, presenta unos niveles muy bajos de radionúclidos de ambas series radiactivas.

	^{238}Th	^{226}Ra	^{226}Ra	^{238}Th	^{226}Ra	^{40}K
Gamma	^{212}Pb (Bq/kg)	^{214}Pb (Bq/kg)	^{214}Bi (Bq/kg)	^{212}Bi (Bq/kg)	^{228}Ac (Bq/kg)	^{40}K (Bq/kg)
Lodo	861±52	1202±74	1091±70	1059±80	3942±264	413±34
Escoña	27±2	13±1	11±1	27±2	27±2	8±2

Tabla 5. Resultados gamma en lodos y escoria.

Los resultados de aplicar los distintos procedimientos de digestión en estas tres muestras con equilibrio secular y su posterior análisis por espectrometría alfa de los Isótopos de U y Th se muestran agrupados según la serie a la que pertenezcan. La Tabla 6 recoge los resultados agrupados en la serie del ^{238}U . Aquí se puede apreciar cómo el leaching genera resultados más bajos que la Fusión y el microondas. Este comportamiento se extiende también a la serie del ^{232}Th como se muestra en la Tabla 7. Poniendo de manifiesto claramente que el ataque ácido con agua regia de estas matrices deja una fracción considerable sin disolver.

Muestra	Leaching			Fusión alcalina			Microondas		
	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{238}U	^{234}U	^{230}Th
ILMB	41±1	22±1	30±1	101±5	113±5	112±9	85±9	96±7	100±6
ILMS	14±1	13±1	34±1	87±4	117±5	130±13	64±4	74±3	98±7
ATOLV	28±1	21±1	41±2	83±7	96±6	107±8	84±13	100±11	102±8

Tabla 6. Resultados vía alfa (Bq/kg) en isótopos de la serie del ^{238}U en muestras de ilmenita con tres métodos diferentes de digestión.

Muestra	Leaching	Fusión alcalina	Microondas
	^{232}Th	^{232}Th	^{232}Th
ILMB	224±7	279±18	263±15
ILMS	244±7	363±30	297±10
ATOLV	258±8	301±28	305±15

Tabla 7. Resultados vía alfa (Bq/kg) de ^{232}Th en muestras de ilmenita con tres métodos diferentes de digestión.

La Figura 2 recoge gráficamente la comparativa de los promedios de la Tabla 4 con los promedios que generan los resultados de las Tablas 6 y 7 agrupados por serie. Se observa ahora que tanto la fusión como el microondas se solapan con lo esperado vía gamma, corroborando la bondad de ambos métodos de digestión. En cuanto al leaching, no obstante, se deduce de esta figura que funciona mejor en el

^{232}Th que en el ^{238}U lo cual nos dice que el U está más fuertemente ligado a la fracción refractaria en estas matrices que la fracción de Th.

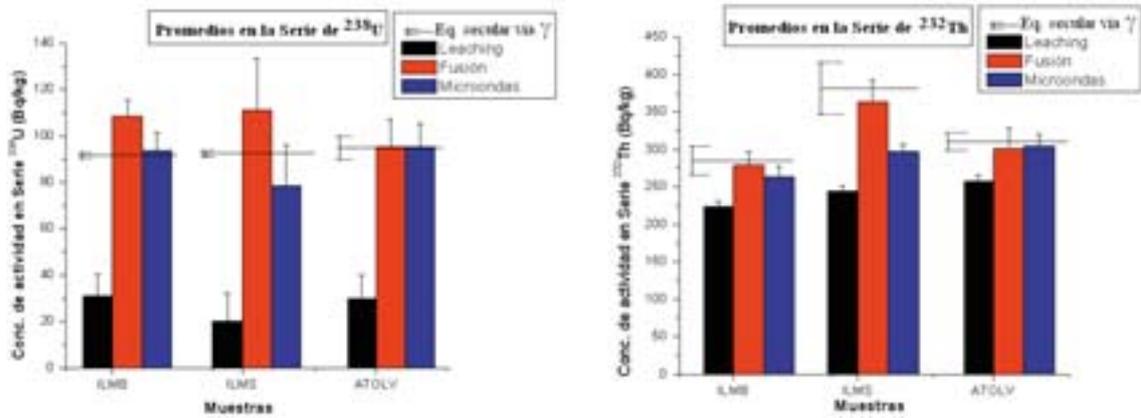


Figura 2. Comparativa alfa-gamma de promedios en la serie del ^{238}U (izquierda) y ^{232}Th (derecha) en muestras refractarias.

Adicionalmente a este test realizado para corroborar la eficiencia en cuanto a la disolución total de la muestra, se puede ver en Mantero et al 2010 [11] el método de fusión aplicado sobre muestras de referencia de la IAEA de forma que consideramos validado dicho procedimiento.

Una vez establecidos tanto la fusión como el procedimiento con el microondas, nos planteamos su aplicación a otras muestras. En este sentido, en la Tabla 8 se pueden ver los resultados de aplicar los tres procedimientos de digestión tanto a Lodos como Escorias procedentes del mismo entorno industrial que las ilmenitas. Se han omitido los resultados de ^{234}U por presentar siempre valores muy similares al ^{238}U . De nuevo aquí, se observa el mismo comportamiento anterior, esto es, leaching llevando a cabo una digestión incompleta y fusión/microondas dando resultados compatibles entre sí. En particular es destacable la diferencia del resultado obtenido en los lodos, pues hay un orden de magnitud entre los resultados del Leaching y los métodos de disolución total. Asumiendo dicha disolución en los lodos, los resultados vía alfa, corroboran la pérdida de equilibrio secular al compararlos con los resultados de la Tabla 5 donde hay valores entorno a 1000 Bq/kg en elementos de la serie del ^{238}U .

Muestra	Leaching			Fusión alcalina			Microondas		
	^{238}U	^{230}Th	^{232}Th	^{238}U	^{230}Th	^{232}Th	^{238}U	^{230}Th	^{232}Th
Lodo	8±1	17±1	41±1	142±12	299±18	247±23	132±13	257±21	199±34
Escoria	1,7±0,4	8±1	6±1	11±2	25±5	32±6	13±4	22±7	31±8

Tabla 8. Resultados vía alfa (Bq/kg) en muestras procedentes de una industria NORM con tres métodos diferentes de digestión.

En cuanto a los sedimentos del entorno de la ría de Huelva, sus resultados se muestran en la Tabla 9. En este caso, dichas muestras sólo han sido analizadas una vez, por lo que no se trata de promedios como en el caso de resultados anteriores. Como comportamiento general, de nuevo se pueden observar que los valores tanto de fusión como de microondas son más altos que los de leaching. No obstante, al proceder estos sedimentos de diversos emplazamientos, presentan composiciones muy distintas entre sí y eso será vital a la hora de llevar a cabo la digestión por microondas. Por ejemplo, la OT5 es un sedimento mezclado con arena de playa, por lo que un leaching poco puede extraer de él, mientras que la fusión logra resultados que superan incluso a la digestión por microondas con HF. Esto se debe a que el proceso de ataque con microondas no es siempre igual, pues dependiendo del tipo de matriz que esté en digestión en ese momento, se pueden producir variaciones de presión o reacciones espontáneas en alguno de los liners del rotor que hagan que el sistema disminuya su potencia de forma automática para solucionar esas sobrepresiones, y si bien el procedimiento indica que ha finalizado con éxito, somos conscientes de que la digestión no se ha realizado a la potencia debida con lo que las muestras que formaban parte de esa tanda de digestiones, pueden presentar digestiones parciales aun habiendo usado HF.

Muestra	Leaching			Fusión alcalina			Microondas		
	²³⁸ U	²³⁰ Th	²³² Th	²³⁸ U	²³⁰ Th	²³² Th	²³⁸ U	²³⁰ Th	²³² Th
T2	170±5	22±2	30±3	223±6	89±3	55±2	316±37	91±4	45±3
OT1	91±3	103±4	32±2	113±8	113±11	58±7	127±4	101±4	45±2
OT5	6,7±0,4	16±10	11±1	40±2	72±4	59±4	15±1	20±2	10±2

Tabla 9. Resultados vía alfa (Bq/kg) en muestras de sedimentos con tres métodos diferentes de digestión.

En el apartado de rendimientos químicos, para el U, los rendimientos han oscilado entre el 40-90% generando un promedio del 65% para el total de las muestras analizadas en este trabajo. No se ha observado que ninguna técnica destaque respecto de la otra en este aspecto. Indicar que en dos alícuotas, dicho rendimiento ha estado por debajo de ese 40% y no han sido considerados en los promedios para U. En cuanto al Th, los rendimientos han sido algo más bajos, oscilando entre el 30-80% con un promedio del 58%, y de nuevo alguna alícuota por debajo de ese 30% que ha sido descartada.

Desde un punto de vista metodológico, y dado que los resultados indican que tanto la fusión como el microondas consiguen nuestro objetivo de disolver la muestra en un grado bastante alto, cabría añadir además que estos métodos son más rápidos de ejecutar en el laboratorio que un leaching normal y además consumen menos reactivos. No obstante, el sistema digestor microondas es muy sensible a que en una misma digestión haya muestras con composiciones distintas,

pues pueden limitar el proceso de digestión del resto de muestras en los liners y generar digestiones parciales como ha ocurrido con algunos sedimentos. Adicionalmente se necesita una inversión inicial considerable en el caso de un microondas, y es por este motivo, que la fusión alcalina se presenta entonces como un método rápido, fiable, y que no necesita de dicha inversión por parte de un laboratorio de radioactividad medioambiental que quiera implementar una técnica de digestión efectiva sin el uso de ácidos tipo fluorhídrico o perclórico.

4 Conclusiones

En este trabajo se han mostrado tres técnicas de digestión sobre muestras con una fracción considerable de contenido refractario: leaching, fusión alcalina y digestión cerrada con HF en microondas, para la determinación de isótopos de U y Th. Las tres técnicas tienen buenos rendimientos químicos, si bien de cara a unos resultados más realistas, la fusión y el microondas se perfilan como las técnicas más eficientes puesto que no sólo consiguen romper la matriz refractaria sino que además son más rápidas de ejecutar y usan menor cantidad de reactivos que una digestión convencional en abierto o leaching.

Comparando microondas y fusión alcalina, se puede optar por esta última dado que no requiere un sistema digestor ni el uso de reactivos fuertes, con lo que se presenta como una técnica óptima para ser implantada en cualquier laboratorio de radioactividad medioambiental.

5 Agradecimientos

Este trabajo ha contado con la inestimable coordinación de los doctores R. García-Tenorio, J.P.Bolívar y S. Hurtado y el apoyo técnico de J. Díaz. Uno de los autores (JM) agradece a la Junta de Andalucía su apoyo a través de una beca en Áreas Docentes Deficitarias.

Bibliografía

- [1] Sill C.W. Determination of Thorium and Uranium Isotopes in Ores and Mill Tailings by Alpha Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 1977; 49(4):618-621.
- [2] Jeffrey, P.G. and Hutchison, D., *Chemical methods of rock analysis*. Pergamon Press, Oxford, 1975.
- [3] Jackson, P.E., Carnevale, J., Fuping, H., Haddad, P.R. Determination of thorium and uranium in mineral sands by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1994; 671:181-191.
- [4] Andrade, J. B., Nunes, G. S., Veiga, M. P., Costa, A. C. S., Ferreira, S. L. C., Amorim, A. M. M. and Reis, S. T. Spectrophotometric and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of titanium in ilmenites after rapid dissolution with phosphoric acid. *Talanta*, 1997; 44(2): 165-168.
- [5] Korn, M. G. A., Ferreira, A. C., Costa, A.C.S., Nóbrega, J.A. and Silva, C.R. Comparison of decomposition procedures for análisis of titanium dioxide using

inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal* 2002; 71:41-48.

[6] Radhamani, R., Murugesan, P., Premadas, A., Srivastava, P.K. A novel rapid method for preparation of sample solution for chemical characterisation of titanium minerals by atomic spectrometry. *Talanta*, 2007; 71:1932-1938.

[7] Hurtado S. Análisis de la respuesta de espectrómetros gamma de fondo bajo y su simulación mediante el método de Monte Carlo. Tesis Doctoral, Dpto. Física Atómica, Molecular y Nuclear. Universidad de Sevilla (2004).

[8] Holm E. and Fukai, R. "Method for multi-element alpha-spectrometry of actinides and its application to environmental radioactivity studies". *Talanta*, 1977. 24;659.

[9] Pilviö R. and Bickel, M. "Actinoid separations by extraction chromatography". *Appl. Radiat. Isotopes*.2000. 53; 273.

[10] Manjón, G. Martínez-Aguirre A. and García-León M.: Low-level radioactivity studies in the marine environment of the south of Spain. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Research A*, 1992. 312; 231.

[11] J. Mantero, M. Lehitane, S. Hurtado and R. García-Tenorio. "Radioanalytical determination of actinoids in refractory matrices by alkali fusion". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2010. 286:557–563

Impacto radiológico de los electrodos revestidos de rutilo para soldadura

Saróa Rozas Guinea ⁽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*

Palabras clave: electrodos de rutilo, contenido radioactivo, material NORM, simulaciones MCNP, dosis efectiva.

La soldadura por arco eléctrico con electrodos revestidos es uno de los procesos de soldadura manual más utilizado hoy en día. Ocasionalmente el revestimiento del electrodo contiene materiales NORM (*Naturally Occurring Radioactive Materials*), de forma que toda persona en contacto está expuesta a radiación.

Para evaluar el impacto radiológico de este tipo de soldadura, en primer lugar, se han identificado los fabricantes de electrodos revestidos en España y obtenido cifras de consumo. Así, se ha llegado a la conclusión de que los electrodos más fabricados y consumidos en España son aquellos que contienen rutilo en su revestimiento. Además, el rutilo contiene algunos radionúclidos naturales detectables. En consecuencia, este trabajo se centra en el impacto radiológico producido por este tipo de electrodos.

En una fábrica real de electrodos revestidos, las áreas de mayor radiación y las posiciones de los trabajadores han sido identificadas, para, considerando el peor escenario posible, calcular después mediante MCNP la dosis efectiva externa acumulada en un año laboral. Los valores obtenidos en ningún caso superan el límite de dosis efectiva para miembros del público, 1 mSv a^{-1} .

Previamente, el método aplicado se ha validado enfrentado los valores de tasa de dosis equivalente ambiental medidos mediante una cámara de ionización, con los obtenidos en dosímetros y mediante MCNP. Todos los datos han resultado similares, teniendo en cuenta las incertidumbres asociadas.

Se presentan en este trabajo la investigación de mercado, la validación del método y los valores de dosis efectiva externa anual.

I. Introducción

La Agencia Internacional de la Energía Atómica (IAEA) publicó, en 1996, los *International Basic Safety Standards (BSS)* [1] para el control de la exposición a fuentes de radiación naturales y artificiales. En los últimos años, la IAEA ha buscado ampliar la información y la guía de los BSS en lo que a actividades laborales con NORM se refiere [2].

Disposiciones referentes a los materiales NORM fueron incorporadas a la Directiva del Consejo 96/29/EURATOM [3], cuyo Título VII autoriza a los Estados Miembros a decidir qué actividades laborales han de estar bajo el control nacional.

En España, el Título VII del Real Decreto 783/2001 sobre Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes [4] transpone la Directiva 96/29/EURATOM en términos similares. El Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) está llevando a cabo un Plan de Acción para el desarrollo del Título VII, mediante programas de investigación que identifiquen el posible impacto de las industrias NORM en los trabajadores y miembros del público [5].

En uno de estos programas, dirigido por el CSN, pudo estudiarse hace unos años la radioactividad de los electrodos toriados y su impacto radiológico en los trabajadores durante el almacenamiento y la soldadura [6].

Sin embargo, en esta investigación se persigue: realizar una exploración del mercado actual de consumibles para soldadura, analizar su contenido radioactivo y determinar el impacto radiológico en los trabajadores durante la fabricación y el almacenamiento de electrodos revestidos, el almacenamiento de materias primas y la generación de residuos.

Para ello, se ha contactado con distribuidores, estudiado el proceso de producción y el almacén de la única empresa española que fabrica electrodos revestidos, y realizado simulaciones mediante MCNP y mediciones en planta.

II. Materiales y métodos

II.1. Materiales

II.1.1. Consumibles para soldadura

Los consumibles para soldadura pueden ser electrodos, hilos o flux; a su vez, los electrodos revestidos o no revestidos, y los hilos macizos o tubulares.

Los electrodos revestidos, de interés en este trabajo, están constituidos por dos partes: una metálica, denominada alma o ánima, y el recubrimiento que la rodea.

El recubrimiento puede ser de distintos tipos, en función de su composición química, lo que lleva a clasificar los electrodos revestidos de la siguiente manera: oxidantes, ácidos, básicos, neutros, de rutilo y celulósicos [7].

Después de medir diferentes tipos de revestimiento por espectrometría gamma, se ha hallado que el más radioactivo de todos los recubrimientos es el de rutilo. Estos electrodos también son los más consumidos, por lo que se han preferido como objeto de este estudio.

II.1.2. Espectrometría gamma

Para el cálculo de dosis es necesario determinar la actividad de la fuente emisora. Para ello, se ha empleado un espectrómetro gamma dotado de un detector de germanio hiperpuro en estado sólido (HPGe) [8].

La actividad (en Bq) de cada radionúclido viene dada por:

$$A_i = \frac{N_{E_i}}{t \cdot \varepsilon_E \cdot \gamma_{E_i}} \quad (1)$$

Donde:

A_i = actividad del radionúclido i , en Bq.

N_{E_i} = área neta del pico a la energía E del isótopo i , en cuentas.

t = tiempo vivo (tiempo real de medida, corregido por el tiempo muerto), en segundos.

ε_E = eficiencia del detector a la energía E .

γ_{E_i} = probabilidad de emisión del fotón gamma con energía E , para el radionúclido i , por decaimiento.

La incertidumbre relativa de la actividad se determina mediante la Ecuación (2):

$$u_{A_i} = \sqrt{(u_{N_{E_i}}^2 + u_{\varepsilon_E}^2)} \quad (2)$$

Donde:

u_j = incertidumbre relativa asociada al parámetro j , siendo j cada uno de los parámetros presentes en la Ecuación (1). Las incertidumbres del tiempo de conteo y de γ_{E_i} se consideran despreciables.

II.1.3. Cámara de ionización

Para validar los resultados obtenidos mediante MCNP, se ha utilizado una cámara de ionización FHT 6020 [9]. Esta cámara midió *in situ* la dosis equivalente ambiental en cuatro posiciones diferentes. Cada 10 minutos se registraban valores de tasa de dosis, y cuando alcanzaban la estabilidad, la posición de la cámara de ionización se cambiaba.

II.1.4. MCNP

MCNP es un código internacional basado en el método de Monte Carlo para el análisis del transporte de los rayos gamma, desarrollado por el Laboratorio Nacional de Los Álamos [10].

En él es necesario introducir, entre otros, la probabilidad normalizada de la emisión de fotones para cada energía [12], que se obtiene como sigue:

$$P_{E_i} = \frac{A_i \cdot \gamma_{E_i}}{\phi} \quad \text{donde} \quad \phi = \sum_{E,i} (A_i \cdot \gamma_{E_i}) \quad (3)$$

Siendo:

P_{E_i} = probabilidad normalizada de la emisión gamma para cada energía E del nucleído i .

ϕ = flujo emitido por la fuente, en fotones s^{-1} .

De esta manera, es posible unificar fotones de radionúclidos con distintas actividades y pertenecientes a diferentes cadenas de decaimiento radioactivo naturales.

El resultado de la simulación viene dado en fluencia por fotón emitido. Para obtener valores de dosis efectiva (R, pSv fotón⁻¹) a partir del resultado de la simulación, se añaden al fichero de entrada los coeficientes de conversión del ICRP 74 [11], correspondientes a la geometría rotacional.

II.2. Métodos

La investigación del mercado actual de consumibles para soldadura en España, se desarrolló estableciendo contacto con fabricantes y distribuidores, al objeto de obtener datos fiables sobre el proceso de fabricación y el consumo de consumibles.

A continuación, los consumibles para soldadura más representativos fueron seleccionados, acondicionados y evaluados mediante espectrometría gamma.

Una empresa española que produce cerca de 1.000.000 de electrodos revestidos al día, siendo el 80% de rutilo, permitió visitar sus instalaciones.

Para determinar la actividad a la que sus trabajadores podrían estar expuestos y comprobar que durante el proceso de fabricación no hay pérdida de material radioactivo, se tomaron muestras de rutilo, mezcla de rutilo y electrodos revestidos. A continuación, se midió todo por espectrometría gamma y se estimó la actividad para cada radionúclido presente (ver II.1.2.)

Se realizaron simulaciones mediante MCNP para calcular la tasa de dosis equivalente ambiental donde la cámara y algunos dosímetros personales fueron ubicados. Los resultados obtenidos se compararon y el procedimiento desarrollado mediante MCNP pudo ser validado (ver II.1.3. y II.1.4.).

Considerando todas las fuentes de emisión a las que los trabajadores están expuestos y sus posiciones, la dosis efectiva recibida por cada trabajador en un año de trabajo fue estimada utilizando la siguiente fórmula:

$$E = R \cdot \phi \cdot K \quad (4)$$

Donde:

E = dosis efectiva anual, en $\mu\text{Sv a}^{-1}$.

K = factor numérico que considera el tiempo de trabajo en un año y la transformación de pSv a μSv .

La incertidumbre relativa de la dosis efectiva anual (E) se calcula mediante:

$$u_E = \sqrt{(u_R^2 + u_\phi^2)} \quad \text{donde} \quad u_\phi^2 = \frac{\sum_{E,i} [(u_{A_i}^2 + u_{\gamma_{E_i}}^2) \cdot (A_i \cdot \gamma_{E_i})^2]}{[\sum_{E,i} (A_i \cdot \gamma_{E_i})]^2} \quad (5)$$

Donde:

u_j = incertidumbre relativa correspondiente al parámetro j , siendo j cada uno de los parámetros presentes en la Ecuación (4).

Además, en los almacenes de producto acabado y materias primas la dosis efectiva externa anual se ha calculado para un trayecto dado. Y la dosis externa por exposición a los residuos se ha obtenido en base a las instrucciones y los modelos recogidos en el documento *Radiation protection 122* [13].

III. Resultados

III.1. Investigación de mercado

Hoy día, en España sólo se fabrican electrodos revestidos e hilos macizos. Los electrodos revestidos sólo una empresa los produce con regularidad, pero el sector estaba formado por un mayor número de empresas hace unos años.

El consumo de consumibles para soldadura en España se reparte de la siguiente manera: 49% hilos macizos, 26% electrodos revestidos, 16% flux y 9% hilos tubulares. Asimismo, la distribución del consumo de electrodos revestidos es la siguiente: 70% de rutilo, 26 – 28% básicos y 2 – 4% inoxidable.

III.2. Contenido radioactivo de los consumibles para soldadura

Una vez se identificaron los productos más representativos de los principales proveedores, su contenido radioactivo se analizó mediante espectrometría gamma.

En los diferentes electrodos, fluxes e hilos tubulares medidos la actividad siempre ha resultado mayor cuando el rutilo está presente en la composición. Además, esta actividad es mayor en el flux y menor en el hilo tubular.

III.3. Actividad específica del rutilo

El rutilo adquirido en la fábrica era del tipo africano y procedía de Ucrania. Los resultados de actividad específica obtenidos en ese rutilo, la mezcla y el revestimiento se muestran en la Tabla 1.

En los tres casos hay radionúclidos de las tres cadenas de decaimiento naturales, en equilibrio secular. Existe algo de ^{40}K , pero no en las muestras de rutilo puro.

Como puede verse en la Tabla 1, los resultados obtenidos en la mezcla de rutilo y en el recubrimiento son similares; lo que demuestra que no hay pérdida de material radioactivo en el proceso de producción.

Por otro lado, al comparar el rutilo puro y el revestimiento puede verse que los nucleídos de las cadenas proceden del rutilo, mientras que el ^{40}K procede de las materias primas usadas en la mezcla del recubrimiento.

Cadena natural/ Isótopo	Rutilo		Mezcla de rutilo		Revestimiento de rutilo	
	Actividad Sp. Bq kg ⁻¹	Incert. Bq kg ⁻¹	Actividad Sp. Bq kg ⁻¹	Incert. Bq kg ⁻¹	Actividad Sp. Bq kg ⁻¹	Incert. Bq kg ⁻¹
^{232}Th	1,05E+02	1,75E+00	4,30E+01	1,08E+00	5,35E+01	1,27E+00
^{235}U	2,16E+01	1,26E+00	8,33E+00	1,00E+00	1,02E+01	9,50E-01
^{238}U	3,03E+02	7,20E+00	1,33E+02	5,00E+00	1,35E+02	3,81E+00
^{40}K			7,91E+02	1,06E+01	8,92E+02	1,05E+01

Tabla 1: Actividad específica (Bq kg⁻¹) del rutilo, mezcla de rutilo y revestimiento de rutilo.

III.4. Validación de MCNP

Los valores registrados en las mediciones de la cámara de ionización y los dosímetros personales se compararon y vio que sólo diferían en un 15%.

En base a estas medidas experimentales se realizaron simulaciones mediante MCNP, con el fin de validar el procedimiento. Contemplando las aproximaciones efectuadas en las simulaciones y las incertidumbres de ambos métodos, se puede decir que los resultados teóricos y los experimentales son compatibles.

III.5. Dosis obtenida mediante MCNP en el proceso de producción

La fabricación de electrodos revestidos de rutilo se lleva a cabo en 7 etapas: mezclado de materias primas, amasado de la mezcla, producción de cilindros, producción de electrodos, presecado, secado y empaquetado. En la fábrica se identificaron aquellos puestos en los que los trabajadores podrían estar expuestos a radiación. Cada trabajador en su posición se indica mediante W_i , estando i entre 1 y 11, en la Figura 1. Ahí también se representan todas las áreas fuente de radiación. La dosis efectiva que cada trabajador recibe por cada área fuente ha sido estimada en la peor situación posible.

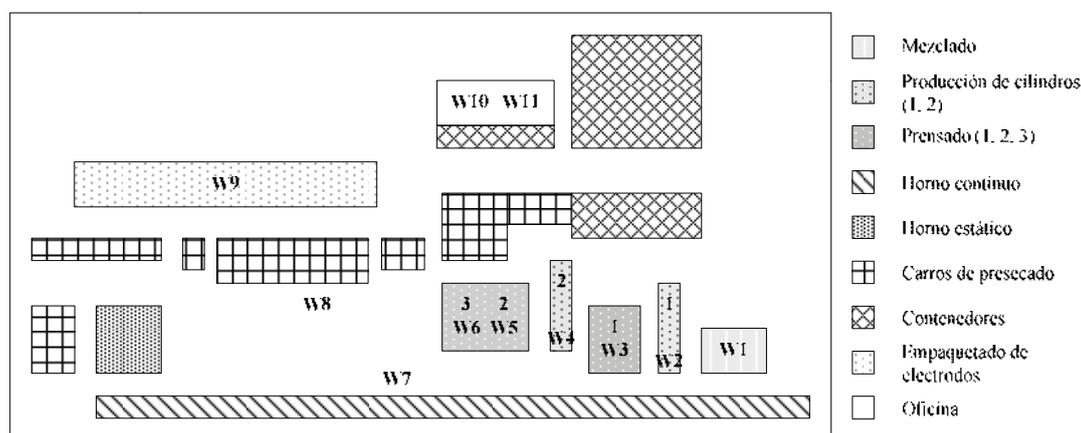


Figura 1: Áreas fuente y posiciones de los trabajadores (W).

El área de mezclas afecta a los trabajadores W1 y W2. Los trabajadores W2 y W4 producen cilindros con la mezcla, en diferentes áreas. Hay otro trabajador, W12, que no ocupa ningún puesto concreto en la planta y mueve las tolvas de mezclado desde el área de mezclas hasta el área de producción de cilindros. W2 produce manualmente el 10% de los cilindros, mientras que W4 produce el 100%.

Los trabajadores W3, W5 y W6 introducen los cilindros en las prensas que automáticamente producen los electrodos revestidos, en diferentes áreas.

Se emplean dos tipos de hornos para secar los electrodos producidos: uno estático y otro continuo. En cualquier caso, los electrodos se deben presecar antes de ser secados en el horno.

Los electrodos que se secan en el horno continuo se presecan sobre una cinta y afectan a los trabajadores W1, W2, W3, W4, W5, W6 y W7 que están cerca, especialmente al W7. En cambio, los electrodos que se secan en el horno estático se presecan junto al área de producción y afectan a todos los trabajadores, especialmente al trabajador W8. Una vez los electrodos se han secado, son depositados en unos contenedores.

Por último, los electrodos se empaquetan por el trabajador W9 y se trasladan al almacén de producto acabado.

Cerca del área de producción hay una oficina donde se encuentran los trabajadores W10 y W11, expuesta al presecado y los contenedores.

Se ha considerado que cada trabajador pasa el máximo tiempo posible en su puesto, quieto y sin protección, que el silo de rutilo siempre está lleno, que el horno continuo siempre está repleto de electrodos, que siempre hay el máximo de estructuras de presecado y contenedores posibles, etc.

En estas condiciones, se ha calculado la dosis efectiva externa anual para los trabajadores mediante simulaciones en MCNP, como puede verse en la Tabla 2.

Trabajadores	h trabajadas a ⁻¹	Áreas fuente											Tolvas	DOSIS TOTAL	(μSv a ⁻¹)	
		Mezclado	Cilindros 1	Cilindros 2	Prensa 1	Prensa 2	Prensa 3	Horno	Presecado	Contenedores	Empaquetado					
W1	1705	367,1						16,6	0,3	10,0						394,0
W2	53	8,0	1,4					1,5	0,0	0,2						11,1
W3	1705				0,3			24,3	0,6	7,3						32,5
W4	533			13,7				4,4	0,3	1,7						20,1
W5	1705					0,3		8,0	1,9	3,5						13,7

W6	1705	0,3	8,1	2,2	2,4		13,0
W7	1705		48,3	1,3	1,9		51,5
W8	1705			73,7	1,1		74,8
W9	1705			6,5	0,3	3,2	10,0
W10	852			1,3	3,1		4,4
W11	1364			2,6	5,6		8,2
W12	44,4					0,7	0,7

Tabla 2: Dosis efectiva externa anual ($\mu\text{Sv a}^{-1}$) en el proceso de fabricación.

Como se observa en la tabla, ninguno de los trabajadores recibe una dosis efectiva externa anual superior al límite de dosis establecido para miembros del público (1 mSv a^{-1}). Salvo por la dosis recibida por el trabajador W1 ($0,4 \text{ mSv a}^{-1}$), el resto de dosis efectivas externas son insignificantes, y por tanto, no existe impacto radiológico externo relevante alguno.

III.6. Dosis obtenida mediante MCNP en el almacén de producto acabado

El almacén de producto acabado está formado por 20 estanterías dispuestas en dos pasillos. La distribución del producto en el almacén se gestiona mediante un programa informático y es aleatoria, variable de un día a otro. En él el stock de electrodos revestidos de rutilo, normalmente, es de 350 toneladas.

Para el peor de los casos, se ha supuesto que el stock se almacena en una sola estantería y que un operario realiza de media, a $0,5 \text{ m}$ de la cara frontal de la estantería y 1 m de altura, un trayecto cada hora a $0,5 \text{ m s}^{-1}$, sin protección. También se ha considerado que el stock en la estantería es un bloque de electrodos revestidos de rutilo, en el que un 35% es aire.

El valor de dosis efectiva externa obtenido ha sido $0,40 \text{ nSv trayecto}^{-1}$, con lo que la dosis anual es $0,68 \mu\text{Sv}$. Por ende, no se supera el límite de dosis para miembros del público (1 mSv a^{-1}) y no existe impacto radiológico.

III.7. Dosis obtenida mediante MCNP en el almacén de materias primas

El almacén de materias primas está formado por 6 estanterías dispuestas en un solo pasillo. La distribución de las materias primas se gestiona mediante un software y es aleatoria, variable. Por ello, el almacén se ha simulado como un conjunto de bloques equidistantes de composición constante y homogénea.

Así, se ha considerado un trayecto por el centro del pasillo entre dos estanterías a 1 m de altura y un trabajador que realiza ese recorrido a una velocidad de $0,5 \text{ m s}^{-1}$ una vez cada hora, sin protección.

El resultado ha sido $0,16 \text{ nSv trayecto}^{-1}$ y $0,27 \mu\text{Sv a}^{-1}$, con lo que tampoco se supera el límite de 1 mSv a^{-1} y no existe impacto radiológico.

III.8. Residuos

Cada mes se generan 8 toneladas de residuos en el proceso de producción de electrodos revestidos, de las cuales un 12% son rutilo puro.

En el rutilo puro las cadenas del ^{232}Th , el ^{235}U y el ^{238}U están presentes y en equilibrio secular. Por consiguiente también se encuentran en los residuos, en una concentración de actividad de 0,013, 0,003 y 0,036 Bq g⁻¹, respectivamente.

En la vida de estos residuos se han considerado cinco etapas de exposición: almacenamiento en el interior de la fábrica (1700 h a⁻¹), transporte desde el interior hasta el exterior (53,25 h a⁻¹), almacenamiento en el exterior de la fábrica (53,25 h a⁻¹), transporte desde el exterior hasta el vertedero (12 h a⁻¹) y disposición en el vertedero (1800 h a⁻¹).

En base a las indicaciones y los modelos recogidos en el *Radiation protection 122* [13], los valores de dosis efectiva externa obtenidos en cada etapa son: 3,03; 0,23; 0,09; 0,05 y 43,00 μSv a⁻¹. Como se observa, en ningún caso la dosis efectiva externa supera el límite de dosis de 1 mSv a⁻¹, por lo que no hay impacto radiológico sobre los trabajadores.

IV. Conclusiones

Actualmente en España sólo una empresa fabrica electrodos revestidos, principalmente de rutilo.

Los de rutilo son los electrodos revestidos más consumidos y también más contaminados. Las tres cadenas de decaimiento radioactivo naturales presentes, en equilibrio secular, proceden del rutilo, mientras que el ^{40}K surge de otros materiales.

El procedimiento desarrollado mediante MCNP, se ha validado al enfrentar los resultados de dosis equivalente ambiental (teóricos) con los registrados mediante una cámara de ionización y algunos dosímetros personales (experimentales).

En una fábrica de electrodos revestidos real y representativa, aun en la peor situación posible, se ha visto que ningún trabajador recibe una dosis efectiva anual externa superior al límite de dosis para miembros del público (1 mSv a⁻¹). La mayor dosis, 0,4 mSv a⁻¹, se recibe en el área de mezclado; el resto de dosis son insignificantes, y por tanto, no existe impacto radiológico relevante alguno.

V. Agradecimientos

Nos gustaría agradecer al Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) el habernos brindado la oportunidad de investigar esta cuestión dentro del proyecto “Estudio del riesgo radiológico en la soldadura por arco”, y a la empresa española productora de electrodos revestidos, su completa colaboración.

VI. Referencias

- [1] International Atomic Energy Agency. *Safety Series – 115*. International Basic Safety Standards (Vienna: IAEA) 1996.
- [2] International Atomic Energy Agency. *Proc. Int. Conf. on Naturally occurring radioactive materials (NORM IV)* (Szczyrk, Poland, 17 – 21 May 2004). TECDOC – 1472 (Vienna: IAEA) 2005.
- [3] European Commission, Directorate – General, Environment, Nuclear Safety and Civil Protection. *Reference levels for workplaces processing materials with enhanced levels of naturally occurring radionuclides*. Radiation Protection 95 (Belgium: European Communities) 1999.
- [4] Real Decreto 783/2001. *Protección sanitaria contra radiaciones ionizantes* (Madrid: Boletín Oficial del Estado (BOE) nº 178).
- [5] Consejo de Seguridad Nuclear 2012. *Instrucción IS – 33, sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural* (Madrid: Boletín Oficial del Estado (BOE) nº 22).
- [6] Carrión A, Idoeta R, Herranz M, Legarda F, Núñez – Lagos R, Pérez C. *Exposición a la radiactividad en la soldadura por arco*. XVII Congreso nacional de SEFM (Sociedad Española de Física Médica) y XII Congreso nacional de SEPR (Sociedad Española de Protección Radiológica). Alicante, 2 – 5 de Junio 2009.
- [7] American Welding Society. *Standard Welding Terms and Definitions*. (Miami: American Welding Society) 2001.
- [8] ORTEC[®]. *Gamma Vision[®] – 32, Gamma – Ray Spectrum Analysis and MCA Emulator for Microsoft[®] Windows[®] 2000 Professional and XP[®] Professional, A66 – B32 Software Version 6 User’s Manual* 2006.
- [9] Thermo Electron Corporation. *FHT 6020 Operating Manual*. DB-045-010514 E 2001.
- [10] Shultis J K and Faw R E. *A MCNP Primer* (Dpt. of Mechanical and Nuclear Engineering, Kansas State University, Manhattan) 2010.
- [11] International Commission on Radiological Protection. *Annals of the ICRP: Conversion Coefficients for use in Radiological Protection against External Radiation*. ICRP 74 (Pergamon) 1997.
- [12] Los Alamos National Laboratory, Applied Physics Division (X), Diagnostic Applications Group (X – 5), Monte Carlo Team. *MCNP 4C: Monte Carlo N – Particle Transport Code System* (Los Alamos, New Mexico).
- [13] European Commission, Directorate – General, Environment. *Practical use of the concepts of clearance and exemption – Part II*. Radiation Protection 122 (Luxembourg: European Communities) 2001.

Evaluación de una planta piloto basada en membranas de ósmosis inversa para la eliminación de radionúclidos.

Antonio Nieto ⁽¹⁾, Marta Palomo ⁽¹⁾, Josep Ruana ⁽²⁾, Alejandra Peñalver ⁽¹⁾, Carme Aguilar ⁽¹⁾, Francesc Borrull ⁽¹⁾

(1) Unitat Radioquímica Ambiental i Sanitària (UR AIS). Departament de química Analítica i Química Orgànica. Universitat Rovira i Virgili

(2) ETAP L'Ampolla. Consorci d'Aigües de Tarragona. Crta. Nac. 340 Km 1094, L'Ampolla, Tarragona.

Una de las prioridades en las plantas de tratamiento de agua potable es el suministro de agua en las mejores condiciones y con la máxima calidad posible. Los tratamientos convencionales que se utilizan en las estaciones de tratamiento de agua potable están orientados hacia la eliminación de la materia orgánica y son poco eficaces en la eliminación de las sales que pueden contener las aguas de entrada (principalmente agua de río). Con el objetivo de solucionar esta problemática existen diferentes tratamientos terciarios como por ejemplo la ósmosis inversa.

Además del contenido salino, en función del origen del agua potabilizada, ésta puede contener algunos radionúclidos naturales (como el ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U y ^{226}Ra) que pueden afectar de manera significativa a parámetros a controlar en las aguas destinadas al consumo humano como el índice de actividad alfa total. La eliminación de estos radionúclidos con los tratamientos convencionales que se llevan a cabo en las plantas de tratamiento no es muy elevada y por esta razón, es interesante estudiar como afectan los tratamientos terciarios a su eliminación así como a los parámetros de radiactividad incluidos en el RD140/2003 (índices de actividad alfa total y beta total/resto).

Palabras clave: uranio, radio, tratamiento terciario, ósmosis inversa.

I. Introducción

En los últimos años, diferentes estudios han demostrado que las plantas de tratamiento de agua potable no son capaces de reducir de forma significativa los parámetros de radiactividad incluidos en el RD140/2003 que se pueden presentar en las aguas de entrada (índice de actividad alfa total principalmente) [1,2]. Los tratamientos convencionales que se llevan a cabo en las plantas de tratamiento de agua constan de una etapa de floculación y una de coagulación, para posteriormente pasar el agua por unos decantadores y acabar filtrándose a través de unos filtros de arena. En algunos casos también se pasa el agua previamente a su suministro por filtros de carbón. Este tratamiento convencional presenta una

buena eficacia para eliminar la materia orgánica, pero no para eliminar las sales presentes en el agua de entrada. Para solucionar esta problemática se han desarrollado diferentes tratamientos terciarios. Uno de los sistemas más estudiados en la actualidad es el tratamiento con membranas de ósmosis inversa, ya que éstas permiten la eliminación de gran parte de las sales presentes en las aguas de entrada de las plantas. Sin embargo, en la bibliografía se pueden encontrar diferentes artículos donde se ha estudiado la eficiencia de estas membranas para eliminar otros tipos de contaminantes como fármacos [3,4] o incluso radionúclidos [5,6].

Las aguas de entrada de las plantas de tratamiento de agua potable normalmente provienen de ríos o de acuíferos subterráneos. En este trabajo, la planta de tratamiento de agua potable está situada en L'Ampolla (Tarragona), pertenece al "Consorci d'Aigües de Tarragona" y suministra agua potable a más de un millón de personas. El agua de entrada de esta planta proviene del río Ebro y es captada en la población de Campredó. El río Ebro, debido a su cauce natural, pasa por terrenos de diferente composición geológica y por este motivo el agua del río presenta cantidades de sales considerables (cloruros y sulfatos en su gran mayoría). Después de su potabilización, el agua de salida de la planta presenta una concentración de cloruros cercana a los 200 mg/L o una concentración de sulfatos próxima a los 250 mg/L. Estos valores son relativamente elevados de forma que con el objetivo de incrementar la calidad del agua suministrada se ha decidido instalar una planta piloto en la que se introducen tratamientos terciarios. El propósito de esta planta piloto es evaluar la eficacia que presenta en la eliminación de los cationes y aniones presentes en el agua. Paralelamente, y teniendo en cuenta estudios previos que mostraban para estas aguas unos índices de actividad alfa total cercanos al máximo permitido según el RD 140/2003 de 0.1 Bq/L [7], se ha considerado interesante evaluar también la eficacia en la disminución de los valores de algunos de los parámetros de radiactividad incluidos en el RD140/2003 (índice de actividad alfa total y el índice de actividad beta total) así como en la actividad de algunos radionúclidos individuales como son el ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U y ^{226}Ra .

II. La planta piloto

Dentro de la planta convencional de tratamiento de agua potable de L'Ampolla, la entrada de la planta piloto se sitúa al final de todo el proceso de potabilización, después de que el agua haya pasado por los filtros de carbón activo.

Como se puede ver en la Figura 1, la planta piloto, que presenta un caudal de entrada de 10 m³/h, consta de dos partes diferenciadas. La primera parte se compone de una membrana de filtración (MFM) seguida de tres membranas en serie de ósmosis inversa (OIM). La segunda parte presenta dos membranas de filtración, una de ultrafiltración (UFS) y otra de nanofiltración (NFS).

Los estudios que se han realizado paralelamente a este estudio para verificar la eficiencia de eliminación de las sales mayoritarias presentes en el agua demuestran que en la primera parte (membranas de ósmosis inversa) la eliminación es superior al 85%. Así por ejemplo, los sulfatos en la entrada de la planta piloto tienen una concentración de 200 mg/L mientras que en la salida de las membranas de ósmosis inversa se ha reducido hasta 1.5 mg/L. El concentrado de la ósmosis inversa se sigue tratando para poder obtener una mayor cantidad de agua óptima para el consumo. Por este motivo, el agua del concentrado de la primera parte se pasa a través de dos membranas una de ultrafiltración y seguidamente otra de nanofiltración. En esta segunda parte de la planta la eliminación de las sales es superior al 83% excepto para los nitratos ya que en el concentrado de la ósmosis inversa presentan una concentración de 40 mg/L y en la salida 20 mg/L.

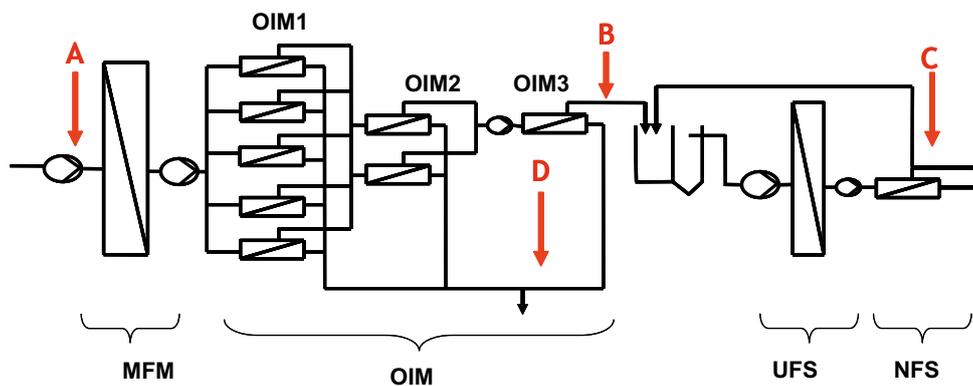


Figura 1: Esquema planta piloto y puntos de muestreo.

Para llevar a cabo este estudio, se han seleccionado 4 puntos de muestreo (Figura 1). La entrada de la planta piloto (A), el concentrado de la ósmosis inversa (B), el concentrado de las membranas de nano y ultrafiltración (C) y por último el permeado (D). En todos estos puntos seleccionados se ha recogido muestra 4 días consecutivos.

III. Parte Experimental

Los parámetros estudiados en cada punto de muestreo han sido el índice de actividad alfa total, el índice de actividad beta total y la determinación de las actividades de cuatro radionúclidos individuales: ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U y ^{226}Ra .

Para la determinación de los índices de actividad alfa y beta total se han utilizado dos procedimientos diferentes dependiendo de la conductividad del agua

analizada. Cuando la conductividad de la muestra fue superior a 2000 mS/cm, el índice de actividad alfa total se determinó utilizando el método de coprecipitación mientras que el índice de actividad beta total se ha determinado evaporando 40 mL de agua.

Por otro lado, cuando la conductividad de la muestra fue inferior a 2000 mS/cm los métodos utilizado para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total se basaron en la evaporación de 20 mL y 200 mL de muestra respectivamente.

Para la determinación isotópica de uranio se utilizó la separación con columnas con resina Uteva seguida de electrodeposición previamente a la medida con espectrometría alfa [8]. La determinación de ^{226}Ra se realizó mediante el método de coprecipitación con bario y posterior medida con un detector de ZnS(Ag).

IV. Resultados y discusión

IV.1. Índice de actividad alfa total y beta total

En la Figura 2 se resultados obtenidos para estos dos parámetros en cada punto de muestreo durante los cuatro días en los que se hizo el seguimiento (media aritmética). En general, la evolución de los valores de los índices de actividad alfa total y beta total en los diferentes puntos de muestreo fue similar. Como se puede apreciar entre el punto de muestreo A y el B (que es el paso por las membranas de ósmosis inversa) se obtiene una concentración muy elevada de la actividad de ambos índices. El valor de actividad media obtenida en el punto C (concentrado de las membranas de nano y ultrafiltración), muestra que la concentración de radionúclidos (relacionados con el índice de actividad alfa total y al índice de actividad beta total) que se obtiene es muy inferior a la concentración de los mismos que se obtiene en las membranas de ósmosis inversa. Por último en el punto D (permeado de la planta) el índice de actividad alfa total fue inferior a la actividad mínima detectable (AMD) y el valor medio del índice de actividad beta total fue de 0.09 Bq/L.

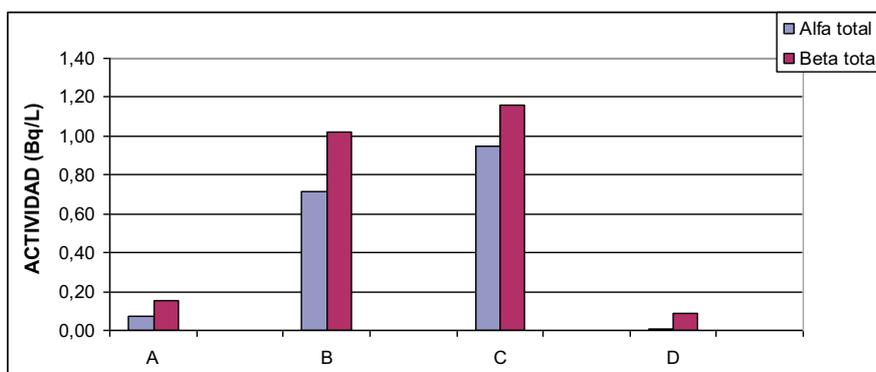


Figura 2: Resultados índice alfa y beta total.

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede concluir que la eficiencia de eliminación de la planta piloto es superior al 90% para el índice de actividad alfa total en comparación con lo valores que presenta el tratamiento convencional (permite una reducción que está alrededor del 20%). En cambio para el índice de actividad beta total, la disminución de la actividad se encuentra alrededor de un 50%.

IV.2. Radionúclidos individuales

Como era de esperar, la tendencia observada para el índice de actividad alfa total se observa también en las actividades de los radionúclidos de uranio y radio incluidos en este estudio. En la Figura 3 se representan las medias de las actividades obtenidas para cada radionúclido en cada punto de muestreo.

La mayor concentración de estos radionúclidos se realiza en las membranas de ósmosis inversa tal y como era de esperar. Al analizar las aguas del permeado se puede apreciar una eliminación de radionúclidos de uranio (U-238, U-234) y de radio (Ra-226) superior al 95%.

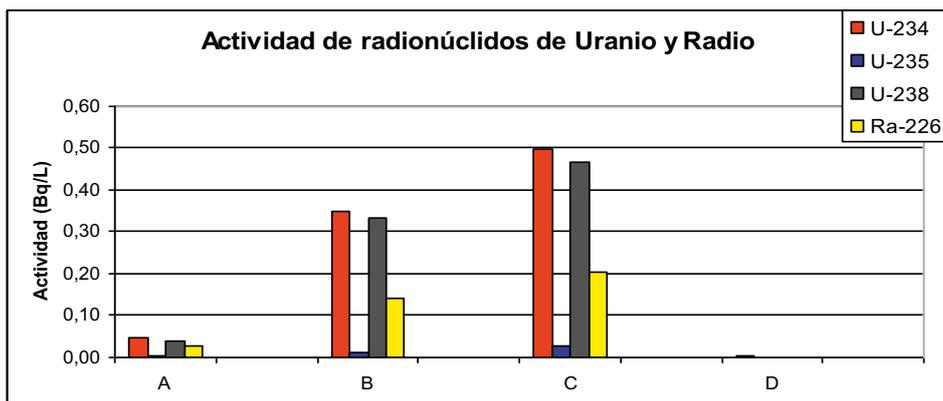


Figura 3: Medias de las actividades obtenidas para los radionúclidos individuales.

Con los datos obtenidos en este estudio también se ha podido verificar que existe una correlación entre los valores de los índices de actividad alfa total y la suma de las actividades de los isótopos uranio (U-238 y U-234) y Ra-226. Al representar gráficamente los índices de actividad alfa total para cada punto frente a la suma de actividades de Ra-226, U-238 y U-234 se puede observar que se ajusta a una recta (Figura 4). Esto confirma que los valores de índice de actividad alfa total para las aguas tratadas en la planta se deben principalmente de estos tres radionúclidos.

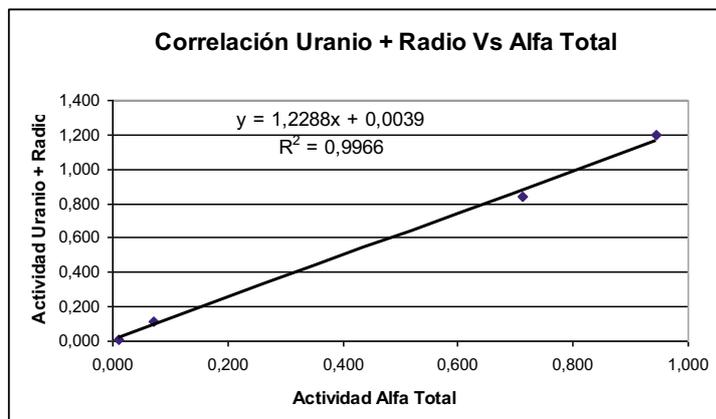


Figura 4: Correlación existente entre el sumatorio de las actividades de los radionúclidos individuales y la actividad alfa total.

V. Conclusiones

Se ha podido verificar la eficacia de las plantas de tratamiento basadas en ósmosis inversa en eliminación de los radionúclidos que influyen en los índices de actividad alfa total y beta total. Así, los valores de los índices de actividad alfa total se han reducido en más de un 90%, mientras que el índice de actividad beta total se ha reducido en un 50%. La eficiencia de eliminación de radionúclidos individuales como ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U y ^{226}Ra es superior al 95%.

VI. Referencias

1. Beyermann, M., Bünger, T., Schmidt, K., Obrikat, D., (2010) Occurrence of natural radioactivity in public water supplies in Germany: ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Po and ^{210}Pb and gross alpha activity concentrations. *Rad. Protect. Dos.* 141, 72-81.
2. Desideri, D., Roselli, C., Feduzi, L. and Meli, M.A. (2007) Radiological characterization of drinking waters in Central Italy. *Microchem. J.* 87, 13-19.
3. Al-Rifai, J.H., Khabbaz, H. and Schäfer, A.I. (2011) Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems. *Sep. Purific. Technol.* 77(1), 60-67.
4. Dolar, D., Vukovic, A., Asperger, D. and Kosutic, K. (2010) Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *J. Environ. Scie.* 23(8), 1299-1307.
5. Huikuri, P., Salonen, L. and Raff, O. (1998) Removal of natural radionuclides from drinking water by point of entry reverse osmosis. *Desalination* 119, 235-239.

6. Kryvoruchko, A.R. and Kornilovich, B.Y. (2003) Water deactivation by reverse osmosis. *Desalination* 157, 403-407.
7. Palomo, M., Peñalver, A., Aguilar, C. and Borrull, F. (2010) Radioactive evaluation of Ebro River water and sludge treated in a potable water treatment plant located in the south of Catalonia (Spain). *Appl. Rad. Iso.* 68, 474-480.
8. Mola, M. and M. Palomo, A.P., F. Borrull, C. Aguilar (2012) Comparative study of different analytical methods for the determination of ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{230}Th and ^{232}Th in norm samples(Southern Catalonia). *J. Haz. Mat.* 198, 57-64.

El Uranio como Marcador de Procesos en un Sistema Fluvial: El Caso del Río Odiel

Mouloud Lehitani Hamine

Grupo de Física Nuclear Aplicada de la Universidad de Sevilla

El río Odiel es el sistema fluvial más importante de la Franja Pirítica Onubense, y presenta la particularidad de que extensas zonas de su entorno han estado sometidas históricamente a actividades mineras. Debido a estas actividades, en los márgenes del río Odiel y fundamentalmente de sus arroyos quedaron abandonadas muchas escombreras, y diques de estériles ricos en pirita. Esta pirita en su interacción con el agua de los sistemas fluviales ha producido/produce un rápida oxidación del sulfuro, convirtiéndose en lixiviados de ácido sulfúrico, lo que ha provocado históricamente una disminución de los pH de las aguas interaccionando con estos lixiviados. En la actualidad el agua del río Odiel es ácida por este motivo en la mayoría de su cauce.

En los procesos de acidificación de las aguas por la oxidación de los sulfuros polimetálicos presentes en la cuenca (“acid mining drainage”) resulta muy interesante estudiar el comportamiento de diversos radionucleidos naturales, particularmente los isótopos de uranio por su alta movilidad y su tendencia a la disolución en medios ácidos. En esta ponencia analizaremos el comportamiento de los emisores alfa naturales ^{234}U y ^{238}U en aguas y sedimentos colectados a lo largo del cauce del río Odiel y afluentes, comparándolo con el observado para otro radionucleido natural como el ^{210}Po , cuya afinidad en medios acuosos a la materia sólida es mucho mayor. Concentraciones de actividad de ^{234}U incluso superiores a 1 Bq/L y cocientes de actividad $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ superiores a 1.5 se han encontrado en aguas colectadas en algún punto del cauce del Odiel a decenas de Km de la desembocadura, en clara correlación con los valores de pH de las aguas, lo que pone de manifiesto la sensibilidad de este elemento para reflejar los procesos de acidificación que pueden afectar a sistemas fluviales.

Los tres radionucleidos de interés han sido determinados en aguas y sedimentos (13 puntos de muestreo) mediante la técnica de espectrometría alfa, tras la aplicación a la muestra medioambiental bajo estudio de un procedimiento radioquímico que permitiera el aislamiento secuencial de los elementos a determinar y su deposición en finas láminas.

I. Introducción

El río Odiel nace en la Sierra de Aracena y, tras recorrer 140 km y descender 600 m según la vertical, llega al Estuario de la Ría de Huelva, desembocando pues en el Océano Atlántico. La región que atraviesa el río Odiel ha estado sometida a actividades mineras desde la época del Imperio Romano hasta fundamentalmente el final del primer tercio del siglo XX. Estas actividades mineras han originado conocidas contaminaciones de metales pesados en los ríos y afluentes que recorren sus alrededores [1].

Concretamente, debido a las mencionadas actividades mineras, en los márgenes del río Odiel y fundamentalmente de sus arroyos quedaron abandonadas muchas escombreras, diques de estériles y cenizas de pirita. La interacción de la pirita con el agua de estos sistemas fluviales ha producido/produce una rápida oxidación del sulfuro, convirtiéndose en lixiviados de ácido sulfúrico. Ello ha provocado históricamente una disminución del pH de las aguas de los sistemas fluviales interaccionantes con estos lixiviados. Actualmente el agua del río Odiel es ácida en la mayoría de su cauce y con un alto contenido en hierro y otros metales pesados, lo que hace que presente un asombroso color rojizo.

En la zona norte, cerca de su nacimiento, cuando las aguas del río Odiel atraviesan la zona Ossa – Morena, se obtienen valores de pH mayores que 7,5, una conductividad inferior a 553 $\mu\text{S}/\text{cm}$, un bajo potencial redox (330 – 480 mV), una concentración de SO_4^{2-} menor que 22 mg/l y unas concentraciones de metales pesados (Al, Fe, Cu, Mn y Zn) menores que 200 $\mu\text{g}/\text{l}$ [2].

Ahora bien, tras recibir los primeros aportes de aguas contaminadas por las minas (21 km aguas abajo), el pH de las aguas del río Odiel desciende desde 8 hasta 5,5 y su contenido en metales pesados se incrementa hasta 2 mg/l de aluminio, 3 mg/l de hierro, 138 mg/l de SO_4^{2-} .

El río Odiel sufre otro apreciable incremento de contaminación tras recibir las aguas del río Agrio (Tintillo), que trae agua desde la zona minera de Río Tinto. En esa zona el río presenta un pH de 3,4 y llega a portar 2409 mg/l de SO_4^{2-} , 64 mg/l de Fe, 170 mg/l de Al, 18 mg/l de Cu, 38 mg/l de Zn y pequeñas cantidades de otros elementos tóxicos [2].

El río incrementa sustancialmente su contenido en As tras recibir las aguas del Arroyo Villar, que arrastra líquidos ácidos desde la mina Tinto Santa Rosa, que extrae arsenopirita como mineral secundario. Otros dos grandes aportes de contaminación al río Odiel proceden de la mina Sotiel, incrementando la concentración de plomo hasta 110 µg/l, y de la mina Lapilla y las minas del distrito de Tharsis, a través del río Meca.

Finalmente, otra entrada de contaminación en el río Odiel son las aguas del río Oraque, que está afectado por la mina San Telmo, sobre todas, y la mina El Carpio, en menor proporción. Sin embargo su grado de contaminación decrece aguas abajo, aunque mantiene altas concentraciones de plomo. También recibe contaminantes desde las minas de Tharsis.

En los procesos de acidificación de las aguas, por la oxidación de los sulfuros polimetálicos presentes en la cuenca (fenómeno conocido en inglés como “acid mining drainage”) resulta muy interesante estudiar el comportamiento de diversos radionucleidos naturales, particularmente el uranio por su alta movilidad y tendencia a permanecer en disolución en medios ácidos. En este capítulo final de la tesis doctoral analizaremos el comportamiento de los isótopos de uranio emisores alfa en las aguas y sedimentos del río Odiel, comparándola con otro radionucleido natural, el ^{210}Po , cuya afinidad a la materia sólida es mucho mayor. En particular, veremos como el uranio, que presenta concentraciones de actividad variables a lo largo del cauce, es un excelente marcador de los diversos procesos que afectan a este compartimento natural.

II. Muestras

En total se han analizado 13 muestras de agua y 13 muestras de sedimentos superficiales tomadas en el río Odiel y seis muestras de aguas y seis de sedimentos superficiales tomadas en sus afluentes. En la figura 1 se muestran algunas fotografías de algunos de dichos puntos. Mientras que La localización de todas las muestras del río Odiel y sus afluentes se encuentra en la figura 2.



Figura 1. Fotografías de algunos puntos que han sido muestreados en el río Odiel durante la campaña de 2009 [3].

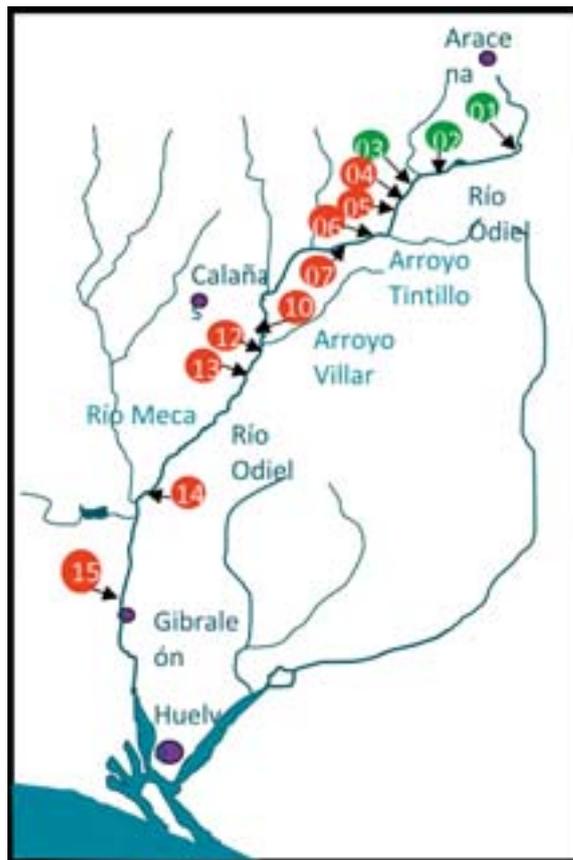


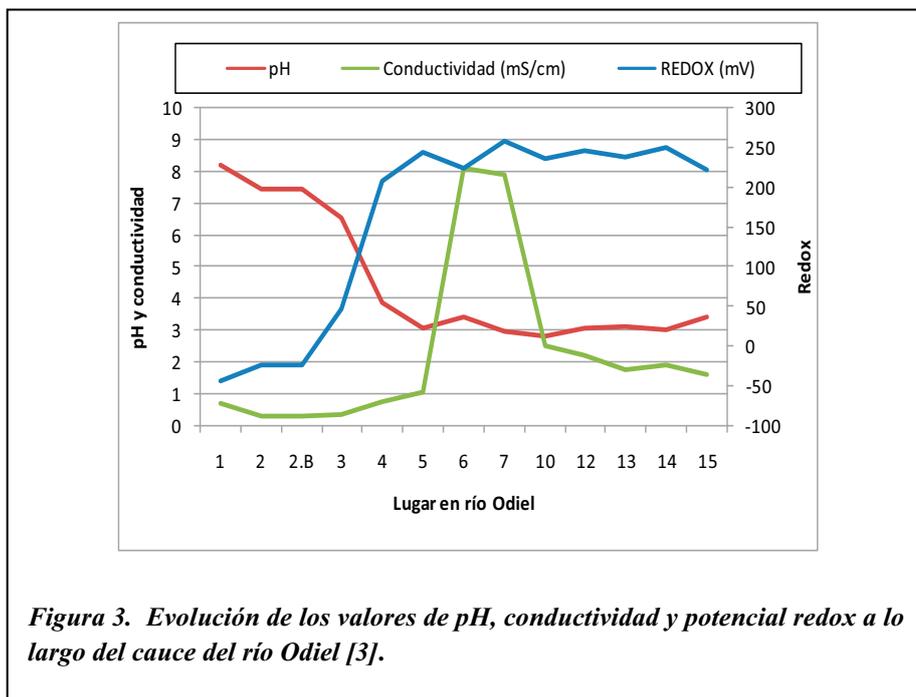
Figura 2. Localización de los puntos de recogida de muestras a lo largo del cauce del río Odiel en la campaña de 2009. Aquí se destacan los puntos de recogida en los afluentes [3].

Los parámetros que fijan las características químicas generales de las aguas (pH, temperatura, conductividad, materia en suspensión, contenidos en oxígeno, potencial redox) se midieron inmediatamente después de recoger las muestras. Después éstas fueron aciduladas y filtradas antes de su almacenamiento, y protegidas de la luz, en el laboratorio. En la Tabla.1 presentamos los valores de los parámetros físico-químicos medidos en las muestras de agua recogidas en el cauce del río Odiel.

En la Figura .3 hemos representado los valores de pH, conductividad y potencial redox que se han medido en las aguas del río Odiel. En dicha figura se aprecian dos zonas bien diferenciadas. En la parte alta del río, puntos (1) y (2), las aguas presentan un pH levemente básico y una conductividad y un potencial redox bajos. Significa que estamos en un ambiente con estados de oxidación bajos para los metales, típico de sistemas fluviales no afectados directa o indirectamente por actividades antropogénicas.

Código	pH	Conductividad (mS/cm)	Resistividad (MΩ cm)	Temperatura (°C)	Ox Disuelto (mg/L)	Potencial redox (mV)	TSD (ppm)	NaCl (ppm)
01	8,19	0,69	1,04	19,3	11,38	-44,20	480	0,62
02	7,44	0,30	2,19	21,3	6,88	-24,00	228	0,26
02b	7,79	0,29	2,15	21,8	8,45	-27,40	232	0,26
03	6,52	0,36	1,79	21,5	9,46	46,30	279	0,32
04	3,86	0,74	0,89	21,1	9,77	207,30	559	0,66
05	3,07	1,04	0,65	20,5	9,35	243,00	765	0,95
06	3,4	8,1	0,81	21,4	10,26	224,30	613	0,72
07	2,96	7,91	0,08	21,5	10,21	258,80	6090	8,267
10	2,84	2,52	0,22	28,0	9,33	235,80	2304	2,431
12	3,09	2,21	0,24	26,3	9,13	246,00	2129	2,124
13	3,12	1,76	0,29	27,5	8,79	237,50	1696	1,671
14	3,02	1,90	0,28	26,2	10,17	249,30	1792	1,798
15	3,44	1,61	0,34	25,5	8,92	222,80	1474	1,519

Tabla 1. Parámetros físico-químicos medidos en las muestras de agua tomadas en el cauce del Odiel: pH, conductividad, resistividad, temperatura, oxígeno disuelto, potencial redox y concentración de sólidos disueltos (TSD).



III. Metodología

Para su medida en el sistema de espectrometría alfa las muestras ambientales tienen que ser sometidas a un proceso radioquímico, largo y complejo en algunas matrices, con el fin de conseguir unas fuentes de medida muy delgadas y homogéneas como paso imprescindible para garantizar la obtención de buenos resultados a la hora de la medida en el sistema de espectrometría alfa. Dicho proceso radioquímico consiste en dos pasos esenciales; a) Acondicionamiento de las muestras, y b) separación radioquímica de los elementos de interés.

III.1 Acondicionamiento de muestras

Una vez que se ha realizado la colección de las muestras que se van a analizar, éstas deben experimentar un pre-tratamiento y acondicionamiento físico-químico antes de aplicar los procedimientos radioquímicos que nos permitan aislar los radionucleidos de interés. Dichos procesos de pre-tratamiento y/o acondicionamiento difieren dependiendo del tipo de matriz que se analice. En este trabajo vamos a exponer los procedimientos utilizados para el acondicionamiento de muestras de aguas y sedimentos.

El proceso fundamental en el pre-tratamiento de las aguas es el que podemos denominar pre-concentración. Dicho proceso se fundamenta en el método de co-

precipitación de los elementos actínidos (U, Th) y Po con hidróxido de hierro en medio básico [4], [5].

Según dicho proceso, se añade a la alícuota de agua que se va a analizar una cierta cantidad de portador de hierro, en nuestro caso se añaden unos 2 ml de Fe^{3+} de 5mg/ml, y se procede posteriormente a ajustar el pH a 8-9 mediante la adición de gotas de amoníaco concentrado. A dicho pH, se forma hidróxido de Fe que precipita, arrastrando en dicha precipitación los elementos de interés (U, Th y Po) presentes en solución en la muestra de agua tabla.2.

<i>PROCESO</i>	<i>DESCRIPCIÓN</i>
	Partimos de 1 litro de agua o en su caso del volumen disponible en disolución.
Trazado.	Se añade una cantidad conocida de ^{232}U y ^{209}Po como trazadores.
Adición del portador de hierro.	A una temperatura templada, 40°C, se añaden 2 ml de la disolución portadora de Fe^{3+} de 5 mg/ml.
Cambio de pH y precipitación de actínidos.	Se agrega amoníaco, hasta alcanzar un pH de 8 a 9, produciéndose a ese pH la precipitación de hidróxido de hierro y la co-precipitación de los actínidos y del polonio.
Centrifugado.	Se vierte en tubos de centrifuga la solución con su precipitado, y se somete durante 10 minutos de centrifugado a 4500 rpm. El objetivo es la completa separación del precipitado y del sobrenadante.
Secado del precipitado.	Se elimina el sobrenadante y se deja secando la parte sólida precipitada en un foco o estufa (de 1 a 12 horas).
Disolución del precipitado	El precipitado, una vez seco, es disuelto en 5 ml de HNO_3 3M.

Tabla2. Procedimiento para el pre-tratamiento y pre-concentración de las muestras de agua.

En el caso de las muestras de sedimentos, el proceso de acondicionamiento es algo más complicado que en el caso de las muestras de agua [6] [Hill et al., 2004]. De manera general, un típico pre-tratamiento, para muestras sedimentos, puede implicar las siguientes etapas: a) secado de la muestra, b) trituración, c) tamizado a través de un tamiz adecuado, d) calcinación para proceder a la eliminación de la materia orgánica (opcional) y, por último, e) puesta en disolución de los radionucleidos de interés a través de su digestión con ácidos fuertes [7] [Lee et al., 2001].

En las muestras de sedimentos se precisa inicialmente la disolución total de los radionucleidos de interés desde la matriz en la que se encuentran. Por este fin hemos usado el procedimiento de digestión ácida convencional. En este caso la

muestra es atacada con agua regia, peróxido de hidrógeno y ácido nítrico [8] [Aceña et al., 1994] (ver la Tabla 3).

PROCESO	DESCRIPCIÓN
Calcinación. (Opcional si solo se va a determinar U y Th)	Se toman 0.5-1 g de muestra y se calcina a 600°C durante un día. Para ello se sube primero la temperatura hasta 200°C, tras dos horas se aumenta hasta 400°C y dos horas más tarde, se eleva hasta 600°C, permaneciendo a esa temperatura las 20 horas restantes.
Trazado.	Una vez calcinada la muestra y dejada enfriar, o con la muestra en bruto, se añade una cantidad conocida de ^{232}U y ^{209}Po como trazadores.
Inicio del ataque ácido.	Se añaden 45 ml de Agua Regia a la muestra y se deja agitando a 50°C unas 4 horas como mínimo.
Adición de H_2O_2	Se añaden 12 ml de peróxido de hidrógeno gota a gota.
Adición de HNO_3 concentrado.	Se añaden 45 ml de HNO_3 concentrado y se deja agitándose durante 12 horas sin calentar.
HNO_3 (8M) Fin del ataque.	Se añaden finalmente 30 ml de HNO_3 8M.
Filtrado.	Se filtra la solución con un filtro de tamaño de poro de 45µm. Se elimina dicho filtro.
Evaporación.	Se evapora la solución filtrada hasta un volumen de 10 ml para luego completarla con agua destilada hasta alcanzar los 50 ml.
Adición del portador de hierro.	A una temperatura templada, 40°C, se añaden 2 ml de la disolución portadora de Fe^{3+} de 5 mg/ml a la solución de 50 ml.
Cambio de pH y precipitación de actínidos.	Se agrega amoníaco, hasta alcanzar un pH de 8.5, para conseguir que precipite hidróxido de hierro y co-precipiten los actínidos.
Centrifugado.	Se vierte en tubos de centrifuga la solución con su precipitado, y se tiene 10 minutos a 4500 rpm para lograr la completa separación del precipitado y el sobrenadante.
Secado del precipitado.	Se elimina el sobrenadante y se deja secando la parte sólida precipitada en un foco o estufa (de 1 a 12 horas).
Disolución del precipitado	El precipitado, una vez seco, es disuelto en 5 ml de HNO_3 3M

Tabla 3. Pre-tratamiento con digestión ácida convencional de muestras de sedimento para el posterior análisis de su contenido en U y Po.

III.2 Separación radioquímica de los radionuclidos de interés (U y Po)

El aislamiento de los radionuclidos de interés (en nuestro caso U y Po) se considera como un paso imprescindible para la posterior preparación de las fuentes de medida en el sistema de espectrometría alfa. En este sentido hemos usado la técnica de extracción cromatográfica mediante resinas UTEVA por ser una técnica novedosa en nuestro laboratorio, de una parte, y por su simplicidad,

rapidez y los muy buenos rendimientos químicos que da de otra parte. Las resinas cromatograficas de tipo UTEVA utilizadas vienen ya listas para ser usadas en forma de columnas de 100-150 μ m (figura 4).

El procedimiento de separación mediante las resinas cromatograficas UTEVA se fundamenta en hacer pasar por la columna UTEVA® ya drenada, los 5 ml de solución ácida (HNO_3 3 M) conteniendo entre otros a los elementos de interés. En dicho proceso, tanto los isótopos de uranio como los isótopos de torio quedan retenidos en la columna, mientras que otros elementos radiactivos y estables presentes también en solución, como por ejemplo el Po, la atraviesan sin ninguna

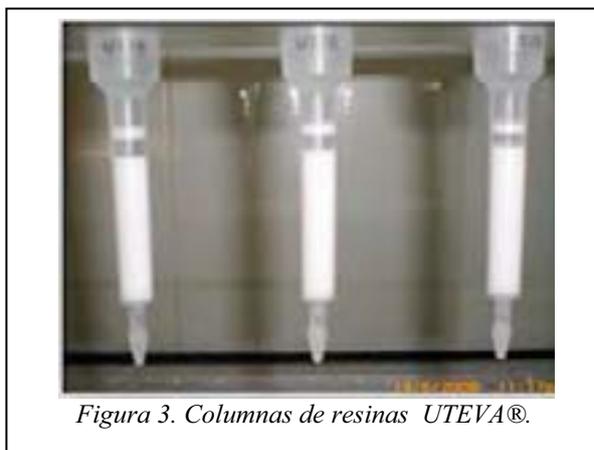


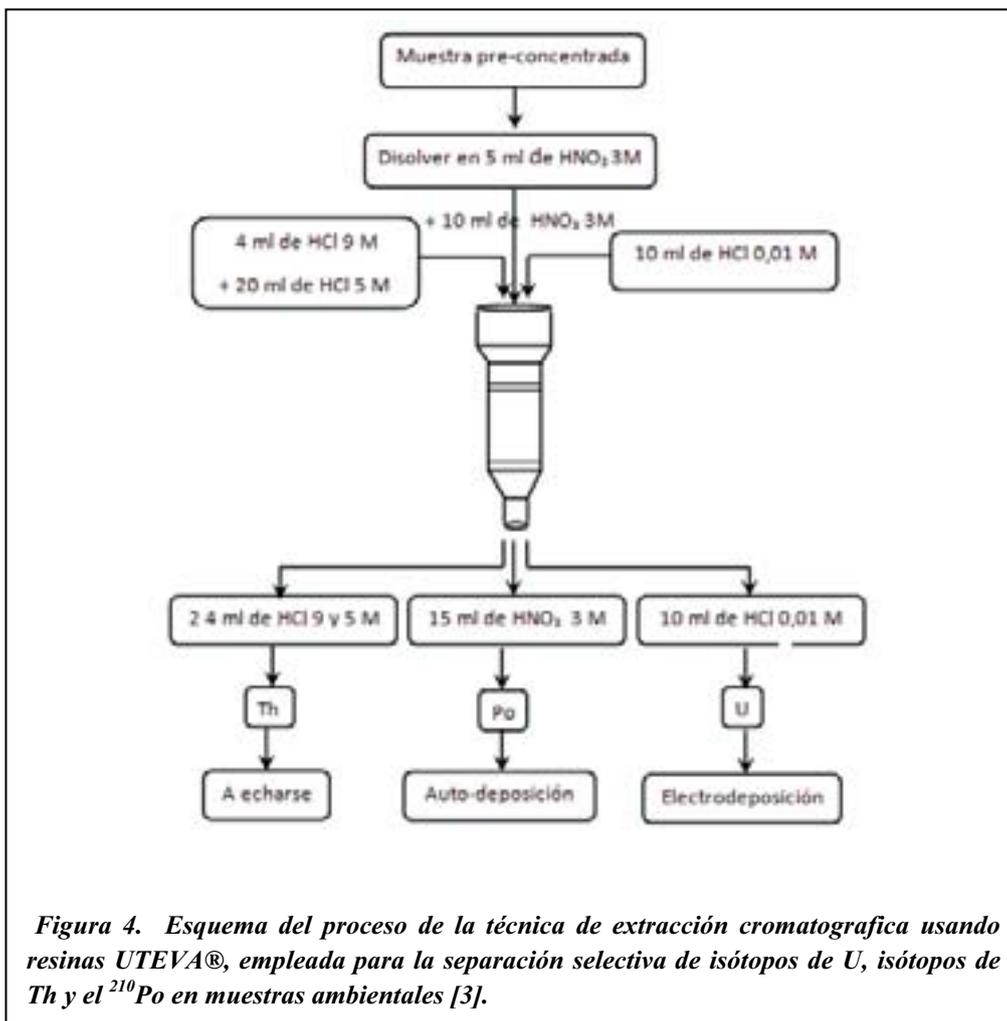
Figura 3. Columnas de resinas UTEVA®.

interacción con ella. Después y para asegurar la selectividad del proceso la resina se lava por unos 10 ml de HNO_3 3 M. La solución resultante de 15 ml (los 5 ml de la muestra y los 10 ml del lavado) contiene, además de otros elementos radioactivos presentes en la muestra, el Po. Por ello, esta se conserva para la posterior preparación de las fuentes de Po [3].

Para extraer el Th contenido en la muestra, con el fin de evitar su interferencia con el U en el momento de la medida en sistema de la espectrometría alfa dadas las muy cercanas emisiones energéticas del ^{234}U y ^{229}Th , se hacen pasar 4 ml de HCL 9 M por la columna (para acondicionar la resina en medio HCl), seguidos por 20 ml de HCL 5 M [9], [10]. Los 24 ml de solución (en medio clorhídrico) drenados por la columna contienen, selectivamente aislados los isótopos de torio. Y como no nos interesa el Th esta solución se puede echarse.

Finalmente, haciendo pasar por la columna 10 ml de una solución pura de HCl 0,01M conseguimos la extracción del U presente en la muestra. La solución acuosa drenada conteniendo los isótopos de uranio puede ser entonces acondicionada para la obtención de la fuente para la medida de actividad de isótopos de U por espectrometría alfa [11].

Todo el proceso de separación explicado anteriormente viene esquematizado en la figura 4 [3].

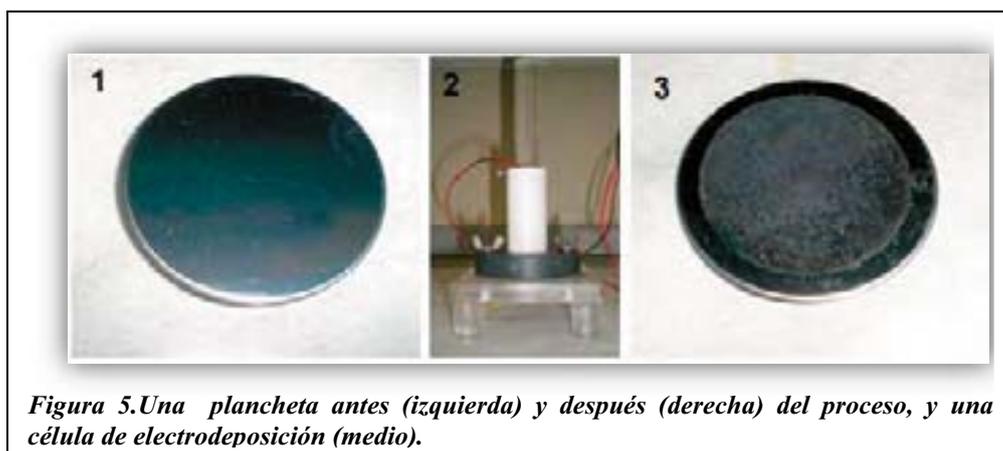


III.3 Preparación de las fuentes de medida de U y Po

Para su medida en el sistema de espectrometría alfa las fuentes deben ser infinitamente delgadas sobre una superficie perfectamente plana para evitar pérdidas de energía de las emisiones alfa por auto-absorción. Además estas fuentes deben de cumplir otras condiciones, deben poder ser manipuladas sin pérdidas del material depositado, deben ser químicamente estables, y por último en ellas todos los disolventes y ácidos originalmente presentes en las soluciones acuosas de partida deben ser eliminados para evitar daños a las cámaras de detección y, en particular, a los detectores [12].

III.3.1 Preparación de las fuentes de uranio

Para la preparación de las fuentes de uranio hemos elegido el método de electrodeposición que consiste en fijar el elemento de interés, uranio, sobre la superficie de una plancheta metálica mediante un proceso de electrólisis. La inducción de corriente por la solución se provoca creando una diferencia de potencial entre el disco metálico que va a ser soporte del depósito de los radionucleidos que se van a medir (que actuará como cátodo) y un hilo de platino enrollado en espiral que se situará a muy poca distancia del cátodo y que actuará como ánodo. Esta corriente provoca la deposición de los radionucleidos de interés sobre la superficie metálica de la plancheta que está en contacto con la solución. Todo ese proceso se realiza en el interior de una célula, denominada célula de electrodeposición (figura 5).



III.3.2 Preparación de las fuentes de polonio

Para la preparación de fuentes de medida por espectrometría alfa de Po hemos usado el método de la auto-deposición. Dicho método se basa en la deposición espontánea del Po sobre un material que tenga un potencial redox inferior, como por ejemplo: Ag, Cu o Ni. Para conseguir la auto-deposición se utilizan planchetas de plata y una disolución de ácido clorhídrico, aunque también se pueden preparar las fuentes usándose planchetas de cobre (Figura 6) [3].

Volviendo por un momento al proceso de separación y aislamiento de los radionucleidos de interés por el método de extracción cromatográfica empleando resinas UTEVA, recordemos que habíamos obtenido una disolución de 15 ml de HNO_3 3M que contenía el polonio procedente de la muestra tratada. Como primer paso, esa solución ha que ser evaporada hasta llevarla a sequedad y después se re-dissuelve el depósito en 20 – 40 ml de HCl al 35% para convertirla en medio

clorhídrico. La solución así obtenida se deja evaporar a sequedad y finalmente se añaden unos 45 ml de HCl 1,5 M. Ésta será la solución en la que se llevará a cabo la auto-deposición.

En el interior de la solución de 45 ml de HCl 1,5 M resultante de la etapa anterior ponemos una plancheta y se agita a una temperatura entre 70-80 °C durante 4 horas. En nuestro laboratorio usamos dos métodos de agitación en el proceso de auto-deposición de Po (Figura 6): a) Empleando una “mosca”, b) Usando un “disco”.

Pasado el tiempo de agitación, se recoge la plancheta y se lava con acetona y agua destilada, dejándose secar posteriormente a temperatura ambiente. La solución se desecha. Así habremos conseguido la fuente de medida de polonio para espectrometría alfa [3].



IV. Resultados y discusión

IV.1 Concentraciones de actividad de los isótopos de uranio emisores alfa en las aguas del Odiel y sus afluentes

En la Tabla 4 mostramos los resultados obtenidos en la determinación de las concentraciones de actividad de los isótopos de uranio emisores alfa en las muestras de agua colectadas a lo largo del cauce del río Odiel. El rango de concentraciones observado es extremadamente amplio, cubriendo prácticamente tres órdenes de magnitud (de 1 a 10^3 mBq/L), lo que pone de manifiesto la peculiaridad de este sistema fluvial.

Muestra	^{234}U	^{235}U	^{238}U
1	3,0 ± 0,3	0,15 ± 0,07	2,1 ± 0,2
2a	10,9 ± 0,9	0,27 ± 0,12	9,0 ± 0,8
2b	2,5 ± 0,2	0,23 ± 0,08	1,8 ± 0,2
3	1,5 ± 0,1	0,1 ± 0,04	0,8 ± 0,1
4	1239 ± 28	27 ± 1	742 ± 17
5	881 ± 19	22 ± 1	498 ± 11
6	63,8 ± 2,4	2,9 ± 0,4	51,6 ± 2,1
7	36,6 ± 2,4	0,91 ± 0,35	20,6 ± 1,8
10	260 ± 6	6,4 ± 0,5	157 ± 4
12	24,4 ± 1,1	0,47 ± 0,12	19,3 ± 1,0
13	138,6 ± 4,6	3,9 ± 0,6	87,0 ± 3,3
14	291 ± 11	6,7 ± 1,1	166 ± 7
15	90,2 ± 3,6	1,9 ± 0,3	52,3 ± 2,4

Tabla 4. Concentraciones de actividad (mBq/L) de los isótopos de uranio (^{234}U , ^{235}U y ^{238}U) en aguas colectadas a lo largo del cauce del río Odiel.

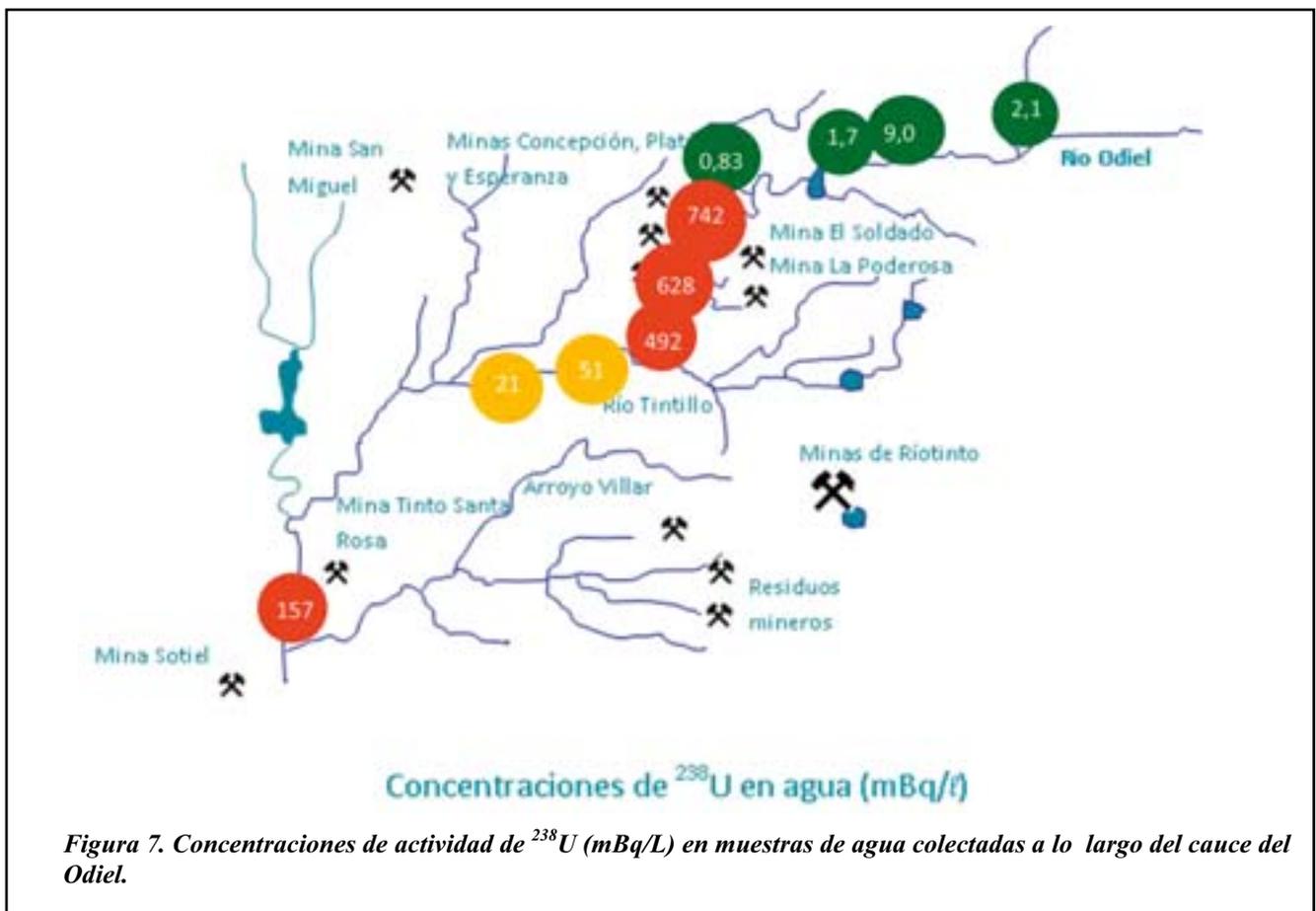
Las concentraciones de actividad en la parte superior del río Odiel, hasta llegar al embalse (puntos 1 y 2) presentan concentraciones de actividad para los isótopos de uranio típicas de aguas superficiales no afectadas por actividades antropogénicas. Es a partir del punto 3 y hasta el punto 6 donde se produce un abrupto incremento de las actividades debido fundamentalmente a los aportes producidos desde los arroyos y escorrentías que descargan sus aguas en esta zona del Odiel.

Como base de este último comentario, basta observar los resultados obtenidos en la determinación de las concentraciones de actividad de los isótopos de uranio en las aguas colectadas en diversos arroyos del Odiel (Tabla 5). Se han obtenido muy elevadas concentraciones de actividad en arroyos (3-1, 4-2, 4-3) que convergen en la zona del Odiel limitada por los puntos de muestreo 3 y 6.

	^{234}U	^{235}U	^{238}U
3-1	812 ± 16	23,1 ± 1,2	628 ± 13
4-1	138 ± 5	3,7 ± 0,6	69 ± 3
4-2	1450 ± 36	39,8 ± 2,3	887 ± 23
4-3	845 ± 18	22,5 ± 1,4	505 ± 12
6-1	71 ± 3	1,5 ± 0,3	50 ± 2
7-2	127 ± 5	3,6 ± 0,5	80 ± 3

Tabla 5. Concentraciones de actividad (mBq/L) de los isótopos de uranio (^{234}U , ^{235}U y ^{238}U) en aguas colectadas en arroyos que descargan sus aguas en el río Odiel.

En la figura 7 se observa claramente el efecto de las aguas contaminadas procedentes de los arroyos que descargan en el Odiel. Con la entrada de las aguas de los efluentes ácidos con cantidades apreciables de uranio en disolución con origen en las minas Concepción, San Platón y La Esperanza (punto 3-1), el cambio se produce generando un claro incremento en las concentraciones de actividad de uranio en las aguas del río Odiel, que pasan de 0,8 mBq/L (punto 3) a 742 mBq/L (punto 4) de ^{238}U .



IV.2 Concentraciones de actividad de ^{210}Po en las aguas del río Odiel y de sus afluentes

En la tabla 6 se recopilan los resultados obtenidos para las concentraciones de ^{210}Po en las aguas de Odiel y sus afluentes.

Los valores de concentraciones conseguidos son típicos de encontrar en aguas superficiales no afectadas por actividades antropogénicas y con pH neutro, teniendo en cuenta la baja afinidad de este elemento a encontrarse en disolución (es un elemento bastante reactivo, con una elevada tendencia a asociarse en sistemas acuosos a la materia en suspensión).

RIO ODIEL					
^{210}Po			^{210}Po		
1	1,2	± 0,2	7	0,7	± 0,2
2a	1,6	± 0,2	10	1,7	± 0,4
2b	0,5	± 0,1	12	2,1	± 0,6
3	0,6	± 0,1	13	0,9	± 0,3
4	1,7	± 0,4	14	2,8	± 0,5
5	4,2	± 1,0	15	3,3	± 0,7
6	2,4	± 0,7			
ARROYOS					
^{210}Po			^{210}Po		
3-1	1,8	± 0,3	4-3	5,1	± 1,0
4-1	1,2	± 0,3	6-1	1,8	± 0,4
4-2	4,1	± 0,5	7-2	1,7	± 0,4

Tabla 6. Concentraciones de actividad (mBq/L) de ^{210}Po en aguas colectadas en el cauce del río Odiel y sus afluentes.

Por otra parte, ninguna correlación estadística ha sido posible de obtener entre las concentraciones de actividad de ^{210}Po y los diversos parámetros físico-químicos característicos de las aguas, como pH, conductividad, TDS, etc. Ello pone de manifiesto, que el ^{210}Po es un radionucleido que podemos considerar inmune a las actividades mineras que se realizan en el entorno de la cuenca del río Odiel y a la consecuente acidificación de las aguas, fenómeno relacionado con la realización de estas actividades.

Presenta pues el ^{210}Po , un comportamiento totalmente diferente al analizado previamente para los isótopos de uranio, tal y como gráficamente queda de manifiesto en la figura 8, en la que se compara la evolución de las concentraciones de actividad de ^{238}U y ^{210}Po a lo largo del cauce del río Odiel. Mientras que en el caso del ^{210}Po , las concentraciones de actividad son muy uniformes a lo largo de todo el cauce, en el caso del ^{238}U el perfil obtenido es mucho más errático con claros máximos asociados a aportes de este elemento procedentes de lixiviados de actividades mineras.

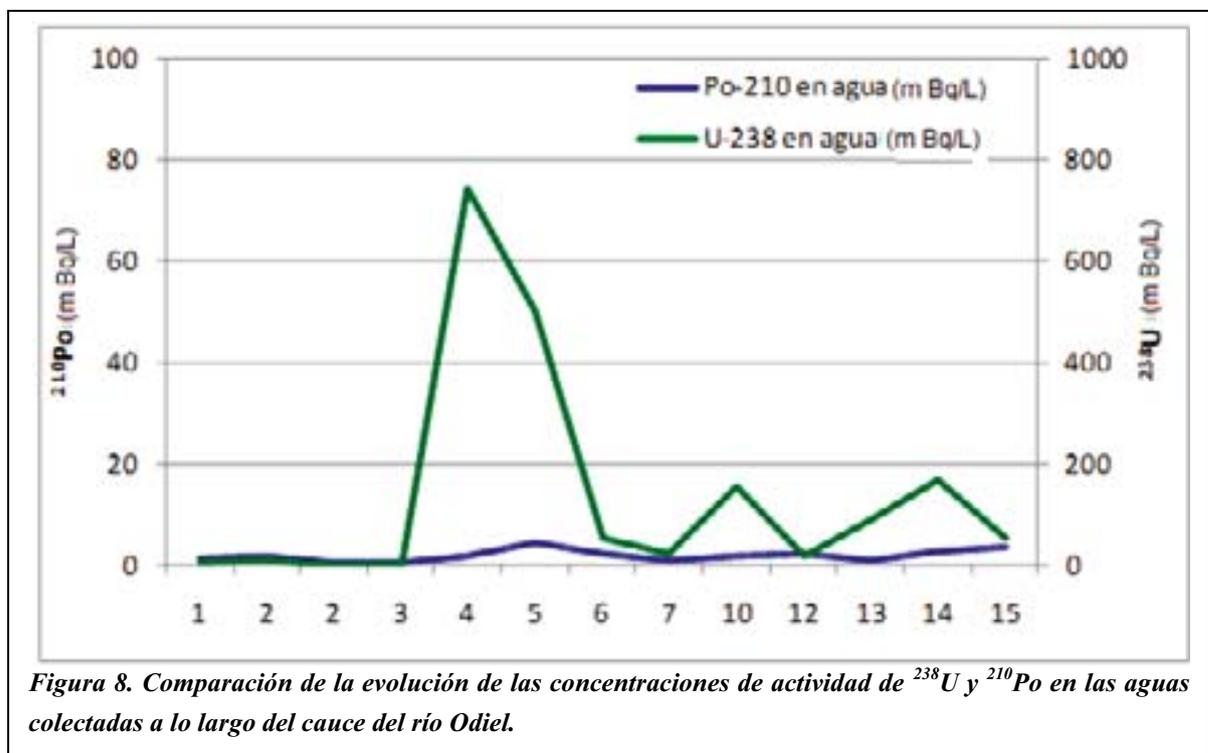


Figura 8. Comparación de la evolución de las concentraciones de actividad de ^{238}U y ^{210}Po en las aguas colectadas a lo largo del cauce del río Odiel.

IV.3 Concentraciones de actividad de los isótopos de uranio emisores alfa en sedimentos superficiales del río Odiel y sus afluentes

Los sedimentos del río Odiel están formados, fundamentalmente, por cuarzo, feldespatos y filosilicatos. El cuarzo es el componente mayoritario (50 – 80 %), los feldespatos pueden oscilar entre el 10 % y el 40 %, los filosilicatos (10 – 20 %) más comunes son micas, cloritas y caolinita [13].

Las concentraciones de metales pesados (Fe, Cu, Zn, Pb y Mn) en los sedimentos del río Odiel son muy variables a lo largo del curso del río. Los contenidos de hierro se encuentran correlacionados con los contenidos de cobre, plomo y manganeso; algo que también sucede con los contenidos de cromo y níquel. Estos dos metales, junto con el vanadio, se encuentran distribuidos por el cauce de manera homogénea y no presentan grandes variaciones [13]. Los mayores contenidos en metales pesados se encuentran en zonas afectadas por actividades mineras, como las minas de Río tinto y Sotiel. Por el contrario, en la zona próxima al origen del río no se ha observado ninguna contaminación.

En la tabla 7 se muestran los resultados obtenidos en la determinación de las concentraciones de actividad de los isótopos ^{234}U y ^{238}U en el total de muestras sedimentarias superficiales analizadas, los cuales como primer comentario permiten afirmar que esas concentraciones de actividad son relativamente bajas con valores en la mayoría de los puntos de muestreo inferiores a 12 Bq/kg.

RÍO ODIEL				ARROYOS			
Lugar	^{238}U	^{234}U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Lugar	^{238}U	^{234}U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
01	3,6 ± 0,4	5,0 ± 0,5	1,39 ± 0,23	03-1	3,7 ± 0,3	4,5 ± 0,3	1,22 ± 0,12
02	5,9 ± 0,3	6,3 ± 0,3	1,08 ± 0,08	04-1	5,3 ± 0,3	7,8 ± 0,4	1,46 ± 0,12
02B	3,3 ± 0,3	4,3 ± 0,3	1,32 ± 0,15	04-2	8 ± 0,5	12,4 ± 0,7	1,55 ± 0,13
03	30,5 ± 1,3	44,2 ± 1,6	1,45 ± 0,08	04-3	3,4 ± 0,3	4,5 ± 0,4	1,34 ± 0,17
04	5 ± 0,4	6,4 ± 0,4	1,28 ± 0,13	06-1	9,4 ± 0,5	16,0 ± 0,7	1,7 ± 0,12
05	209 ± 9,9	211 ± 10	1,01 ± 0,07	07-2	8 ± 0,5	11,2 ± 0,6	1,39 ± 0,11
06	5,6 ± 0,4	5,1 ± 0,4	0,92 ± 0,09				
07	10,7 ± 0,6	15,2 ± 0,7	1,42 ± 0,1				
10	10 ± 0,6	14,5 ± 0,8	1,46 ± 0,12				
12	13,5 ± 2,7	14,6 ± 2,8	1,09 ± 0,3				
13	21,7 ± 1,3	32,7 ± 1,8	1,51 ± 0,12				
14	9,2 ± 0,7	15,6 ± 0,9	1,70 ± 0,16				
15	10,2 ± 0,6	15,9 ± 0,8	1,56 ± 0,12				

Tabla 7. Concentraciones de actividad de ^{234}U y ^{238}U (Bq/kg) y cociente isotópico $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en las muestras sedimentarias colectadas a la largo del cauce del río Odiel y de sus afluentes.

Para entender los resultados obtenidos, hagamos pues una revisión de los principales procesos que están afectando al ecosistema en estudio. Comenzaremos así indicando que en los diques de estériles de las minas situadas en el entorno del cauce del Odiel se pueden observar grandes concentraciones de Cu, Pb, Zn, As, Cd, Sb, S y Fe, que son fácilmente movibles por la acción ambiental (lluvias, inundaciones, correntías,...). La oxidación de sulfuros en minas, escombreras y diques de estériles da lugar a aguas ácidas con altos contenidos de metales en

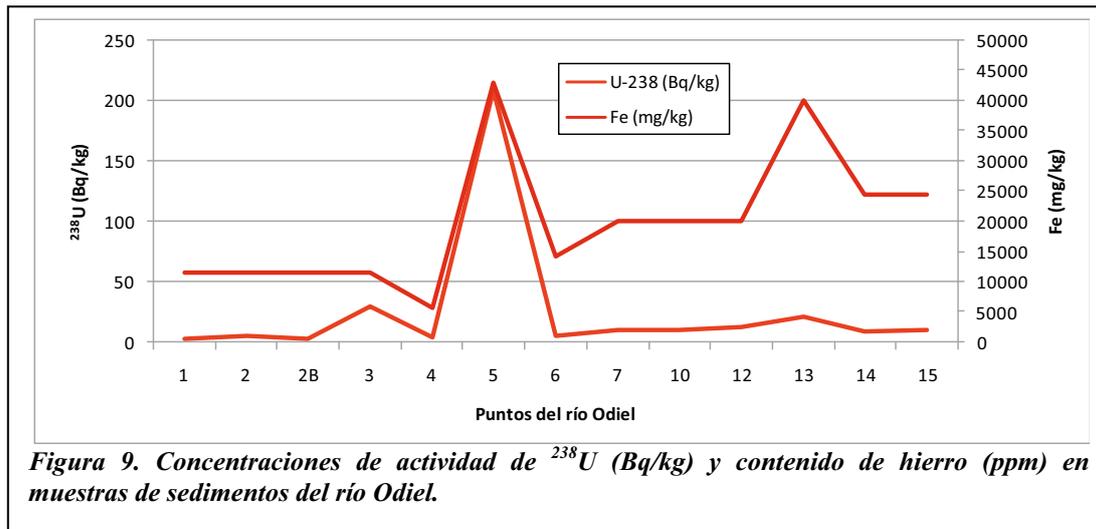
disolución, incluso cuando las instalaciones han dejado de estar operativas. Cuando esas aguas drenan a arroyos y ríos, transportan sus contenidos metálicos, produciendo su contaminación. Junto con los metales habituales (Ag, Al, As, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb y Zn) que aparecen en bajas concentraciones, o concentraciones de traza, en las aguas superficiales contaminadas aparecen las llamadas tierras raras, elementos lantánidos y actínidos [14]. Entre ellos destacamos el caso del uranio, que es uno de los objetivos de este trabajo.

El uranio en medios oxidados se presenta en estado hexavalente en la forma de ion uranilo (UO_2^{2+}) que forma complejos muy solubles con diferentes especies químicas que contienen ciertos iones (F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} ,...). Sin embargo, su solubilidad puede ser afectada por la presencia de óxidos hidratados de Fe, Al, Si, Mn y Ti, que modifican su movilidad. Además hay que tener en cuenta el pH de la disolución [15].

Reacciones químicas como oxidación, hidrólisis y precipitación favorecen la formación de coloides que se integran en aglomerados que contienen oxihidróxidos e hidrosulfatos de Fe (III) y Al (III) con grandes superficies de captación (grupos reactivos) de iones uranilo. En el caso de que los efluentes ácidos tengan altas concentraciones de SO_4^{2-} , los complejos más característicos que se forman son UO_2SO_4 y $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$.

Una fracción de esos sólidos formados, se va incorporando a los sedimentos del Odiel en una proporción variable a lo largo del cauce dependiendo de factores como, fundamentalmente, la velocidad de las aguas.

La teoría de incorporación de uranio desde las aguas a los sedimentos, en proporción variable a lo largo del cauce del Odiel, queda avalada observando los datos representados en la Figura 9. Se observa en dicha figura la existencia de una buena correlación entre las concentraciones de actividad de uranio y las concentraciones de Fe en los sedimentos analizados, ratificando los mecanismos de incorporación del uranio a éstos.



IV.4 Concentraciones de actividad de ²¹⁰Po en sedimentos superficiales del río Odiel y sus afluentes

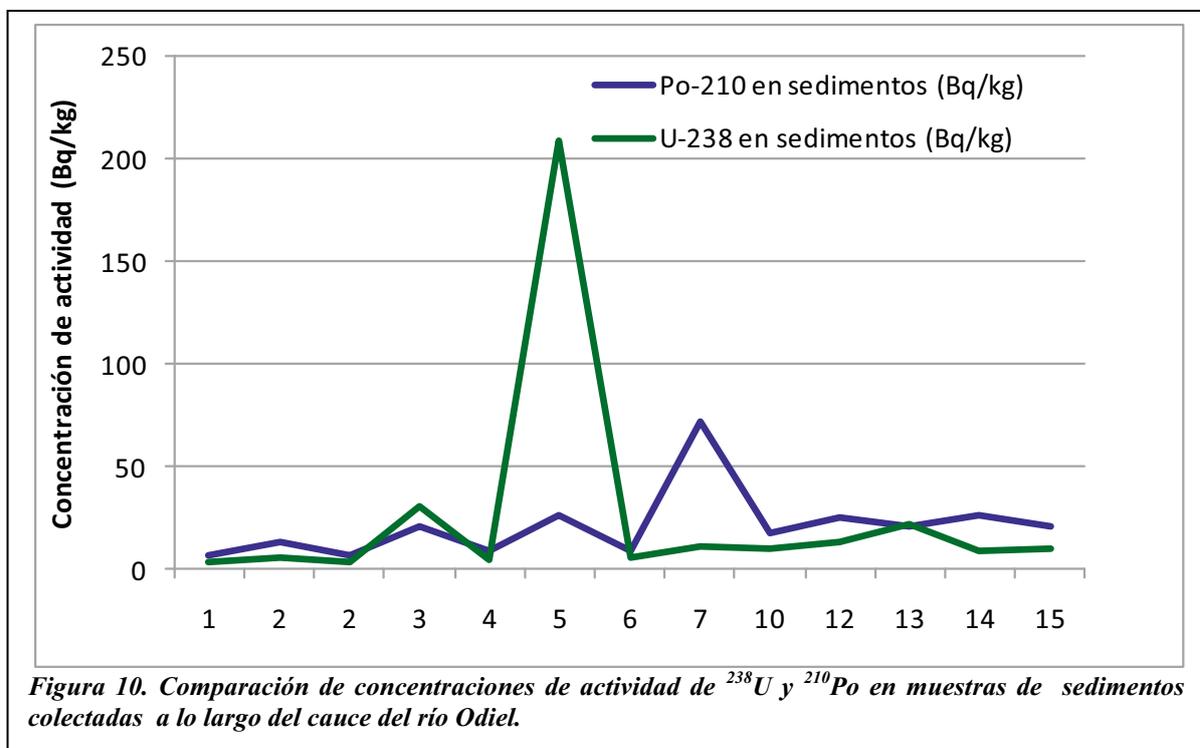
Las concentraciones de actividad obtenidas para ²¹⁰Po en los mencionados sedimentos se muestran en la Tabla 8.

Como comportamiento cualitativo general, podemos decir que las concentraciones de actividad de ²¹⁰Po son en general un poco más altas que las concentraciones de actividad de los isótopos de uranio, aunque sus valores más altos distan mucho de los valores más altos alcanzados para el ²³⁸U. Así, el valor más pequeño de las concentraciones de actividad de ²¹⁰Po (6,3 Bq/kg) se obtiene en la cabecera del río, mientras que el valor más alto (72 Bq/kg) se mide en el punto (07).

Estas concentraciones, por otra parte, son típicas de encontrar en sedimentos fluviales, reflejando la mayor tendencia del polonio respecto al uranio a asociarse en sistemas acuáticos a la materia particulada.

Las concentraciones de actividad de ²¹⁰Po en los sedimentos superficiales presentan por otra parte una leve tendencia a incrementarse a lo largo del cauce del río Odiel, Comparando, a través de valores típicos, las concentraciones de actividad de ²¹⁰Po en la cabecera del río, zona no contaminada, la zona intermedia, ya afectada por lixiviados ácidos, y la zona baja, próxima a Gibraleón, en la que el río presenta una mayor caudal, resulta que estas concentraciones de actividad

evolucionarían desde 6 Bq/kg, en la cabecera, pasando por valores fluctuantes entre 8 y 26 Bq/kg en la zona intermedia, y terminando por 21 – 26 Bq/kg, sin fluctuaciones, en la zona baja (figura 10). Estos tres resultados se podrían explicar por una posible evolución en la tasa de sedimentación a lo largo del cauce y/o por variaciones en la composición mineralógica de los sedimentos. Sin embargo no se ha podido establecer ninguna relación entre las concentraciones de actividad de ^{210}Po en sedimentos, a lo largo del río Odiel, y los aportes de agua contaminada que recibe por el camino, tal y como por otra parte era esperable atendiendo a los resultados obtenidos para este elemento en el análisis de las aguas, y a los comentarios que estos últimos resultados dieron lugar.



Podemos concluir pues indicando que las concentraciones de ^{210}Po en los diversos compartimentos del sistema fluvial analizado no se ven alteradas en una forma apreciable por las actividades mineras que se realizan en el entorno de su cauce, y más concretamente por los lixiviados ácidos que confluyen en el río provocando su acidificación.

V. Conclusiones

Dos elementos como el uranio y el polonio, cuyos isótopos analizados pertenecen a la misma serie radiactiva natural, presentan pues un comportamiento totalmente distinto en el río Odiel, por las actividades antropogénicas que han afectado históricamente a este sistema fluvial. Ello queda claramente reflejado, por ejemplo, en las muy diferentes evoluciones de las concentraciones de ambos elementos observadas en los sedimentos a lo largo del cauce del Odiel.

El estudio realizado indica que las aguas del río Odiel sufren de una contaminación, en el elemento de uranio, originada en las actividades antropogénicas que han afectado históricamente a este sistema fluvial, especialmente en la zona receptora de los aportes producidos desde los arroyos y escorrentías que descargan sus aguas contaminadas en esta parte del Odiel. Por el contrario, el ^{210}Po presenta un comportamiento totalmente diferente a él de los isótopos de uranio, a lo largo del cauce del río Odiel. Mientras que en el caso del ^{210}Po , las concentraciones de actividad son muy uniformes a lo largo de todo el cauce, en el caso del ^{238}U el perfil obtenido es mucho más errático con claros máximos asociados a aportes de este elemento procedentes de lixiviados de actividades mineras.

❖ Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado bajo la dirección y supervisión de los Doctores Rafael García-Tenorio y Guillermo Manjón. Se agradece el apoyo técnico inestimable de D. José Díaz.

❖ Referencias

- [1] Santos Bermejo, J. C., Beltrán, R., Gómez Ariza, J. L. “Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel river (Southwest Spain)”. *Environment International* 29 (2003) 69– 77.
- [2] Aguasanta M. Sarmiento, José Miguel Nieto, Manuel Olías, Carlos R. Cánovas. “Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain)”. *Applied Geochemistry* 24 (2009) 697–714.

- [3] Lehitani Hamine, M. “Determinación de isotopos de U y Th en muestras ambientales por espectrometría alfa: Solución de problemas metodológicos y aplicaciones medio ambientales”. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla (2012).
- [4] E. Holm. “Assessment of beta and alpha particle emitting nuclides”. Radioecology; Lectures in Environmental Radioactivity. (1994) 305 – 308. Editor E. Holm. World Scientific Pub.
- [5] J. P. Bolivar, R. García-Tenorio y M. García-León, “Fluxes and distribution of natural radionuclides in the production and use of fertilizers”. Applied Radiation Isotopes 46 (1995) 717 – 718.
- [6] C.Hill, M. Bickel, L.Holmes, A.Bohnstedt, G.Sibbens and T.Altzitzoglou “Aspects of sample preparation for the determination of actinoids in soil”. Applied Radiation and Isotopes 61 (2004) 283-286.
- [7] M. H. Lee and C. W. Lee. “Radiochemical analysis of uranium isotopes in soil and sediment samples with extraction chromatography”. Talanta 54 (2001) 181 – 186.
- [8] M. L. Aceña, M. T. Crespo, M. P. Galán and J. L. Gascón “Determination of isotopes of uranium and thorium in low-level environmental samples”. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 339 (1994) 302 – 308.
- [9] J. Mellado, M. Llauradó and G. Rauret “Determination of Pu, Am, U, Th and Sr in marine sediments by extraction chromatography”. Analytica Chimica Acta 443 (2001) 81-90.
- [10] A. H. Thakkar. “Rapid sequential separation of actinides using Eichrom’s extraction chromatographic material”. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 248/2 (2001) 453 – 456.
- [11] [Pilviö et al., 2000] Riitta Pilviö and Michael Bickel. “Actinide separation by extraction chromatography”. Applied Radiation and Isotopes 53 (2000) 273-277.
- [12] A. E. Lally and K. M. Glover. “Source preparation in alpha spectrometry”. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 223 (1984) 259 – 265.

- [13] A. A. Requena, F. L. Claus, y C. Fernandez-Caliani. Mineralogía y aspectos geoquímicos de los sedimentos actuales del río Odiel (Huelva). Cuaderno Lab. Xeolóxico de Laxe. Coruña. 16 (1991) 135 – 144.
- [14] E. Ferreira da Silva, I. Bobos, J. Xavier Matos, C. Patinha, A. P. Reis, E. Cardoso Fonseca. “Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in volcanic massive sulfide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine area (Iberian Pyrite Belt, Portugal)”. *Applied Geochemistry* 24 (2009) 383 – 401.
- [15] U. Kai-Uwe, A. Rossberg, H. Foerstendorf, H. Zänker, A. C. Scheinost. “Molecular characterization of uranium(VI) sorption complexes on iron(III)-rich acid mine water colloids”. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (2006) 5469 – 5487.

Determinación de la relación isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y la concentración de U total en el estuario del Río Guadalete (Sudoeste de España).

Juan Francisco Rodrigo Oliva ⁽¹⁾

(1) Universidad de Cádiz

Se han estudiado 12 estaciones de muestreo distribuidas a lo largo del río Guadalete. En cada una de ellas, se han medido parámetros físico – químicos (pH, turbidez, oxígeno disuelto, salinidad) y se han recogido muestras de agua para la determinación de las relaciones $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ mediante ICP-MS. Los resultados obtenidos para la citada relación están comprendidos entre $1,193 \pm 0,001$ y $1,035 \pm 0,001$.

Del mismo modo, se ha determinado la concentración total de U en cada uno de los puntos de muestreo, observándose una alta dependencia con la salinidad en cada uno de los mismos.

Se ha encontrado una alta correlación entre las concentraciones de actividad del ^{238}U y la salinidad, que, hasta la fecha, solo estaba descrita para mar abierto, quedando excluidas las zonas estuarinas.

La relación isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ supone una herramienta muy útil para caracterizar masas de agua y, por tanto, estimar las mezclas debidas a aportes de agua de otras características, tales como aguas subterránea o de origen antrópico.

Palabras clave: Río Guadalete, $\text{AR}_{-}^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, Descarga Submarina de Agua Subterránea.

I. Introducción

El desequilibrio radiactivo entre los diferentes isótopos de U en la hidrosfera está bien documentado [1]. Clásicamente, se considera relacionado con el lixiviado de ^{234}U , sobre todo en las interacciones agua – roca en la superficie de la Tierra.

Este tipo de estudios se utiliza para obtener información sobre los balances de masa de U en los océanos y también para entender los procesos de erosión que controlan la distribución elemental de U en aguas de río.

Se sugiere que las razones isotópicas de U en aguas de río podría depender de la naturaleza litológica de las formaciones que constituyen las cuencas [2]. También se propone que los desequilibrios radiactivos en aguas de río pueden ser usados para cuantificar los balances de masas procedentes de erosión en las cuencas sedimentarias [3]. Sin embargo, la validez de las anteriores propuestas depende del origen del desequilibrio radiactivo en aguas, las cuáles requieren de un conocimiento preciso de los procesos y parámetros que controlan el origen y la intensidad del desequilibrio de U en agua dulce.

Los sistemas acuosos abiertos se caracterizan por tener un valor del cociente $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (en lo sucesivo $\text{AR}_{-}^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) distinta de la unidad lo que indica que no se encuentran en el característico equilibrio secular que corresponde a los sistemas

cerrados. Es bien conocido que las aguas marinas tienen un valor constante de la relación isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ igual a 1.149 mientras que las aguas fluviales o subterráneas pueden tener valores más altos.

Mediante la determinación $\text{AR}_{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}}$ se puede inferir la existencia de términos finales adicionales a los de la mezcla entre aguas marinas y aguas fluviales en zonas de estuario como podrían ser aguas subterráneas o polos de contaminación. Asimismo se podría estimar la contribución y/o alteración provocada por cada uno de estos términos finales adicionales.

El objetivo de este trabajo es determinar la concentración total de U y calcular las $\text{AR}_{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}}$ en el río Guadalete.

II. Material y Métodos

El área objeto de estudio, el río Guadalete, está situado en la provincia de Cádiz, al sudoeste de España. Comprende dos regiones naturales situadas en la Cuenca del Guadalete: la Campiña y la Sierra Norte junto con dos unidades geológicas predominantes: la Cuenca del Guadalquivir y las Cordilleras Béticas [4].

El río Guadalete nace en la Sierra del Endrinal (Grazalema), vertiente noroccidental de la Serranía de Ronda, atraviesa las Sierras de Algodonales y Ubrique para salir mediante un cañón a la presa de Bornos, a través de Arcos de la Frontera, a la llanura aluvial, desembocando en la Bahía de Cádiz por el Puerto de Santa María.

Es un río de tipo fluvial subtropical, caracterizado por sus elevados coeficientes de Diciembre y Febrero y su extremado estiaje de verano con estrechamientos de la región de desembocadura. Su cuenca es de unas 300.000 hectáreas, con un elevado coeficiente de escorrentía. Posee una longitud de 165 km y abarca una extensión de 3677 km². En la Figura 1 se observa la localización de dicha zona.



Figura1: Zona de estudio en la Cuenca del Guadalete.

Para la caracterización de las aguas del río Guadalete se diseñó una red de muestreo que abarcase todo el tramo libre del río entre Jerez de la Frontera y su desembocadura en la Bahía de Cádiz, en la localidad de El Puerto de Santa María. La separación entre cada dos estaciones de muestreo fue de, aproximadamente, 1500 metros. En la Figura 2 se muestra un mapa de la localización de las estaciones de muestreo a lo largo del río.



Figura 2: Estaciones de muestreo a lo largo del Río Guadalete.

En cada estación de muestreo se midieron mediante sonda multiparamétrica (Hanna Instruments, modelo HI 9828) los parámetros físico-químicos de pH, turbidez, oxígeno disuelto y salinidad. Adicionalmente, se tomó una muestra de agua (1000 mL) utilizando recipientes de vidrio previamente tratados para evitar contaminación de las muestras.

Para determinar la concentración total de U y la $AR_{234U/238U}$ se han utilizado alícuotas de 45 mL que fueron sometidas a un procedimiento de extracción radioquímica mediante el uso de resina de intercambio iónico UTEVA (Eichrom Industries Inc.) utilizando ^{233}U como trazador.

La resina UTEVA elimina la matriz salina y pre-concentra el U con rendimientos mayores al 80% bajo un amplio rango de concentraciones de ácido nítrico.

La figura 3 muestra un esquema del procedimiento seguido para la preparación de muestras.

El cociente de actividades $^{234}U/^{238}U$ se obtiene a través del ratio atómico $^{234}U-^{235}U$ el cual está relacionado con el ratio atómico $^{234}U-^{238}U$ por un valor constante.

Además se midieron tres blancos preparados con agua destilada. Los resultados obtenidos de los mismos no revelan la existencia de contribuciones significativas en la $AR_{234U/238U}$ ni en las concentraciones de U total.

Se utilizó un X7 Quadrupole ICP-MS (Thermo Scientific) que se caracteriza por presentar discriminaciones de masa muy estables, ventaja añadida para este tipo de análisis.

Para la determinación de las concentraciones de actividad se tuvieron en cuenta las correcciones de sustracción del blanco (“blank-subtract”), el factor de discriminación de masas (“mass bias factor”) y el tiempo muerto (“dead time”).

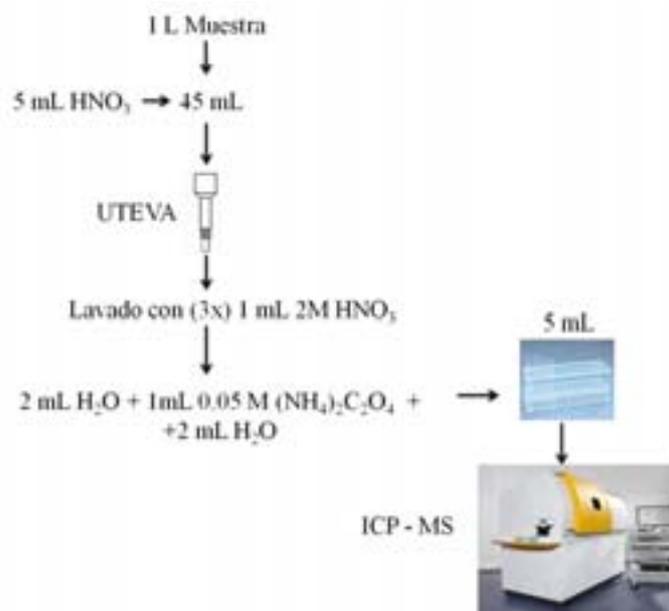


Figura 3: Representación esquemática de la preparación de muestras.

III. Resultados y discusión

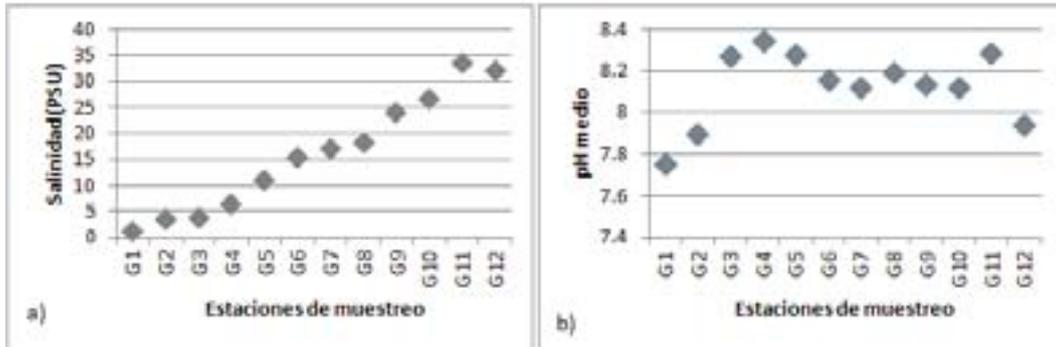
En la Tabla 1 se muestran los valores de las variables físico-químicas obtenidas en las distintas estaciones de muestreo, a partir de las cuales se han podido obtener los perfiles de distribución de pH (Figura 4a) y salinidad (Figura 4b) a lo largo del trayecto navegable del río, desde la campiña de Jerez de la Frontera hasta la desembocadura en el Puerto de Santa María.

Variable	Observaciones	Min	Max	Media	σ
pH	12	7,7	8,3	8,1	0,2
Salinidad (PSU)	12	1,243	33,511	16,060	11,215
T (°C)	12	24,5	26,9	25,9	0,7
P (hPa)	12	1017,0	1020,6	1018,7	1,0

Tabla 1: Valores estadísticos para pH, salinidad, P y T.

El pH en cada una de las estaciones es ligeramente básico, dependiendo de las aportaciones de materiales y/o agua que puedan darse. Los valores de pH fluctúan debido a la posible presencia de aportes de agua de distintas características. Debe destacarse la existencia de salinas en la zona que pueden descargar a lo largo del río, con lo que pueden tener una influencia notable en el pH de las aguas, sobre todo en las estaciones intermedias.

En cuanto a la salinidad, puede observarse que se ha cubierto un amplio rango comprendido entre agua dulce (presa de Jerez de la Frontera) y agua de mar (desembocadura en El Puerto de Santa María).



Figuras 4 a) y b): Perfiles de distribución de pH y Salinidad a lo largo del río Guadalete.

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para la concentración de actividad del ^{238}U , $\text{AR}_{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}}$ y concentración de U total en cada una de las estaciones de muestreo.

Id. Muestra	^{238}U (mBq/L)	$\text{AR}_{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}}$	U ($\mu\text{g/L}$)
G1	15,242±2,585	1,193±0,082	1,27±0,13
G2	20,658±4,331	1,145±0,137	1,27±0,18
G3	20,505±1,797	1,138±0,057	5,81±0,42
G4	20,583±1,823	1,176±0,058	2,32±0,14
G5	26,682±2,588	1,192±0,082	2,34±0,21
G6	31,641±2,956	1,141±0,094	2,15±0,23
G7	32,783±4,038	1,059±0,128	1,96±0,30
G8	34,454±2,386	1,145±0,076	2,45±0,22
G9	38,367±1,423	1,153±0,045	2,67±0,15
G10	39,211±1,390	1,129±0,044	2,70±0,14
G11	39,995±2,672	1,035±0,085	3,16±0,32
G12	41,949±2,593	1,035±0,082	3,10±0,30

Tabla 2: ^{238}U (mBq/L), $\text{AR}_{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}}$ y concentración de U ($\mu\text{g/L}$) a lo largo de las estaciones de muestreo.

Los valores obtenidos para la concentración de actividad de ^{238}U muestran una relación lineal con la salinidad con un coeficiente de correlación de 0,972 (Figura 5).

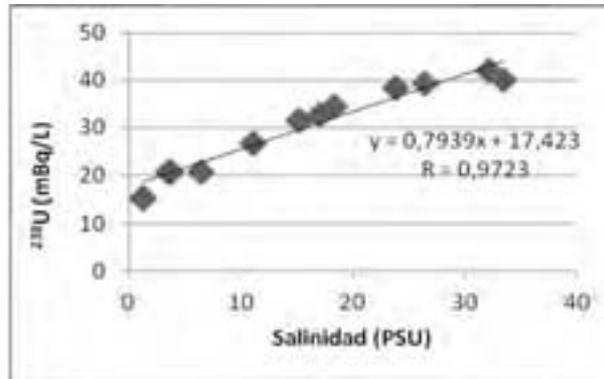
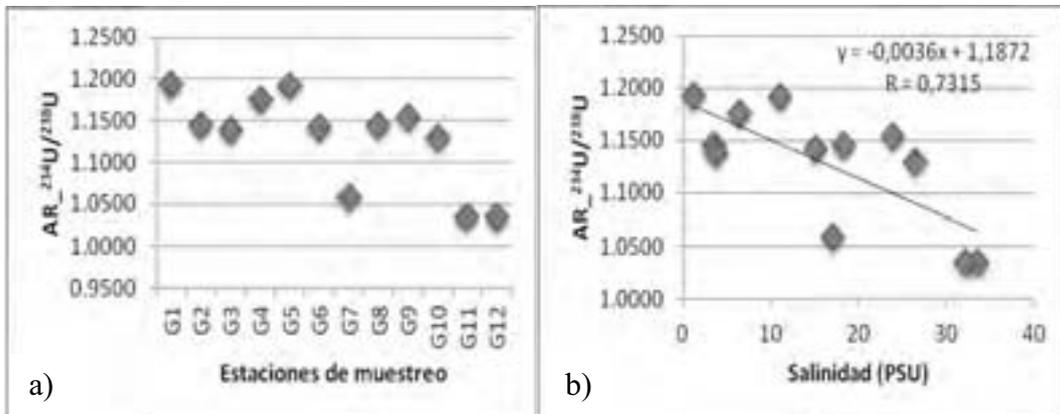


Figura 5: Salinidad Vs ^{238}U (mBq/L) en el Río Guadalete

Se ha obtenido un perfil de los valores de $\text{AR}_{\text{ }^{234}\text{U}/^{238}\text{U}}$ a lo largo del río Guadalete observándose la existencia de una relación lineal con la salinidad (con un coeficiente de correlación de 0.731 Figuras 6a y 6b, respectivamente).

Los valores obtenidos de la $\text{AR}_{\text{ }^{234}\text{U}/^{238}\text{U}}$ en las distintas zonas del río, pueden utilizarse para identificar posibles mezclas de agua en la zona, lo que podría interpretarse como la existencia de, o bien descargas de agua subterránea en la zona o bien aportes de origen antrópico.

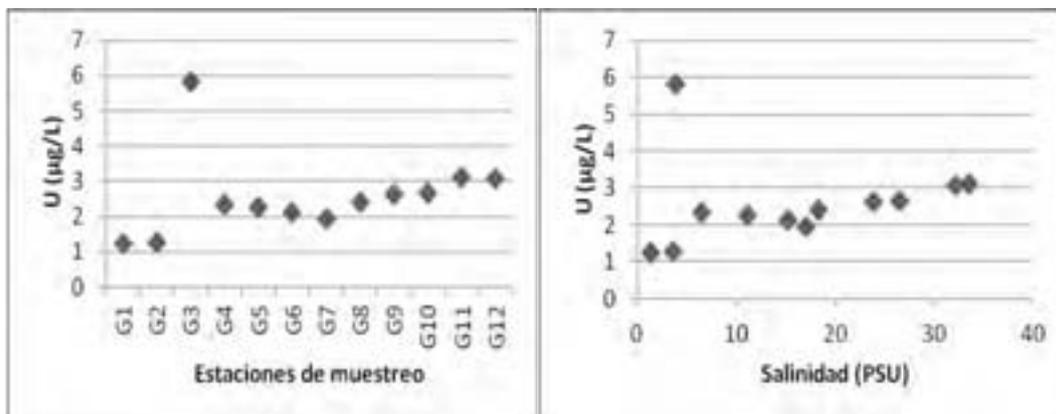
Los valores de $\text{AR}_{\text{ }^{234}\text{U}/^{238}\text{U}}$ son muy acordes con los expuestos en la bibliografía [6,7] (dentro del rango de error en las medidas), tanto para las aguas más dulces como para las de salinidad propia del agua de mar.



Figuras 6 a) y b): $\text{AR}_{\text{ }^{234}\text{U}/^{238}\text{U}}$ en las estaciones de muestreo y su correlación con la salinidad, respectivamente.

En la figura 7a se muestra el contenido total de U ($\mu\text{g/L}$) para cada una de las estaciones de muestreo y, en la Figura 7b la concentración de U en función de la salinidad.

Puede observarse que, exceptuando la estación 3, los valores de U total permanecen aproximadamente constantes durante todo el recorrido del río.



Figuras 7: a) y b): Concentración de U en las estaciones de muestreo y su distribución con la salinidad.

IV. Conclusiones

En este trabajo, se han tomado 12 muestras a lo largo del perfil del río Guadalete, incluyendo todos los rangos de salinidad posible.

Se ha encontrado una relación lineal entre los cocientes de actividad $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y la salinidad, por lo que este parámetro podría ser utilizado como indicador de la presencia de mezclas de agua de distintas características en la zona.

La concentración de U es aproximadamente constante para un amplio rango de salinidades.

También se observa una linealidad entre la concentración de actividad de ^{238}U y la salinidad, hecho observado anteriormente para mar abierto, pero no descrito en zonas estuarinas.

Estos resultados ponen de manifiesto el comportamiento conservativo del U.

Referencias

- [1] Osmond J. K. and Ivanovich M. (1992) Uranium-series mobilization and surface hydrology. In *Uranium series disequilibrium: Application to the earth, marine and environmental Sciences* (Eds. M. Ivanovich and R. S. Harmon), 2nd ed. Oxford University press, 259–288.
- [2] Sarin M. M., Krishnaswami S., Somayajulu B. L. K., and Moore W. S. (1990) Chemistry of U, Th, and Ra isotopes in the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering processes and fluxes to the bay of Bengal. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1387–1396.
- [3] Moreira-Nordemann L. M. (1977) Etude de la vitesse d'altération des roches au moyen de l'uranium utilisé comme traceur naturel. Application à deux bassins du Nord Est du Brésil. *Ph. D. Univ. Paris VI*, 162 p.
- [4] Gracia F.J., Alonso C., Benavente J., 2004. Geología de los entornos de Puerto Real y Chiclana: evolución cuaternaria de la Bahía interna de Cádiz. In: Arteaga, O. (Ed.), *Geoarqueología e historia de la Bahía de Cádiz*, Proyecto Antípolis, Rev. Rampas, Publ. University of Cádiz, San Fernando.

[5] Ketterer M.E., Jordan J.A., Szechenyi S.C., Hudson D.D., Layman R.R. 2000. "Envirogeochemical Exploration for NORM Wastes: Quadrupole ICPMS Measurements of Thorium and Uranium Isotopes", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 15, 1569-1573.

[6] Thomson J., 1982. "Holocene sedimentation rates on the hellenic outer ridge: a comparison by ^{14}C and ^{230}Th excess methods", *Sediment. Geol.*, 32: 99 - 110.

[7] Zielinski R.A., Chafin D.T., Banta, E.R., Szabo, B.J. 1997. Use of ^{234}U and ^{238}U isotopes to evaluate contamination of near-surface groundwater with uranium-mill effluent: a case study in south-central Colorado, USA, *Environ. Geol.* 32, 124-136.

Contenido radioactivo en aguas subterráneas de la Isla de Fuerteventura (Canarias).

María López Pérez ⁽¹⁾ y José Hernández Armas ⁽¹⁾

(1) Laboratorio de Física Médica y Radioactividad Ambiental. Departamento de Medicina Física y Farmacología. Universidad de La Laguna, fimerall@ull.es

Palabras claves: Índice alfa total, índice beta total, agua de consumo y suelo

I. Introducción

La Unión Europea a través de la Directiva 98/83/EC establece unos valores límites de 100 Bq/L para el ³H y 0,10 mSv/año para la Dosis Indicativa Total (DIT) para la calidad del agua de bebida [1]. La DIT excluye la dosis debida al tritio, ⁴⁰K, radón y los productos de desintegración del radón. En la Guía de Recomendaciones de la Organización Mundial de Salud, OMS 2008, primera edición se establece que si los valores denominados índice alfa total e índice beta total (excluido el contenido de ⁴⁰K y ³H) no superan 0,5 Bq/L y 1 Bq/L, las aguas son aptas para el consumo humano [2]. Actualmente en España según lo fijado en el Real Decreto 140/2003 el valor de índice alfa total está establecido en 0,1 Bq/L y el índice beta total en 1 Bq/L y además establece que la concentración de tritio no debe superar los 100 Bq/L [3]. Estos valores límites establecen un umbral que en el caso de superarse obligan a determinar las concentraciones de radionúclidos individuales. Una vez conocidas dichas concentraciones se puede estimar a partir de ellas la dosis a los humanos como consecuencia a la ingesta de agua. Si dicha DIT no supera los 0,1 mSv/año debido al consumo de agua (730 L/año), el agua mantiene su calificativo de “apta” para el consumo si bien hay que hacer actividades de vigilancia y control de las mismas desde el punto de vista radioactivo.

Actualmente en la Isla de Fuerteventura, Islas Canarias, las necesidades de agua para el consumo humano se cubren básicamente por desalinización de agua de mar. En muy pequeña proporción hay que añadir el aporte de agua subterránea, bien directamente o bien tras un proceso de desalación [4-5]. Estas aguas subterráneas proceden bien de pozos tradicionales de gran diámetro o bien de sondeos profundos. Habitualmente estas captaciones de aguas subterráneas se encuentran siempre localizadas en lugares próximos a barrancos.

Los objetivos de este trabajo han sido:

- Determinar la actividad alfa total, beta total y la actividad beta resto de muestras de aguas de pozos perforados de la isla de Fuerteventura.
- Comparar los valores obtenidos con los valores límites fijados en el R.D. 140/2003 y, en caso necesario, realizar la determinación de radionúclidos para proceder a la determinación de la Dosis Indicativa Total a la población como consecuencia del posible del consumo de estas aguas subterráneas.

II. Material y método

Se obtuvieron seis muestras de agua de pozos perforados de la Isla de Fuerteventura distribuidos por toda la isla (Figura 1). Cuando estas muestras llegaron al laboratorio se les determinó el pH y la conductividad eléctrica (CE) (Tabla 1) y se almacenaron en nevera hasta la determinación de los distintos parámetros radiológicos.



Figura 1: Puntos de muestreo de aguas de pozos de Fuerteventura.

AGUAS SUBTERÁNEAS	pH	CE a 25°C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Pozo Tamaretilla	7,86	9960
Pozo Antigua	7,60	12340
Pozo Municipal La Matilla	8,21	1311
Pozo Valle de Santa Inés	7,85	7660
Pozo Vega de Río Palma	7,81	3140
Pozo Vallebron	7,72	2280

Tabla 1: Valores de pH y CE de las muestras de agua subterránea de la Isla de Fuerteventura.

Para la realización de las medidas de radioactividad, las muestras se prepararon siguiendo procedimientos publicados por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), norma UNE y norma ISO correspondientes [6-9]. Los volúmenes tomados de cada muestra dependían de la cantidad de residuo sólido que la muestra generara, de forma que nunca se superaron los $5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ para evitar correcciones debidas a la influencia de auto absorción.

La determinación de los índices alfa total en estas muestras se ha realizado mediante el conteo con detectores de centello sólido de SZn (Modelo 2015A Canberra, USA) calibrados con un patrón de Am-241 certificado por el CIEMAT (Centro de

Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas). El tiempo de medida fue de cuatro ciclos de 86400 segundos cada uno. El fondo para el canal alfa es de 12 cuentas y una eficiencia para el ^{241}Am del 38%.

El índice beta total se estableció con un contador proporcional de flujo continuo de gas de bajo fondo (LB770, Berthold), con sistema anticoincidencia. La calibración de este equipo se llevó a cabo con unos patrones de calibración de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ certificados por el CIEMAT. El tiempo de medida utilizado fue de 10 ciclos de 3600 segundos para cada uno. El fondo para el canal beta era menor de 1cpm y una eficiencia para el ^{90}Sr del 45%.

Siguiendo el protocolo del CSN el índice beta resto fue calculado substrayendo el contenido de ^{40}K al resultado obtenido para el índice beta total [7]. El contenido de ^{40}K se calculó determinando el contenido de potasio en las muestras de agua mediante un Espectrómetro de Absorción Atómica de Llama (Perkin-Elmer 2380) calibrado con una solución patrón de potasio de $1,000 \pm 0,002$ g/L mediante el método de adición de estándar.

En aquellas muestras donde los valores de actividad alfa total y/o beta total establecido en el Real Decreto 140/2003 se superaron se procedió a determinar la concentración de los siguientes radionúclidos naturales: ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U , ^{238}U , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{210}Po y ^{210}Pb .

Los isótopos de radio emisores alfa, presentes en las muestras de agua (^{224}Ra y ^{226}Ra) se determinaron conjuntamente a través de una separación radioquímica mediante una precipitación en forma de sulfato [10-11]. Para ello, previamente se adicionó como portador una cantidad conocida e inactiva de bario y como coadyuvante de la precipitación inicial, plomo. Las muestras se midieron todas en un contador proporcional de bajo fondo (LB770, Berthold) dejando transcurrir 2 días desde su preparación para la determinación del ^{224}Ra y 10 días para el ^{226}Ra evitando las interferencias del ^{224}Ra .

Debido a la baja energía de las partículas beta de ^{228}Ra (55 KeV), se calculó la actividad de ^{228}Ra a partir de su hijo el ^{228}Ac , mediante la medida de sus emisores gamma y tras esperar 4 semanas para el restablecimiento del equilibrio secular. Las emisiones gamma del ^{228}Ac se contabilizaron en un detector de germanio ultrapuro de alta resolución en el pico de emisión de 911 KeV de 25,8% de intensidad de emisión.

Para el cálculo del ^{210}Pb en las muestras de agua, se descartó la medida directa por espectrometría gamma por la poca sensibilidad, así como la medida de su descendiente ^{210}Po , por el largo tiempo de espera. Por ello optamos por el método de precipitación de cromatos de plomo en medio ácido acético [11]. Una vez transcurrido 25 días de la preparación de las muestras se realizó un recuento en el contador proporcional de bajo fondo (LB770, Berthold) de las emisiones beta de su descendiente el ^{210}Bi .

Los isótopos de uranio (^{238}U y ^{234}U), torio (^{230}Th y ^{232}Th) y ^{210}Po se determinaron sometiendo a la muestra de agua a una etapa inicial de preconcentración de los actínidos con hidróxido de hierro, seguida de una etapa de separación y purificación de los elementos químicos a determinar a través de una extracción líquido a líquido y concluida con una etapa de preparación de la fuente para su posterior medida por espectrometría alfa [12-13]. El uranio se extrajo en una fase acuosa y se electrodepositó en un disco de acero [14]. La fracción de torio se obtuvo en un medio clorhídrico 1,5 M y se purificó con ácido nítrico y finalmente se electrodepositó también. El polonio se separó a través de un medio de tributilfosfato y se autodepositó en una plancheta de

plata. Las tres muestras (una autodepositada y dos electrodepositadas) fueron medidas en unos detectores de implantación iónica de tipo PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon) con una eficiencia del 25% para el ^{241}Am . Las muestras se midieron durante 4 días y los espectros se recogieron y se analizaron utilizando el software Genie 2000 versión 3,0 [15].

Para calcular la dosis efectiva a la población debido al consumo de agua en aquellas muestras donde se superó los 0,1 Bq/L de índice alfa total, se utilizaron los coeficientes para adultos establecidos por la ICRP (Comisión Internacional de Protección Radiológica, 1996) y considerando un consumo de agua de 730 L/persona y año establecido por la OMS [2,16].

III. Resultados

En la tabla 2 se puede observar los resultados de los índices alfa total, beta total y beta resto obtenidos en las 6 muestras de agua subterránea de la isla de Fuerteventura.

Los valores del índice de alfa total de las muestras de aguas de pozos analizadas estaban comprendidos entre <0,021 Bq/L y 0,325 Bq/L. En cuatro de las seis muestras se superó el valor de 0,1 Bq/L establecido como valor límite en la legislación española pero en ninguna de las 6 los 0,5 Bq/L recomendados por la OMS.

AGUA SUBTERRÁNEA	ACTIVIDAD ALFA TOTAL	ACTIVIDAD BETA TOTAL	ACTIVIDAD BETA RESTO
Pozo Tamaretilla	0,114±0,077	0,812±0,319	<0,498
Pozo Antigua	0,213±0,117	1,749±0,356	<0,505
Pozo Municipal La Matilla	0,071±0,013	0,117±0,042	<0,065
Pozo Valle de Santa Inés	0,325±0,075	1,347±0,182	0,413±0,186
Pozo Vega de Río Palma	0,168±0,029	0,554±0,134	<0,194
Pozo Vallebrón	<0,021	0,312±0,091	<0,135

Tabla 2: Resultados de actividad alfa total, beta total y beta resto (y incertidumbre expandida con un K=2) en muestras de agua de pozos analizadas de la Isla de Fuerteventura, expresado en Bq/L.

Desde el punto de vista geoquímico las rocas volcánicas del subsuelo de la Isla de Fuerteventura pertenecen a la serie ígneas alcalina (basaltos, traquibasaltos, traquitas y fonolitas). Este tipo de rocas se relaciona con radionúclidos emisores alfa, por lo que esta superación del valor paramétrico establecido para el índice alfa total está originado por la cesión de radionúclidos al agua subterráneas, fundamentalmente de U y Th y los derivados de su desintegración progresiva.

Para el índice beta total los valores resultaron estar comprendidos entre 0,117 Bq/L y 1,749 Bq/L. El ^{40}K es el principal emisor beta presente en las aguas de pozo de Fuerteventura, lo que dio lugar a un bajo valor de beta resto. La concentración de potasio oscilaba entre 4,35 ppm y 50 ppm. En ninguna de las muestras el valor del índice beta resto fue superior al valor límite de 1Bq/L.

Las resultados obtenidos tanto de actividad alfa total como de actividad beta total para las muestras de pozo de la Isla de Fuerteventura son mayores que los publicados para aguas subterráneas de Brasil (actividad alfa total entre 0,03-0,05 Bq/L y actividad beta total entre 0,001-0,05 Bq/L) [17]. El valor máximo de índice alfa total medido en las aguas de Fuerteventura analizadas en este estudio ha sido menor que el publicado para aguas de bebida de la región central de Italia (0,296 Bq/L de índice de actividad total) y Turquía (valor medio de 0,052 Bq/L) [18-19].

El Servicio Canario de Salud mediante resolución del 22 de Junio del 2010, establece que si el valor de índice alfa total está por encima de los 0,1 Bq/L, se debe proceder a la realización de un seguimiento cuatrimestral de este parámetro, con el objetivo de disponer al menos de tres resultados anuales [20]. Pero si este parámetro supera los 0,5 Bq/L se debe calcular la DIT y si es inferior a 0,1 mSv/año es apta para el consumo humano pero si es mayor las aguas se clasificará como no aptas para el consumo humano y se establecerán restricciones de uso para la población en general.

En las cuatro muestras de agua de pozo donde se superó 0,1 Bq/L para el índice alfa total, se investigó que radionúclidos naturales eran los responsable de esta radioactividad y cuáles eran las concentraciones de actividades individuales tal y como se establece que se haga en el Real Decreto 140/2003. En la Tabla 3 se recogen las concentraciones de los radionúclidos de origen natural correspondiente a las serie del U y Th presentes en las muestras de agua.

RADIONÚCLIDO	Tamaretilla	Antigua	Valle Santa Inés	Vega de Río de Palma
^{234}U	56,00±3,46	170,59±7,25	153,04±8,74	83,99±4,71
^{238}U	36,93±6,56	95,46±8,57	103,59±12,59	44,02±7,80
^{230}Th	8,62±2,94	5,08±4,33	4,72±2,58	2,78±2,60
^{232}Th	4,79±4,19	<0,2	<0,2	<0,2
^{210}Po	95,33±17,88	17,40±3,39	2,88±1,12	8,96±2,13
^{210}Pb	31,66±11,30	23,86±10,51	<18,22	43,54±12,81
^{224}Ra	<227	<311	<280	<124
^{226}Ra	<125	<135	<123	<87,4
^{228}Ra	<214	<214	<214	<214

Tabla 3: Concentración de radionúclidos de origen natural en la muestras de agua de pozos de la isla de Fuerteventura, expresados en mBq/L (incertidumbre expandida, K=2).

El análisis isotópico de los emisores alfa, pone de manifiesto que los isótopos naturales de uranio, son los principales contribuyentes de la actividad alfa total de estas aguas, con actividades medias de ^{234}U y ^{238}U de 116 mBq/L y 70 mBq/L respectivamente. Tanto las concentraciones de ^{234}U y ^{238}U que se midieron en este estudio son mayores a las publicados para aguas de bebida de Grecia (valores entre 0,91 y 17,27 para el ^{234}U y entre 2,13 y 22,0 mBq/L para el ^{238}U) [21].

En la Tabla 4 se presentan la relación de concentraciones de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de las cuatro muestras de aguas de pozos de este estudio donde se superó los 0,1Bq/L de actividad

alfa total. En todas las muestras el ratio es superior a 1, lo que significa que en todas las muestras analizadas existe un desequilibrio entre ambos isótopos del uranio. En las aguas subterráneas este ratio suele ser muy variable debido al fraccionamiento isotópico en la interface roca-agua. El valor medio del ratio de concentración medido en estas aguas subterráneas de Fuerteventura ha sido de 1,7 un valor superior al publicado para las aguas de bebida de Italia que es de 1,3 [22].

AGUA SUBTERRÁNEA	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
Pozo Tamaretilla	1,52
Pozo Antigua	1,79
Pozo Valle de Santa Inés	1,48
Pozo Vega de Río Palma	1,91

Tabla 4: Ratio de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de las muestras de agua de pozo de la Isla de Fuerteventura.

Con los datos de concentraciones individuales de radionúclidos se estimó la dosis efectiva comprometida correspondiente a cada radionúclido para conocer la Dosis Indicativa Total, estimando un consumo de 2 L/persona y año y utilizando los coeficientes de dosis establecidos por la ICRP. Los coeficientes de dosis para cada radionúclido se han indicado en la Tabla 5 junto con los niveles de referencia de actividad específica para cada uno recomendados por la OMS. En ninguna de las 4 muestras de Fuerteventura estudiadas se superó los niveles de referencias establecida por la OMS, aunque la concentración de ^{210}Po del pozo Tamaretilla está muy próxima al nivel de referencia.

RADIONÚCLIDOS	NIVEL DE REFERENCIA	COEFICIENTE DE DOSIS
^{234}U	1000	4,90E-05
^{238}U	10000	4,50E-05
^{230}Th	1000	2,10E-04
^{232}Th	1000	2,30E-04
^{224}Ra	1000	6,50E-05
^{226}Ra	1000	2,80E-04
^{228}Ra	100	6,70E-04
^{210}Pb	1000	6,90E-04
^{210}Po	100	1,20E-03

Tabla 5: Coeficientes de dosis (mSv/Bq) para los radionúclidos presentes en el agua de consumo humano de origen naturales establecido por la ICRP y los niveles de referencia (mBq/L) [2,16].

Los valores de DIT de las cuatro muestras de agua de pozo que superaron los 0,1 Bq /L de actividad alfa total se recogen en la Tabla 6. Sólo en el Pozo Tamaretilla se superó el valor de 0,1 mSv/año de DIT. El agua del Pozo de la Tamaretilla al superar el valor límite de la DIT se debe clasificar como no apta para el consumo humano de acuerdo con la legislación vigente y se deberá establecer restricciones de uso para la población en general y para la industria alimentaria también.

POZO	Dosis Indicativa total
Tamaretilla	0,105
Antigua	0,037
Valle de Santa Inés	0,012
Vega de Río Palma	0,035

Tabla 6: Valores de Dosis Indicativa Total (mSv/año).

Con el propósito de conocer la concentración de radionúclidos en los suelos de la isla, se tomaron muestras de la Montaña de Tindaya. Se presentan en la Tabla 7 junto con las concentraciones medias medidas en suelos de Tenerife (Programa REM y REVIRA), Las concentraciones específicas de ^{228}Ac , ^{214}Bi , ^{40}K , ^{210}Pb , ^{214}Pb y ^{208}Tl medidas fueron siempre superiores que los valores medios correspondientes a Tenerife, siendo incluso tres órdenes de magnitud mayor para el ^{40}K .

RADIONÚCLIDO	MONTAÑA DE TINDAYA	TENERIFE
^{228}Ac	$1,30\text{E}+02 \pm 5,72\text{E}+00$	$2,21\text{E}+01 \pm 2,30\text{E}-01$
^{214}Bi	$9,93\text{E}+01 \pm 4,17\text{E}+00$	$7,54\text{E}+00 \pm 1,56\text{E}-01$
^{40}K	$1,30\text{E}+03 \pm 4,00\text{E}+01$	$5,54\text{E}+01 \pm 1,42\text{E}+00$
^{210}Pb	$5,04\text{E}+01 \pm 1,31\text{E}+01$	$1,01\text{E}+01 \pm 1,50\text{E}+00$
^{214}Pb	$1,01\text{E}+02 \pm 4,90\text{E}+00$	$7,97\text{E}+00 \pm 2,15\text{E}-01$
^{208}Tl	$5,05\text{E}+01 \pm 2,36\text{E}+00$	$7,57\text{E}+00 \pm 1,45\text{E}-01$

Tabla 7: Concentración de actividad de emisores gamma en las muestras de suelo de la montaña de Tindaya (Fuerteventura) y de Tenerife, expresadas en Bq/Kg.

IV. Conclusiones

Cuatro de las seis muestras de agua de pozo de la Isla de Fuerteventura si superan el límite para la actividad alfa total establecido en el Real Decreto 140/2003. Los isótopos de uranio son los principales contribuyentes a la actividad alfa total presente en estas aguas. En una muestra de agua se alcanza el valor de 0,1mSv/año para la Dosis Indicativa Total, por lo que habría que declararla no apta para el consumo humano.

Las concentraciones de radionúclidos emisores gamma en el suelo de la Montaña de Tindaya (Fuerteventura) fueron superiores a las medias medidas en suelos de la Isla de Tenerife.

V. Referencias

- [1] Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998. The quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities L. 330, 5.12.1998.
- [2] WHO. Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization. Geneva vol.1.197-209.2008.

- [3] Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad de agua de consume humano. B.O.E. 21-02-2003.
- [4] Decreto 81/1999, de 6 de Mayo, por el que se aprueba el Plan Hidrológico Insular de Fuerteventura. B.O.C. 06-08-1999.
- [5] Consejo Insular de Aguas de Fuerteventura. <http://www.aguasfuerteventura.com/>.
- [6] CSN 2004. Procedimiento de determinación de las índices de actividad beta total y beta resto en aguas mediante contador proporcional. Colección Informes Técnicos 11.2004. Serie Vigilancia Radiológica Ambiental Procedimiento 1.5. Consejo de Seguridad Nuclear 2004.
- [7] CSN 2005. Procedimiento de determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua. Método de coprecipitación y evaporación. Colección Informes Técnicos 11.2005, Serie Vigilancia Radiológica Ambiental Procedimiento 1.9. Consejo de Seguridad Nuclear 2005.
- [8] Norma Española UNE 73311-4 de enero 2002. Determinación del índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional. AENOR 2002.
- [9] ISO 10704:2009. Water quality. Measurement of gross alpha and gross beta activity in non saline water. Thin source deposit method. 2009.
- [10] Suarez, J.A., Gonzalez J.A., De Pablo M.A. Análisis radioquímico de radio total, Radio-226 y Radio-224. CIEMAT-603.1987.
- [11] Valles, I. Desarrollo de metodología de análisis de la radioactividad en aguas. Aplicación al agua de bebida. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona.1994.
- [12] Bolivar, aplicación de la espectrometría alfa y gamma al estudio del impacto radiactivo producido por industrias no nucleares. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.1995.
- [13] Mantero, J. "Estudio radiométrico del proceso de producción de una industria NORM. Trabajo de investigación. Universidad de Sevilla.2007.
- [14] Hallstadius L. "method for electrodeposition of actinides", Nucl Instrum. Methods.1984: 223; 226-238
- [15] Genie 2000. Genie 2000 3.0 Operations Manual . Canberra Industries. 2004.
- [16] International Commission of Radiological Protection (ICRP). Dose Coefficients for Intakes of Radionuclides by workers. ICRP publication 68. Oxford Pergamon Press.1994.
- [17] Bonotto D.M., Bueno T.O. The natural radioactivity in Guarani aquifer groundwater, Brazil. Applied Radiation and Isotopes 2008; 66: 1507-1522.
- [18] Borio R., Rangoni A., Saerra D., Desideri D., Meli M.A., Feduzi L. Natural radionuclides measurements and total dose indicative evaluation in drinking water of Italian Central Region. (Journal of Environmental Science and Health Part A) 2007; 42: 1631-1637.
- [19] Görür F K , Keser R , Dizman S , Okumuşoğlu N.T. Annual effective dose and concentration levels of gross α and β in various waters from Samsun, Turkey. Desalination 2011; 261: 126-130
- [20] Servicio Canario de la Salud. Dirección General de Salud Pública. Resolución de 22 de Junio de 2010, por la que se hace público el protocolo sanitario de actuación ante el incumplimiento de los valores paramétricos establecidos para la actividad alfa total y actividad beta resto en agua de consume humano. BOC 19-08-2010.

- [21] Kehagia K, Koukoulidou V., Bratakos S., Seferlis S., Tzoumerkas F., Potiriadis C. Radioactivity monitoring in drinking water of Attika, Greece. *Desalination* 2007; 213: 98-103.
- [22] Jia G., Torri G. Estimation of radiation doses to members of public in Italy from intakes of some important occurring radionuclides (^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra and ^{210}Po) in drinking water. *Applied Radiation and Isotopes* 2007; 65: 849-857.

Estudios experimentales de la relación entre el ^{210}Po depositado en superficies y la concentración retrospectiva de ^{222}Rn en aire de interiores

Julián De la Torre Pérez y Ana Belén Ruano Sánchez

Supervisor: Alejandro Martín Sánchez

Grupo Experimental de Radiaciones Nucleares (GERN)

Universidad de Extremadura, 06006 Badajoz, España

Resumen

La dosimetría retrospectiva nace como una opción más entre los modelos dosimétricos ya existentes que tratan de estimar los riesgos que la exposición al radón puede provocar en una persona. Esta técnica está basada principalmente, en la medida del ^{210}Po implantado en superficies, cuya concentración de actividad (Bq/m^2) está relacionada con la exposición acumulativa de ^{222}Rn (Bq/m^3) durante largos períodos de tiempo. El coeficiente de correlación existente entre el ^{210}Po implantado en una superficie y la concentración de ^{222}Rn retrospectivo depende de múltiples factores existentes en la sala medida (tasas de ventilación, tamaño de aerosoles, hábitos de limpieza, relación superficie-volumen, etc.). En este trabajo se presentan los resultados preliminares obtenidos hasta la fecha de un estudio experimental, con el fin de conseguir un valor adecuado del coeficiente de correlación.

Palabras clave: Relación, Polonio, Vidrios, Radón, Retrospectivo

I. Introducción

La mayoría de estudios sobre el radón y el cáncer de pulmón se basan generalmente en medidas actuales de la concentración de radón (con tiempos de exposición de varios meses, o incluso de un año). Los valores obtenidos de estas medidas se consideran como una estimación de la concentración de radón que ha existido en ese lugar durante los últimos años. Esa consideración puede que no sea lo suficientemente representativa de la exposición real al radón y, por tanto, el factor de riesgo puede estar enmascarado [1-2]. Esto es debido a las posibles variaciones de la concentración de radón con el paso de los años, debidas a la realización de obras o cambios en los hábitos de vida [3].

La dosimetría retrospectiva se presenta como una alternativa a los métodos dosimétricos ya existentes, existiendo algunos estudios epidemiológicos sobre este tema [4-5]. Estos estudios requieren métodos de medida que permitan la

determinación de la concentración de radón con carácter retroactivo. Están basados en la medida de ^{210}Po ($T_{1/2} = 138,378$ días), una vez alcanzado el equilibrio con su progenitor ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22,3$ años). A partir del ^{222}Rn mezclado con el aire, los descendientes de corta vida media, ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , y ^{214}Po se adhieren a las partículas de polvo y son depositados en la superficie de los objetos, donde finalmente se forman ^{210}Pb y ^{210}Po . Los mecanismos de adhesión han sido descritos en algunos trabajos anteriores [6-10].

El problema surge con la determinación del factor de conversión que relaciona la concentración de ^{210}Po en los objetos con la concentración de ^{222}Rn retrospectivo en aire. Existen algunos valores para este factor estimados mediante modelos teóricos [11] o resultados experimentales [12]. En este trabajo, se ha medido la concentración de ^{210}Po (Bq/m^2) en vidrios a los que previamente se les ha sometido (bajo condiciones no forzadas) a la acción de ^{222}Rn , en lugares con concentraciones conocidas, durante un tiempo determinado. A partir de estas medidas se pretende conseguir un valor adecuado para el factor de conversión, y así poder comparar con los obtenidos por otros autores. El estudio debe ser continuado, al menos, durante el tiempo estimado para que se alcancen los diversos equilibrios entre las actividades de los radionúclidos involucrados.

II. Procedimiento experimental

Los vidrios utilizados para el estudio han sido dos espejos convencionales de 18cm x 14cm, que cumplen con las especificaciones válidas para la técnica de medida del ^{210}Po basada en trampas de superficie [6-7, 12-15]. Uno de ellos fue colocado en el seminario B013 del Departamento de Física de la Universidad de Extremadura. Esta sala tiene unas condiciones más o menos normales en cuanto a humedad, temperatura y presión, siendo el promedio anual de la concentración de radón unos $200 \text{ Bq}/\text{m}^3$. Esta sala ha quedado bien caracterizada merced a medidas en continuo anteriores realizadas durante largos periodos de tiempo. El otro espejo fue colocado en una cueva turística situada al noreste de la región Extremeña. Esta cueva es una cavidad kárstica de desarrollo prácticamente horizontal, con estupendas formaciones de calcita y aragonito, constituida por un conjunto de varias dependencias, con una longitud total de aproximadamente 2135 metros y un desnivel máximo de 31 metros bajo la superficie. El interior de la cueva presenta una alta estabilidad térmica, con una temperatura media próxima a los 17°C . La humedad relativa del aire está cerca de la saturación, con valores por encima del 95%. El promedio anual de la concentración de radón ronda los $32 \text{ kBq}/\text{m}^3$ [16-17].

El tiempo que deben permanecer los espejos en el lugar de exposición al radón, debe ser tal que la acumulación de ^{210}Pb - ^{210}Po supere el límite de detección del dispositivo de medida utilizado ($\sim 1 \text{ Bq}/\text{m}^2$ para un tiempo de medida de 72 horas, con el espectrómetro alfa utilizado). El tiempo de exposición para el espejo de la cueva fue de unos 4 meses, y un tiempo indefinido para el espejo de la sala B013 (colocado el 14 de julio de 2011).

Para el cálculo del factor de conversión se requieren medidas de la concentración de ^{222}Rn en aire en el lugar donde se han colocado los espejos, y medidas de la concentración de ^{210}Po implantado en la superficie de los mismos. Las concentraciones de ^{222}Rn (Bq/m^3) se han medido con un monitor en continuo modelo “PQ2000PRO” de la marca “AlphaGUARD”. Es un detector de radón que basa su funcionamiento en el diseño optimizado de una cámara de ionización de pulsos. Estos dispositivos admiten varias opciones de medida, y registran datos de la concentración de ^{222}Rn , presión, temperatura y humedad relativa cada cierto periodo de tiempo seleccionable (minutos, horas). Los datos obtenidos son descargados a un ordenador y tratados con el software “DataEXPERT”. Las medidas de la concentración de ^{210}Po (Bq/m^2) en la superficie de los espejos se han realizado con un espectrómetro portátil de partículas alfa, que fue diseñado y construido para ese fin [18].

Los espejos, antes de situarlos en los respectivos lugares, fueron medidos con el espectrómetro alfa portátil a fin de obtener las correspondientes medidas del blanco. Al mismo tiempo, estas medidas sirvieron para descartar una posible contaminación previa de ^{210}Po .

III. Resultados y discusión

III.1. Resultados en el Seminario B013

Las medidas de la concentración de ^{222}Rn con el monitor en continuo AlphaGuard se han realizando de forma continuada desde la fecha de colocación del espejo en dicha sala. Estas medidas muestran unos gradientes importantes en las concentraciones de radón, debidos en parte, al cierre y apertura de puertas y ventanas, según los hábitos rutinarios en esa sala. El valor máximo encontrado ha sido de $660 \pm 55 \text{ Bq}/\text{m}^3$ y el mínimo de $15 \pm 3 \text{ Bq}/\text{m}^3$, con un valor promedio de $222 \pm 40 \text{ Bq}/\text{m}^3$ durante los 306 días del periodo de exposición (desde el 14 de julio de 2011 hasta el 15 de mayo de 2012, fecha límite tomada para la elaboración de este trabajo).

En los espectros obtenidos de las medidas realizadas sobre el espejo con el espectrómetro alfa portátil, no se observa ningún pico apreciable para la energía de 5304 keV, en la región correspondiente a la emisión de las partículas de ^{210}Po . Por lo tanto, la concentración de actividad de ^{210}Po está por debajo del valor de la actividad mínima detectable ($0,95 \text{ Bq}/\text{m}^2$). Según Walsh and McLaughlin [19], para un objeto expuesto a una concentración de ^{222}Rn de $500 \text{ Bq}/\text{m}^3$ durante 1 año, se espera una concentración de ^{210}Po de $\sim 0,45 \text{ Bq}/\text{m}^2$. En nuestro caso, para una concentración promedio de ^{222}Rn de $222 \pm 40 \text{ Bq}/\text{m}^3$, y un tiempo de exposición inferior a 1 año, el resultado esperado estará por debajo del límite de detección del dispositivo de medida. En estas condiciones, se estima que el tiempo mínimo de exposición al que habría que someter a los vidrios para que la concentración de ^{210}Po implantada supere el límite de detección del dispositivo es de unos 4 años.

No obstante, a modo orientativo y mientras transcurre el tiempo considerado, se puede estimar el coeficiente de correlación midiendo el ^{210}Po implantado en los

vidrios de las ventanas de la sala B013, que llevan unos 25 años instalados. La concentración de ^{210}Po medida en el vidrio de la ventana fue $5,3 \pm 0,5 \text{ Bq/m}^2$. Suponiendo que la concentración promedio de radón durante ese tiempo ha sido de $222 \pm 40 \text{ Bq/m}^3$, entonces el factor k de conversión debería ser:

$$^{222}\text{Rn} (\text{Bq/m}^3) = k \cdot ^{210}\text{Po} (\text{Bq/m}^2)$$

$$k = 42 \pm 9 \text{ m}^{-1}$$

El valor citado anteriormente de Walsh and McLaughlin [19] puede ser expresado en términos de una exposición prolongada durante 20 años (tiempo estándar utilizado en este tipo de estudios), obteniendo entonces teóricamente un factor de unos $55,6 \text{ m}^{-1}$. Nikezic and Yu [11], basándose en modelos de simulación, obtuvieron un factor de $43,5 \text{ m}^{-1}$. Ambos modelos matemáticos simulan condiciones usuales en los parámetros que afectan a la deposición de los descendientes del radón, como es el caso de la sala B013. Este factor también ha sido determinado por Falk [20], experimentalmente, a partir de un gran número de medidas realizadas en viviendas, obteniendo 42 m^{-1} como media geométrica de una distribución de medidas. Como puede apreciarse, el valor orientativo provisional obtenido en nuestro estudio es comparable con el obtenido por otros autores.

III.2. Resultados en la cueva

El 28 de junio de 2011 se colocó el espejo en una de las salas de la cueva, donde permaneció hasta el 25 de octubre de 2011, lo que constituye un periodo de exposición de 119 días. La medida de la concentración de radón con el monitor en continuo AlphaGuard solo pudo realizarse durante las 6 primeras horas, obteniendo un promedio de $29 \pm 2 \text{ kBq/m}^3$. Este valor es comparable con el promedio de 24 kBq/m^3 obtenido durante los meses de julio, agosto, septiembre y octubre por Lario et al. [16] y por Fernández-Cortes et al. [17].

Desde la retirada del espejo de la cueva (25/10/11), se están realizando sucesivas medidas con el espectrómetro alfa portátil en distintas fechas, a fin de estudiar la evolución de la concentración de ^{210}Po (Bq/m^2) en el espejo. Antes de cada medida, el espejo es limpiado superficialmente con un paño, eliminando cualquier tipo de suciedad. La limpieza de rutina que se realiza antes de cada medida no debe eliminar el ^{210}Po previamente implantado. En la Figura 1 se muestran superpuestos los espectros obtenidos de dos medidas realizadas en fechas distintas. El espectro representado con línea roja se obtuvo en la primera medida, realizada el día 27/10/11, dos días después de ser retirado de la cueva. En azul, se muestra el espectro de una medida realizada 181 días después, donde puede apreciarse una mayor acumulación de ^{210}Po .

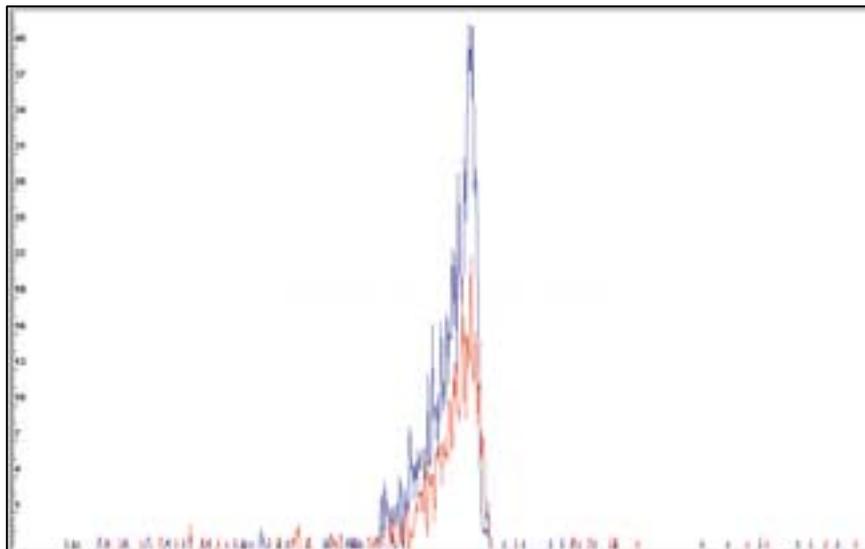


Figura 1. Espectros obtenidos en distinta fecha, en medidas (con el espectrómetro alfa portátil) sobre el espejo colocado en la cueva. En rojo aparece el espectro de la primera medida, realizada el 27-10-11 y en azul, el espectro de la medida realizada el 25-4-12. Ambos espectros fueron medidos durante 24 horas.

Se espera que con el paso del tiempo, el ^{210}Po vaya creciendo hasta alcanzar el equilibrio con su progenitor ^{210}Pb . En la Figura 2, se han representado los valores de la concentración de ^{210}Po (Bq/m^2) obtenido frente a su correspondiente fecha de medida.

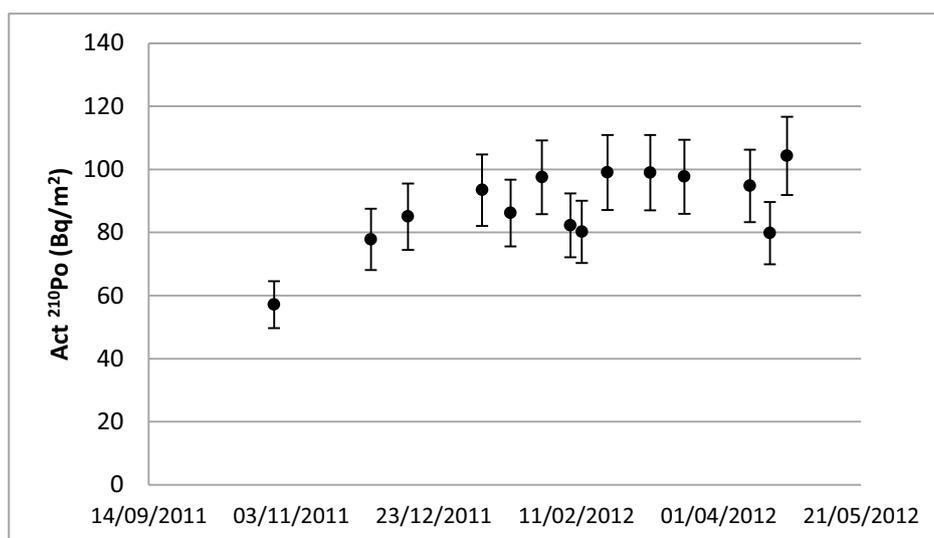


Figura 2. Evolución de la concentración de ^{210}Po en sucesivas medidas realizadas sobre el espejo expuesto en la cueva. Las incertidumbres dibujadas corresponden a 2σ .

Puede observarse como a medida que transcurre el tiempo, la concentración de ^{210}Po ha ido en aumento hasta ir alcanzando un valor casi constante, que correspondería al equilibrio entre ^{210}Pb y ^{210}Po . Pero esto debe corroborarse en el futuro mediante la realización de medidas adicionales durante bastante tiempo.

Suponiendo que se ha alcanzado el equilibrio y que, por tanto, la concentración de ^{210}Po en el espejo corresponde a $104 \pm 6 \text{ Bq/m}^2$, se puede aproximar el coeficiente de correlación durante los 4 meses de exposición a un valor de unos 240 m^{-1} , habiendo tenido 24 kBq/m^3 de concentración media de ^{222}Rn [16,17]. La forma habitual de expresar el factor de conversión es para tiempos de exposición de 20 años. Por tanto, se debe calcular proporcionalmente la concentración de ^{210}Po que tendríamos en el espejo una vez transcurrido ese tiempo. De esta forma, el factor de conversión correspondería a un valor de 4 m^{-1} , que está muy por debajo de los valores indicados en el Apartado III.1. Las condiciones ambientales de la cueva son muy distintas a las existentes en los edificios que habitamos. Por ejemplo, en la cueva predomina la fracción libre (descendientes no adheridos a partículas de aerosoles) de los descendientes del ^{222}Rn , que contribuye con un 85% en la implantación del ^{210}Po en las superficies de objetos [11]. Por lo tanto, en este ambiente particular, una determinada concentración de ^{222}Rn produce una mayor cantidad de ^{210}Po implantado en superficies, que la misma concentración de radón en otro ambiente distinto. Por otro lado, la relación superficie – volumen, que se tienen en lugares amplios como las cuevas, también influye en una mayor deposición de los descendientes de ^{222}Rn . Ambos aspectos pueden ayudar a explicar el bajo valor del factor de correlación obtenido en el estudio de la cueva. Todo esto son sólo estimaciones iniciales, pues el valor más adecuado será el que tenga que determinarse después de varios años de medida de la concentración de ^{210}Po en el espejo.

IV. Resumen y conclusiones

En este trabajo se ha estudiado experimentalmente la implantación de ^{210}Po en la superficie de vidrios, en función de la concentración de ^{222}Rn a la que son sometidos. La realización de un estudio experimental en ambientes naturales, que trate de evaluar la implicación directa de las múltiples variables que intervienen en estos procesos, es laborioso, complicado y requiere mucho tiempo.

En los dos ambientes estudiados en este trabajo, se ha puesto de manifiesto la importancia de algunas de las variables de las que depende dicha implantación. Por ejemplo, para el espejo colocado en la cueva, donde el factor de correlación determinado ha sido de 4 m^{-1} , la fracción libre – adherida de los descendientes del radón, y relación superficie – volumen, son las variables objeto de análisis. En el estudio del espejo colocado en la sala B013, donde las condiciones ambientales son más normales, se deben considerar los tiempos de exposición necesarios para que sea posible la detección del ^{210}Po , lo cual puede llevar hasta varios años.

El estudio realizado sobre el espejo de la cueva, con una exposición al radón intensa en concentración y corta en tiempo, permite estudiar el crecimiento del

^{210}Po a partir de su progenitor, el ^{210}Pb . Con la realización de más medidas espaciadas en el tiempo podrán obtenerse nuevas conclusiones.

Se ha constatado experimentalmente que las superficies lisas como los vidrios que hay en la mayoría de los edificios, pueden ser considerados como verdaderos detectores, a partir de los cuales se puede llegar a determinar la concentración de radón con carácter retroactivo. La medida sobre el vidrio de la ventana de la sala B013, ha permitido obtener un factor de conversión compatible con el obtenido en otros trabajos anteriores. El estudio sobre el espejo colocado en esta sala debe ser continuado hasta que sea posible obtener resultados y realizar las correspondientes comparaciones.

V. Agradecimientos

Una parte del material de este trabajo ha sido sufragado con cargo al Proyecto de I+D subvencionado por el Consejo de Seguridad Nuclear “Medidas de concentraciones de radón en lugares de trabajo con especial exposición”.

Agradecemos al Gobierno de Extremadura la Ayuda GR10160, parcialmente financiada por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

VI. Referencias

- [1] U. Bäverstam, G.A. Swedjemark. Where are the errors when we estimate radon exposure in retrospect? *Radiat. Prot. Dosim* 1991; 36 (2/4): 107–112.
- [2] J.H. Lubin, J.D. Boice Jr., J.M. Samet. Errors in exposure assessment, statistical power and the interpretation of residential radon studies. *Radiation Research* 1995; 44: 329–341.
- [3] F. Bochicchio, F. Forastiere, D. Abeni, E. Rapiti. Epidemiologic studies on lung cancer and residential radon in Italy and other countries. *Radiat. Prot. Dosim.* 1998; 78 (1): 33–38.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] C. Samuelsson. Retrospective determination of radon in houses. *Nature* 1988; 334: 338–340.

- [7] C. Samuelsson, L. Johansson, M. Wolff. Po-210 as a tracer for radon in dwellings. *Radiat Prot Dosim* 1992; 45: 73–75.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] J. Ekman, J. Helgesson, L. B. Karlsson, , M. Mohsenpour, I. Riihimäki, V. Touboltsev, P. Jalkanen, A. Virtanen, H. Kettunen, J. Huikari, A. Nieminen, I. Moore, H. Penttilä, K. Arstila, J. Äystö, J. Räisänen, H.J. Whitlow. Retention of Pb isotopes in glass surfaces for retrospective assessment of radon exposure. *Nucl. Instrum. Methods B* 2006; 249: 544–547.
- [11] D. Nikezic, K.N. Yu. Exposures to ^{222}Rn and its progeny derived from implanted ^{210}Po activity. *Radiat. Measurements* 2006; 41: 101-107.
- [12] R. Falk, H. Mellander, L. Nyblom, I. Östergren. Retrospective assessment of radon exposure by measurement of ^{210}Po implanted in surfaces using an alpha track detector technique. *Environ. Int.* 1996; 22: S857–S861.
- [13] Lively RS, Steck DJ. Long-term radon concentrations estimated from Po-210 embedded in glass. *Health Phys* 1993; 64: 485–90.
- [14] Z.S. Zunic, I.V. Yarmoshenko, K. Kelleher, J. Paridaens, J.P. Mc Laughlin, I. Celikovic, P. Ujic, A.D. Onischenko, S. Jovanovic, A. Demajo, A. Birovljev, F. Bochicchio. Comparison of retrospective and contemporary indoor radon measurements in a high-radon area of Serbia. *Sci. Total Environ.* 2007; 387: 269-275.
- [15] C. Samuelsson. Exerpts from the history of alpha recoils. *Journal of Environmental Radioactivity* 2011; 102: 531-533.
- [16] 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.
- [17] A. Fernandez-Cortes, S. Sanchez-Moral, S. Cuezva, D. Benavente, R. Abellac. Characterization of trace gases' fluctuations on a “low energy” cave

(Castañar de Íbor, Spain) using techniques of entropy of curves. *Int. J. Climatol* 2011; 31: 127–143.

[18] A. Martín Sánchez, J. de la Torre Pérez. Portable alpha spectrometer. *App. Radiat. Isot.* 2012; [doi:10.1016/apradiso.2012.02.101](https://doi.org/10.1016/apradiso.2012.02.101).

[19] C. Walsh, J.P. McLaughlin. Correlation of ^{210}Po implanted in glass with radon gas exposure: sensitivity analysis of critical parameters using a Monte Carlo approach. *Sci. Total Environ.* 2001; 272: 195-202.

[20] R. Falk, K. Almrén, I. Östergren. Experience from retrospective radon exposure estimations for individuals in a radon epidemiological study using solid state nuclear track detectors. *Sci. Total Environ* 2001; 272: 61–66.

Comparación de diferentes técnicas de medida de la concentración de radón en agua.

Ana Belén Ruano Sánchez ⁽¹⁾ y Julián de la Torre Pérez ⁽¹⁾

Supervisor: Alejandro Martín Sánchez ⁽¹⁾

(1) Grupo Experimental de Radiaciones Nucleares (GERN).

Universidad de Extremadura. 06006 Badajoz

Resumen

El radón es un gas radiactivo que puede encontrarse libre en la naturaleza, mezclado con el aire que respiramos o disuelto en agua. La inhalación de este gas o su ingestión a través del agua, pueden ser dañinas para la salud. Las medidas de radón en agua pueden ser realizadas a partir de diversas técnicas de medida, entre las que se encuentran la monitorización en continuo y el centelleo líquido. En este estudio se han comparado estas dos técnicas de medida, analizando las ventajas e inconvenientes que presenta cada método en cuanto al coste económico, al tiempo de medida, a los volúmenes de muestra, etc.

Palabras clave: radón en agua, monitorización en continuo, centelleo líquido.

I. Introducción

El radón (^{222}Rn) es la principal fuente de radiación natural a la que estamos sometidos los seres vivos [1]. Generalmente se encuentra mezclado con el aire que respiramos, pero también se puede encontrar disuelto en el agua y, debido a su naturaleza radiactiva, este gas puede resultar perjudicial para la salud humana. Existen diferentes normativas que regulan los valores de radón en el agua potable, siendo los límites establecidos por EURATOM, de 100 Bq/L [2], y por la EPA, de 148 Bq/L [3]. Por tanto, las medidas de radón en agua deberían formar parte de la rutina normal en los laboratorios de radiactividad ambiental. En este sentido, se necesita un método rápido, económico y preciso para su determinación. En general, las medidas se realizan con equipos de centelleo líquido [4], equipos de monitorización en continuo [5], o por espectrometría gamma y otras técnicas [6].

En este trabajo se presenta un estudio comparativo de las medidas realizadas mediante centelleo líquido y monitorización en continuo. Ambas técnicas de medida han sido chequeadas en un reciente ejercicio de intercomparación [7].

Adicionalmente, se ha realizado un estudio del comportamiento del ^{222}Rn disuelto en agua relacionado con su escape a la atmósfera. Para ello, se prepararon muestras de concentración de ^{222}Rn conocida (fabricadas a partir de la adición de cantidades conocidas de una disolución patrón de ^{226}Ra a agua desionizada, y esperando posteriormente a alcanzar el equilibrio), y se realizaron varias pruebas.

II. Procedimiento experimental

Este estudio se ha llevado a cabo utilizando muestras de agua de actividad conocida fabricadas en el laboratorio. Para ello, con agua desionizada y una cantidad conocida de solución patrón de ^{226}Ra se llenaron varias botellas de 0,75 o 1 L hasta el tope, evitando que quedaran burbujas de aire. A continuación, se almacenaron durante un tiempo mínimo de 21 días (para alcanzar el equilibrio secular entre el ^{226}Ra y el ^{222}Rn). El primer estudio se realizó usando botellas de vidrio o de polietileno, con objeto de determinar cuál de los dos tipos presenta el mínimo escape de radón.

Con el fin de realizar una comparación, las muestras fueron analizadas mediante las dos técnicas, tomando sendas alícuotas de la misma botella. Como ya se ha indicado, en centelleo líquido, el principal factor que afecta a la medida es la extinción de la muestra, mientras que en medidas en continuo, es la temperatura. Para estudiar estos efectos, algunas muestras fueron fabricadas con ciertas cantidades de CCl_4 (agente extintor), y otras, fueron tratadas a distintas temperaturas, (almacenadas en frío o a temperatura ambiente).

Adicionalmente se ha realizado un estudio del comportamiento del radón disuelto en el agua, con el objetivo de observar su escape y el consiguiente aumento de la concentración de radón en aire. Para ello, se tomaron varias de las muestras de actividad conocida y se las sometió a diferentes experiencias: vertiendo la muestra en un vaso de precipitados y dejado en reposo a temperatura ambiente, igual pero con agitación, y en reposo, pero con calentamiento de la muestra sobre una placa calefactora a una temperatura de 60 °C. Cada hora aproximadamente se fueron realizando medidas de la concentración de radón en el agua.

Para este estudio del aumento de la concentración de radón en el aire debido al escape de este gas disuelto en el agua, en un vaso de precipitados se añadió una muestra de actividad conocida y se colocó en el interior de una caja cerrada (55x36x34 cm³) y sellada herméticamente. En el interior de la caja se colocó también el equipo de monitorización en continuo para estudiar las variaciones de la concentración de radón en aire. La concentración de radón en agua fue medida antes de introducir el vaso en la caja, y también cuando ésta fue abierta. El estudio se realizó durante varios días. Posteriormente, se repitió el experimento utilizando una muestra recién trazada con ^{226}Ra , en la que no se espera que haya equilibrio inicial entre radio y radón. Todas las medidas de radón en agua fueron realizadas mediante centelleo líquido, debido a la utilización de una menor cantidad de muestra.

III. Equipos de medida

III.1. Centelleo líquido

La preparación de muestras se realiza de forma rápida y sencilla con este método. En un vial de polietileno con una capacidad nominal de 20 mL, se añaden 10 mL de líquido de centelleo y 10 mL de muestra. A continuación, se agita vigorosamente la mezcla, y se deja reposar hasta la separación de las fases. Las medidas se han realizado con el espectrómetro de centelleo Quantulus 1200TM (LKB-Wallac). El líquido de centelleo utilizado ha sido RADONEX, basado en tolueno, con PPO y dimethyl-POPOP [8].

Para la calibración, se prepararon viales con una actividad conocida de ²²⁶Ra, esperando 21 días antes de su medida, con objeto de alcanzar el equilibrio secular entre ²²⁶Ra y ²²²Rn. También se fabricó una muestra blanco usando agua desionizada. En el equipo utilizado, la extinción se mide mediante el uso de una fuente externa de ²²⁶Ra de 370 kBq de actividad, y se cuantifica con el parámetro SQP(E). Para la calibración de eficiencia frente a extinción se fabricaron varios viales con distintas cantidades añadidas de CCl₄. Para muestras con poca extinción, (SQP(E) > 900), la eficiencia se puede considerar constante, con un valor del 92%. Para la separación entre pulsos procedentes de emisores alfa y beta, las medidas se realizaron con un valor de discriminador de pulsos (PSA) de 85. Las muestras, los blancos y los trazadores fueron medidos durante 200 min. Los espectros fueron analizados con el programa Easy View, y la ventana de trabajo seleccionada fue la comprendida entre los canales 700 y 950, donde quedan incluidos los 3 picos correspondientes a las emisiones de ²²²Rn, ²¹⁸Po y ²¹⁴Po.

III.2. Equipo de monitorización en continuo

El equipo empleado en nuestro caso fue el Alphaguard PQ2000PRO, para el cual fue diseñado en nuestro laboratorio un circuito cerrado similar al descrito en la Ref. [5]. 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/m³) 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).

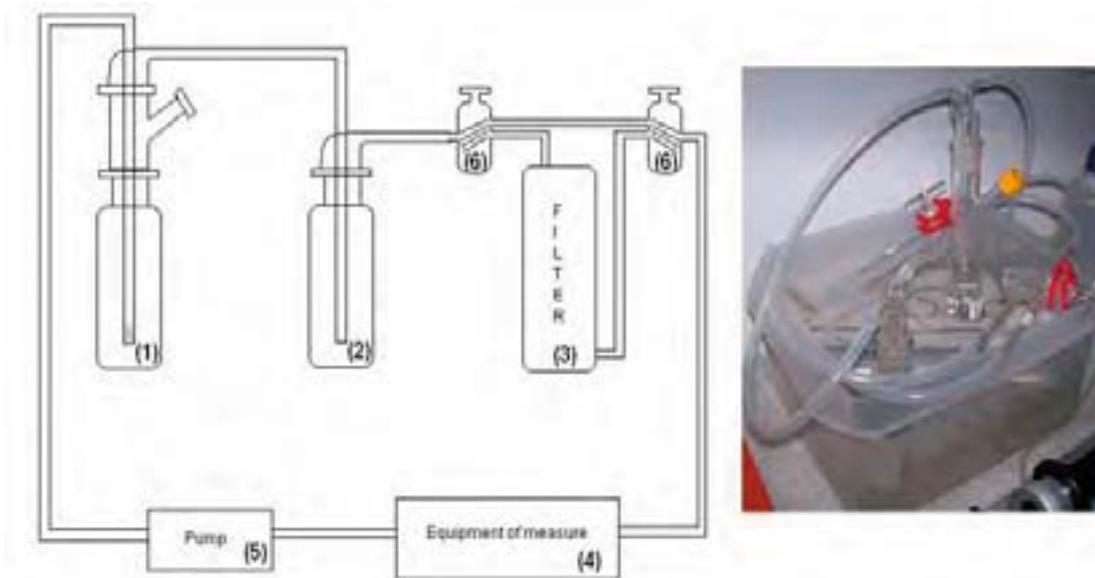


Figura 1. Esquema y fotografía del equipo diseñado para la medida de radón en agua con equipo de monitorización en continuo.

El volumen total interno del sistema creado es de 1262 mL. El volumen de muestra utilizado es normalmente de 100 mL. La actividad de la muestra se determina a partir de

$$CA \left(\frac{\text{Bq}}{\text{L}} \right) = \frac{C_{\text{air}} \times \left(\frac{V_{\text{sys}} - V_{\text{s}}}{V_{\text{s}}} + K \right) - C_0}{1000}$$

donde CA es la concentración de radón en agua (Bq/L), Cair es la concentración de radón en aire medida con el equipo (Bq/m³), Vsys es el volumen del sistema (L), Vs es el volumen de muestra (L), K es el coeficiente de distribución del radón, que depende de la temperatura, y su valor está tabulado (en general, para muestras a temperatura ambiente K = 0.26) [9] y, finalmente, Co es la concentración de radón en el circuito cuando no hay muestra (Bq/m³).

IV. Resultados experimentales y discusión

El primer estudio realizado fue sobre el tipo de recipiente. En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos para cada recipiente, comparados con la actividad añadida a la muestra. Los valores están representados con una desviación estándar. La línea central representa la bisectriz. Los resultados obtenidos mediante ambos métodos son buenos y compatibles con el valor de actividad real añadida. No se aprecian grandes diferencias entre el uso de recipientes de vidrio o de polietileno como material para almacenar la muestra, aunque existe una ligera tendencia del vidrio a tener menos escapes, ambos resultados son compatibles con el valor real de la actividad. En general, se

observa que los resultados obtenidos mediante centelleo líquido son sistemáticamente superiores a los obtenidos mediante monitorización en continuo, siendo no obstante ambos comparables entre sí.

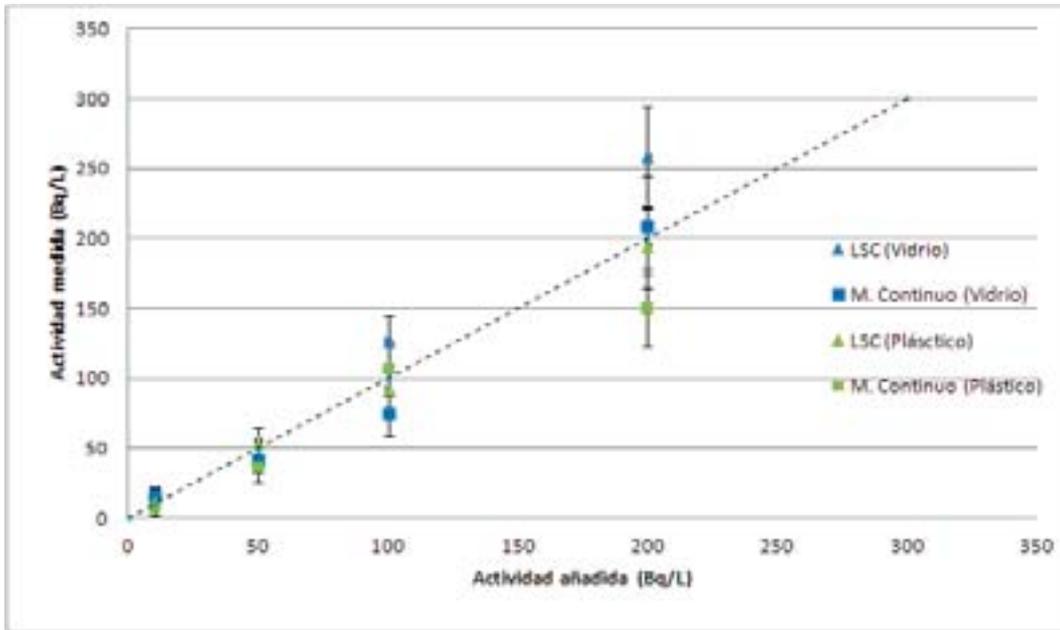


Figura 2. Resultados obtenidos para muestras con concentraciones de radón conocidas, almacenadas en vidrio o polietileno, medidas por dos procedimientos distintos: centelleo líquido y monitorización en continuo.

En cuanto a la extinción presente en el centelleo, la Figura 3 muestra la comparación de los resultados obtenidos al medir con las dos técnicas en muestras con y sin extinción. En general, los resultados obtenidos por ambas técnicas para muestras con extinción son menores a los obtenidos en muestras sin extinción, aunque los resultados son comparables con dos desviaciones estándar. La línea central representa la bisectriz. Los valores de SQP(E) en muestras sin extinción variaron entre 951 y 953, y para las muestras con agente extintor variaron entre 927 y 939.

En el estudio realizado de la posible influencia de la temperatura en las medidas, se ha hecho una comparación entre los resultados obtenidos para muestras almacenadas en frío (15°C) frente a muestras almacenadas a temperatura ambiente. La Figura 4 muestra la comparación entre los resultados obtenidos, no pareciendo encontrar diferencias significativas.

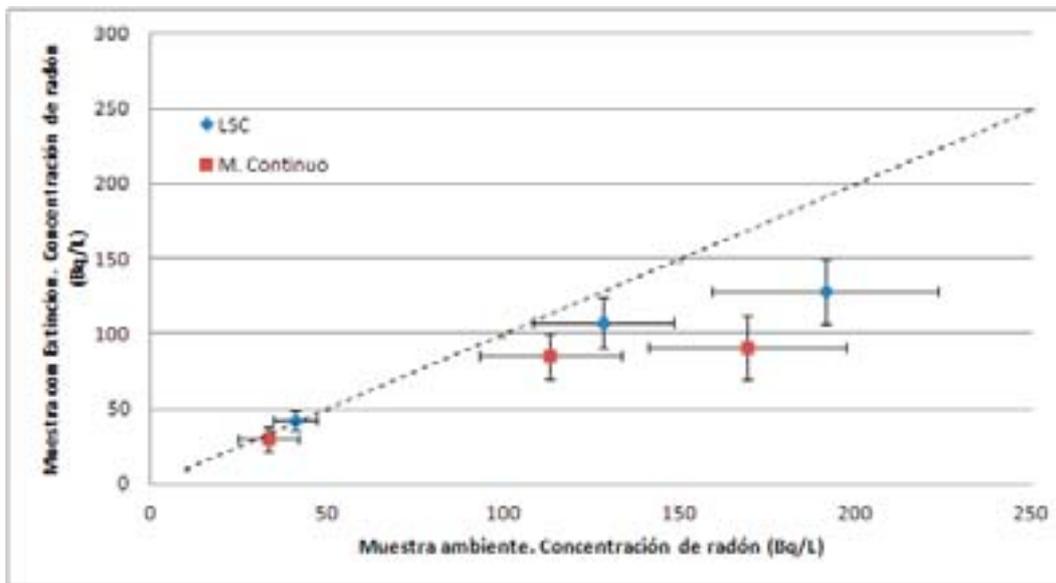


Figura 3. Influencia de la extinción de la muestra en los resultados obtenidos por las dos técnicas de medida estudiadas.

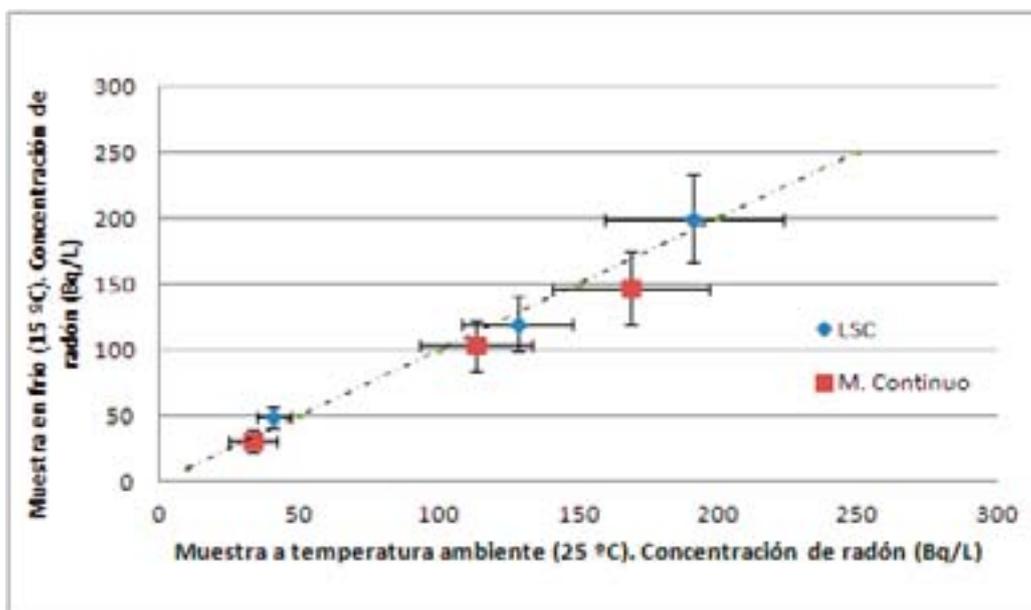


Figura 4. Influencia de la temperatura de la muestra en los resultados obtenidos al utilizar las dos técnicas de medida estudiadas.

Para chequear las dos métodos de medida, se ha participado en el ejercicio de intercomparación [7]. Se han realizado varias medidas de una única muestra con contenido conocido de radón en agua, siendo el resultado final el valor medio de las distintas medidas. El valor de referencia dado por la organización fue de 338 ± 37 Bq/L, los resultados reportados por nuestro laboratorio fueron 329 ± 50 y 310 ± 40 Bq/L, para medidas por centelleo líquido y monitorización en continuo,

respectivamente, lo cual muestra la compatibilidad de todos los resultados con una desviación estándar.

Con el objetivo de caracterizar mejor las dos técnicas de medida empleadas se realizó también un estudio de la actividad mínima detectable (AMD) en las condiciones anteriormente descritas. En general, para las medidas con centelleo líquido, se obtuvo un valor de AMD que varía entre 0.23 y 0.35 Bq/L, mientras que para las medidas con equipo en continuo varió entre 0.1 y 1 Bq/L, siendo muy importante una adecuada limpieza del aire del circuito antes de una medida.

Como se ha indicado, con objeto de estudiar el escape de radón desde el agua hacia el aire, se midieron varias muestras sometidas a diferentes condiciones. La Figura 5 muestra los resultados obtenidos. Puede apreciarse que en todos los casos el radón escapa rápidamente del agua, de modo que en menos de 24 horas la mayor parte del radón inicial disuelto en el agua prácticamente desaparece. Cuando la muestra se encuentra en movimiento o es calentada, el escape se produce en un periodo mucho menor de tiempo que cuando permanece en reposo a temperatura ambiente.

El estudio del aumento de radón en la atmósfera debido al contenido del radio en el agua ha sido realizado con una muestra que contenía una cantidad inicial de radón (después de alcanzar el equilibrio con el radio), y con una muestra trazada directamente con radio. La Figura 6 a) muestra los resultados obtenidos para la muestra en equilibrio. Los primeros valores que se observan en esta gráfica se corresponden con los niveles de fondo del interior de la caja antes de introducir la muestra. Cuando la muestra es introducida en el interior de la caja, se produce un aumento de la concentración de radón hasta un valor máximo, y posteriormente la concentración empieza a decaer, debido a la propia desintegración del radón. En la Figura 6 b) se muestran los resultados para una muestra de agua destilada trazada con ^{226}Ra y medida inmediatamente. Cuando la muestra es introducida en el interior de la caja, y ésta es sellada para evitar escapes, se produce un aumento rápido de la concentración de radón en el aire en el interior de la caja hasta alcanzar un valor máximo que varía en función de la concentración inicial. A partir de este valor máximo, la concentración permanece constante, en equilibrio entre el radón emanado del agua y el que se va desintegrando.

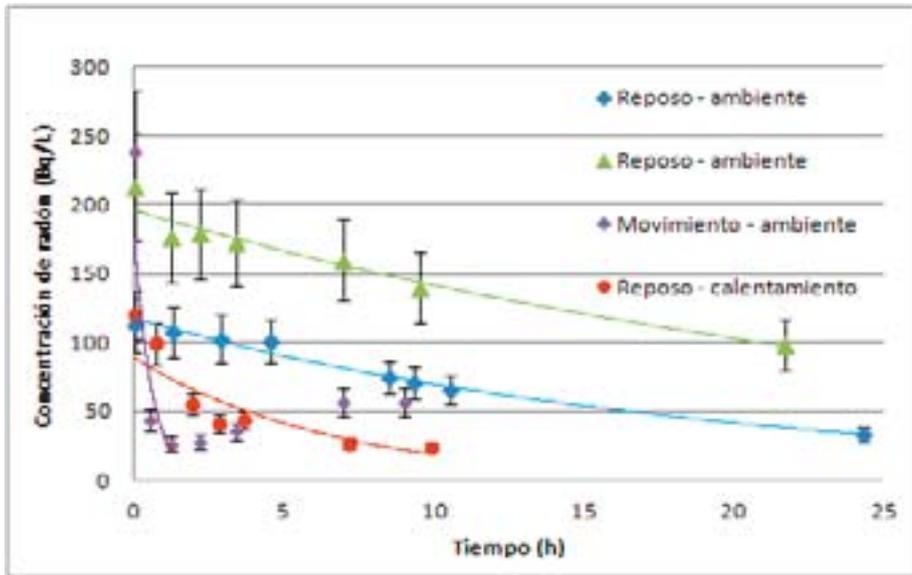


Figura 5. Escapes de radón disuelto en agua bajo diversas situaciones.

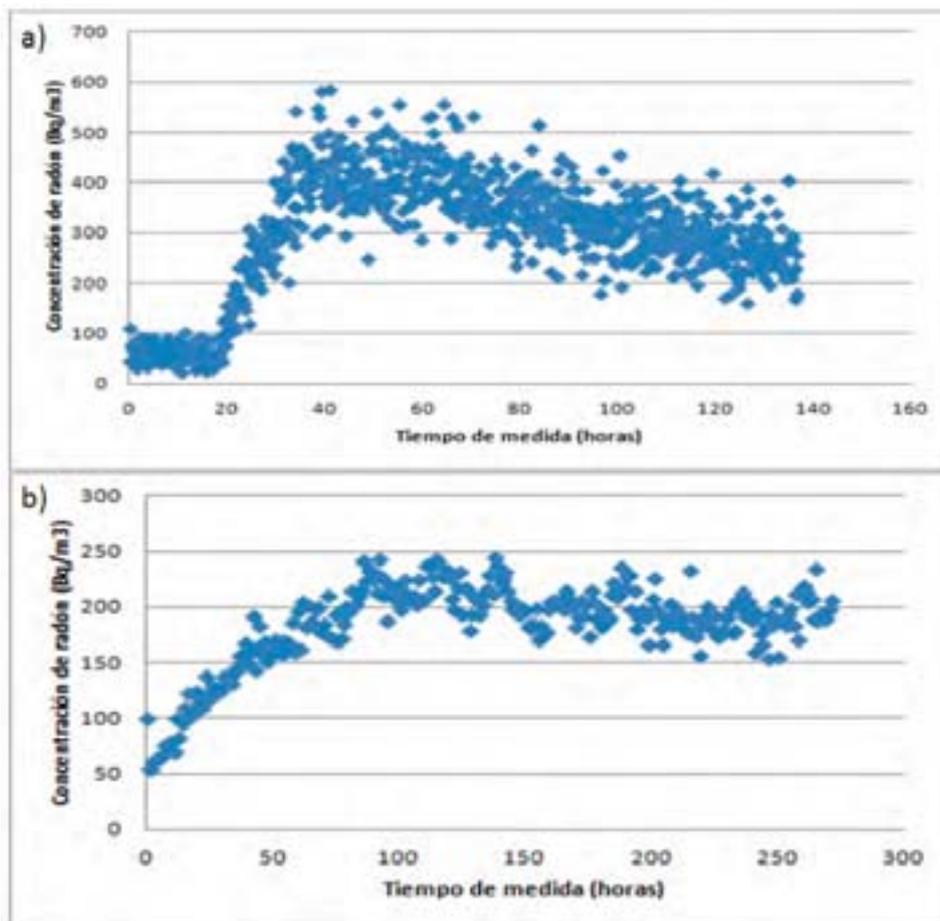


Figura 6. Aumento de la concentración en aire debido al escape del radón disuelto en el agua.

V. Conclusiones

En este trabajo se ha realizado un estudio comparativo entre dos técnicas de medida para la determinación de la concentración de radón en agua: medidas mediante centelleo líquido y medidas con un equipo de monitorización en continuo. Para la fabricación de muestras de actividad conocida se estudió el uso de dos recipientes distintos, vidrio y polietileno, comprobando que aunque ambos son válidos, el vidrio es ligeramente el que presenta menos escapes. Se ha realizado una comparación de los distintos resultados obtenidos, considerando la influencia de las variaciones de la extinción de la muestra y de la temperatura en los resultados, y obteniendo resultados aceptables con ambos métodos, y comparables entre sí en las distintas situaciones estudiadas. Ambas técnicas fueron chequeadas en un ejercicio de intercomparación. En general, los resultados obtenidos por ambas técnicas son válidos para la determinación de la concentración de radón en agua. La principal ventaja de la técnica de centelleo líquido es el poco volumen de muestra necesario para la medida, mientras que las ventajas ofrecidas por el equipo de monitorización en continuo se centran en la posibilidad de hacer medidas “in situ”, ya que es un sistema portátil. El monitor en continuo también presenta la ventaja de su coste económico, ya que no necesita ningún mantenimiento especial, y no consume viales ni líquido de centelleo siendo, por tanto, más ecológico. Los tiempos de medida son menores para el equipo en continuo, sin embargo, entre una medida y otra, es necesario limpiar el circuito con el filtro de carbón muy cuidadosamente, y esto puede llevar bastante tiempo, dependiendo de la concentración de radón de la muestra medida inicialmente.

Adicionalmente, también se realizó un estudio del escape del radón del agua a la atmósfera comprobando que esta transición se realiza rápidamente a la atmósfera, siendo favorecida por la agitación y por el aumento de temperatura.

VI. Agradecimientos

Agradecemos al Gobierno de Extremadura la Ayuda GR10160, parcialmente financiada por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

Una parte del material de este trabajo ha sido sufragado con cargo al Proyecto de I+D subvencionado por el Consejo de Seguridad Nuclear “Medidas de concentraciones de radón en lugares de trabajo con especial exposición”.

VII. Referencias

[1] L.S. Quindós Poncela. Radón, un gas radiactivo de origen natural en su casa. Consejo de Seguridad Nuclear (Madrid), Servicio de Publicaciones. Universidad de Cantabria (Santander), 1995.

- [2] Recomendación 2001/928/EURATOM. Recomendación de la Comisión de 20 de diciembre de 2001 relativa a la protección de la población contra la exposición al radón en agua potable. DOCE L 344/85 de 28/12/01.
- [3] Environmental Protection Agency (EPA). "Proposed radon in drinking water rule". Office of water. (EPA 815-F-99-006 Publication, Washington D.C., 1999).
- [4] K. Freyer, H.C. Treutler, J. Dehnert, W. Nestler. Sampling and measurement of radon-222 in water. *J. Environ. Radioactivity* 1997; 37 (3), 327-337.
- [5] 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. *Radiation Measurements* 2005; 41 (2006) 492-497.
- [6] P. Belloni, M. Cavaioli, G. Ingraio, C. Mancini, M. Notaro, P. Santaroni, G. Torri, R. Vasselli. Optimization and comparison of three different methods of the determination of Ra-222 in water. *Sci. Total Environ.* 1995; 173-174, 61-67.
- [7] LARUC. International intercomparison exercise on natural radiation measurements under field conditions. University of Cantabria (to be published).
- [8] M. Galán López, A. Martín Sánchez, Z. Tosheva, A. Kies. Comparison of LSC and alpha spectrometry methods applied to environmental samples. In: S. Chalupnik, F. Schönhofer, J. Noakes (eds), *Proceeding of the LSC 2005 Conference*, pp. 165-170. Radiocarbon special issue.
- [9] H.L. Clever. *Solubility Data Series, Vol. 2, Krypton, Xenon, Radon, Gas Solubilities*, p. 463-468. Pergamon Press, Oxford, 1985.

Características de la deposición total en Málaga

Elisa Gordo Puertas ⁽¹⁾

¹*Departamento de Física Aplicada I, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain*

Resumen

En este trabajo se estudia la composición radiométrica de las muestras de deposición total recogidas, mensualmente en Málaga durante un periodo de siete años, desde enero de 2005 hasta diciembre de 2011. Para ello se han realizado medidas de los índices de actividad alfa y beta, así como de los radionúclidos naturales y artificiales en un total de 84 muestras. Los radionúclidos emisores gamma presentes en este tipo de muestras son naturales, con la excepción de una de las muestras, en la que se detectó la presencia de un radionúclido artificial, correspondiente al mes en el que ocurrió el accidente de Fukushima (marzo-2011).

Se realiza el análisis de las series temporales de los índices de actividad alfa y beta así como de los radionúclidos naturales: ^7Be , ^{210}Pb y ^{40}K .

Los índices de actividad alfa y beta medidos están en el rango de: 0,007 a 0,36 Bq/l y 0,045 a 1,8 Bq/l con unos valores medios de 0,1 y 0,55 Bq/l respectivamente. Las actividades de ^7Be y ^{210}Pb están en un intervalo de 0,6 a 8,3 Bq/l y 0,05 a 1,32 Bq/l con unos valores medios de 2,7 y 0,42 Bq/l respectivamente.

El valor más alto de actividad específica del ^{40}K coincide con una importante intrusión de polvo africano.

Las variaciones temporales de las actividades de los distintos radionúclidos se estudian atendiendo a varios factores meteorológicos y los valores medios se han comparado con los publicados recientemente en otros lugares de la geografía a distintas latitudes.

Palabras clave: deposición, índice de actividad alfa, índice de actividad beta, radionúclidos, ^7Be , ^{210}Pb , ^{40}K , intrusiones africanas.

Introducción

La deposición de radionúclidos en el suelo es un factor importante en el control de la radiactividad ambiental y es un parámetro de entrada en los modelos radiológicos [1] y [2]. En este trabajo se analiza la composición radiométrica de la deposición total durante 7 años en Málaga. Los objetivos que se plantean son:

- conocer las variaciones temporales de los índices de actividad alfa, beta y las actividades específicas de ^7Be y ^{210}Pb en lluvia
- relación de los datos anteriores con datos meteorológicos que pudieran explicarnos las causas de sus variaciones.

- estudiar la relación entre el aumento de ^{40}K y las intrusiones de polvo procedentes de África

Material y métodos

El punto de muestreo está situado a 14 metros del suelo en el tejado del edificio “SCAI” de la Universidad de Málaga al noroeste de la ciudad y a 5 Km de la costa ($4^{\circ}28' 8''\text{W}$; $36^{\circ} 43' 40''\text{N}$).

Las muestras se recogen mensualmente usando una bandeja de acero inoxidable de 1 m^2 situada a 30 cm del suelo. Como el colector está siempre abierto a la atmosfera, se recoge la deposición húmeda y seca denominada deposición total. Los radionúclidos se determinan por espectrometría gamma (REGe) y los índices de actividad alfa y beta mediante contador de centelleo SZn (Ag) y contador proporcional de flujo gaseoso respectivamente. Más detalles de los procedimientos pueden verse en [3].

Resultados y discusión.

Análisis estadístico e incertidumbre de las medidas

La tabla 1 contiene los principales parámetros estadísticos de los índices de actividad alfa, beta y las actividades específicas de los radionúclidos ^7Be , ^{40}K y ^{210}Pb en el periodo de muestreo. Las medidas se realizan cuando los descendientes de Rn, de periodo corto han decaído.

	Alfa (Bq l ⁻¹)	Beta (Bq l ⁻¹)	^7Be (Bq l ⁻¹)	^{40}K (Bq l ⁻¹)	^{210}Pb (Bq l ⁻¹)
Nº de medidas	84	84	84	41	84
Media Aritmética	1,00E-01	5,50E-01	2,70E+00	2,23E-01	4,20E-01
Media geométrica	7,40E-02	3,70E-01	2,20E+00	1,84E-01	3,50E-01
Máximo	3,60E-01	1,80E+00	8,30E+00	8,40E-01	1,32E+00
Mínimo	0,70E-02	4,50E-02	6,00E-01	2,00E-02	5,00E-02
Desviación estándar	8,00E-02	4,60E-01	1,74E+00	1,62E-01	2,50E-01
Error estándar	0,90E-02	5,00E-02	0,19E-01	2,50E-02	3,00E-02
Coefficiente de variación	77%	85%	64%	69%	60%
Sesgo estandarizado	4,0	4,1	4,2	4,7	4,7

Tabla 1. Resumen estadístico de los índices de actividad alfa y beta y de las actividades de ^7Be , ^{210}Pb y ^{40}K

Las incertidumbres en las medidas dependen del radionúclido, así, las actividades de ^7Be están asociadas con la incertidumbre más baja, 7% mientras que las de ^{40}K están asociadas con la mayor incertidumbre, 11%. Con respecto a los índices de actividad alfa y beta las incertidumbres son 8 y 9% respectivamente. Teniendo en cuenta el valor del sesgo estandarizado, los índices de actividad alfa, beta y las actividades específicas de los radionúclidos ^7Be , ^{40}K y ^{210}Pb de en la deposición

total se ajustan aproximadamente a una distribución lognormal, por lo que el valor de la media geométrica de los datos caracteriza los resultados.

Variaciones temporales de los índices de actividad alfa, beta y de las actividades de ^7Be y ^{210}Pb

Los índices de actividad alfa y beta están en el rango (0,007-0,36) y (0,045-1,80) Bq l^{-1} con valores medios de 0,10 y 0,55 Bq l^{-1} respectivamente. Observando la figura 1 pueden apreciarse variaciones mensuales, los valores mínimos aparecen en los meses de invierno y otoño mientras que los máximos aparecen en los meses de verano. El índice de actividad alfa total en agua de lluvia es debida al uranio, al torio y en particular al radio y a sus descendientes, pero principalmente al uranio y al radio ya que la solubilidad del torio es baja.

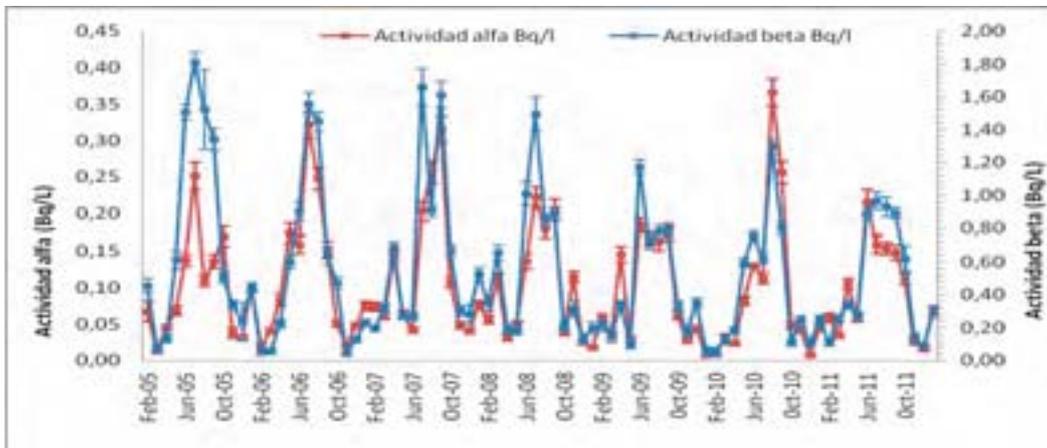


Fig. 1. Variación temporal de los índices de actividad alfa y beta total

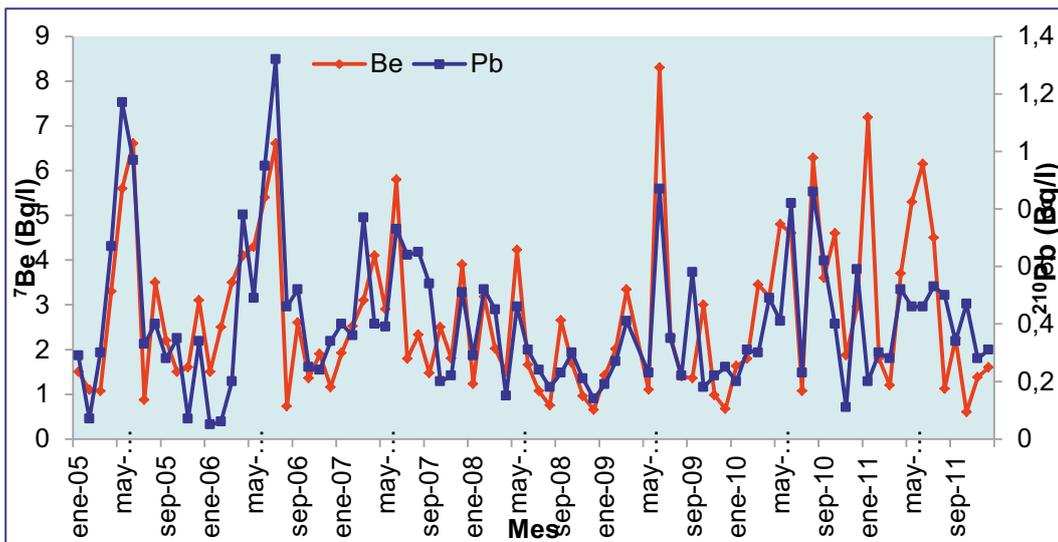
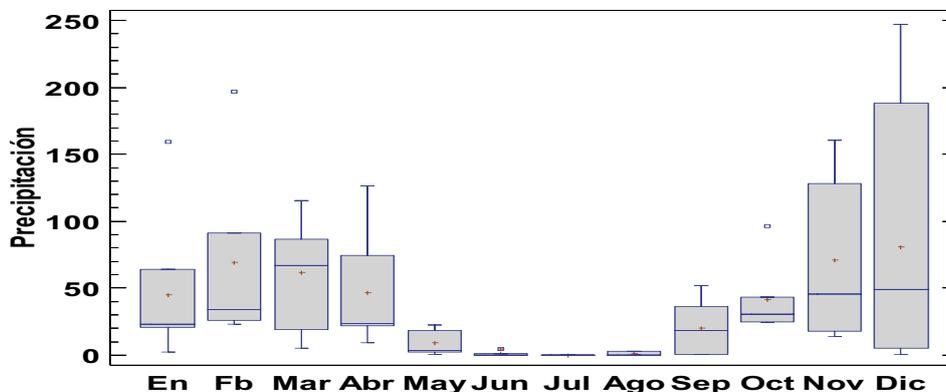


Fig. 2. Evolución temporal de las actividades de ^7Be y ^{210}Pb .

El índice de actividad beta total es debido principalmente al ^{210}Pb y ^{210}Bi . Los índices de actividad alfa y beta son más altos durante los meses secos porque durante los periodos húmedos estos índices decrecen debido a que la precipitación disminuye las concentraciones de radionúclidos en el aire. Existe una buena correlación lineal entre los índices de actividad alfa y beta. Este resultado indica que las principales fuentes de los emisores alfa y beta son los mismos.

Las actividades específicas de ^7Be exhiben sus valores máximos en primavera y verano, según se observa en la figura 2. Los altos valores de ^7Be se deben a las bajas lluvias del verano y al rápido intercambio de aerosoles entre estratosfera y troposfera en la primavera como consecuencia de la contracción de la tropopausa. El valor más alto de ^7Be se obtiene en Junio de 2009 y el más bajo en octubre de 2011. Las actividades específicas de ^{210}Pb muestran valores bajos en los meses de invierno y otoño y altos en los meses de verano. El valor más alto de la actividad de ^{210}Pb se obtiene en Julio de 2006 y el más bajo en Enero de 2005.

Este aumento tan señalado de todos los radionúclidos en los meses de verano se debe a las características de la lluvia en Málaga, con periodos de mucha lluvia y periodos secos. El periodo de lluvias se produce, en general entre Octubre y Abril y el periodo seco tiene lugar entre Mayo y Septiembre. Aunque el momento de las transiciones estacionales varía de año en año, en promedio aproximadamente el



cuatro parámetros: cantidad de lluvia, duración de la misma, número de días secos y número de días húmedos que se han relacionado con las distintas actividades.

La tabla 2 muestra los coeficientes de correlación entre los índices de actividad alfa, beta, actividades específicas de ^7Be y ^{210}Pb y los cuatro parámetros mencionados anteriormente. Todas las actividades muestran una relación inversa con el número de días húmedos, cantidad y duración de la lluvia y una positiva con el número de días secos. Los coeficientes de correlación varían entre 0,06 y 0,60. Estos bajos valores de los coeficientes indican que las actividades estudiadas

en nuestro punto de muestreo están controladas por procesos complejos y es difícil predecir un modelo.

	Alfa (Bq l ⁻¹)	Beta (Bq l ⁻¹)	⁷ Be (Bq l ⁻¹)	⁴⁰ K (Bq l ⁻¹)	²¹⁰ Pb (Bq l ⁻¹)
Precipitación (mm)	-0,41	-0,42	-0,10	-0,11	-0,30
Duración de la precipitación (min)	-0,54	-0,46	-0,08	-0,18	-0,31
Número de días secos	0,60	0,53	0,07	0,18	0,40
Número de días húmedos	-0,58	-0,52	-0,06	-0,10	-0,38

Tabla 2. Variabilidad de los índices de actividad alfa y beta y de las actividades de radionúclidos gamma

Variaciones temporales de la actividad específica de ⁴⁰K.

Según se muestra en la Tabla 1, las actividades de ⁴⁰K se detectan en 41 muestras, es decir, en un porcentaje inferior al 50%, lo que imposibilita el estudio de su evolución temporal tal y como se ha hecho para los índices de actividad alfa y beta, así como para las actividades de ⁷Be y ²¹⁰Pb.

Debido a la procedencia mineral del ⁴⁰K se estudia su posible relación con los niveles de material particulado, en concreto de PM10. Para ello, se realizan medias mensuales de los valores publicados por de la red de vigilancia y control de la calidad del aire de Andalucía en la estación de Carranque (Málaga).

Las concentraciones de PM10 se miden cada diez minutos en la estación, por el método de atenuación beta. Como se muestra en la figura 4 se observa un incremento de los valores medios mensuales entre los años 2008-2011 con respecto a 2005-2007, aumentando de 18 a 43 µg/m³. Este aumento, que comienza concretamente en junio de 2008, coincide con el inicio de las obras del metro en las inmediaciones de la estación.

En el caso de Málaga es importante conocer los procesos que dan lugar al transporte natural de material particulado desde zonas áridas de África, que habitualmente causan episodios de alta concentración de polvo en suspensión.

Las intrusiones de aire africano sobre el área de estudio se producen cuando las masas de aire que están sobre zonas áridas del norte de África se desplazan hacia la península Ibérica. Este hecho se traduce en un aumento de los niveles de PM10 debido al alto contenido en polvo mineral que tienen dichas masas de aire. El material particulado que es transportado mediante estas intrusiones es mayoritariamente de composición mineral: silicatos (cuarzo, minerales de arcilla y feldespato), carbonatos (calcita y dolomita) y en menor cantidad sulfato de calcio y óxido de hierro [4]. Las partículas más finas son las que viajan hasta zonas más alejadas del foco emisor, como por ejemplo hasta el continente americano. En

todo caso, en las series de PM10 pueden siempre distinguirse los episodios africanos frente a los niveles de fondo.

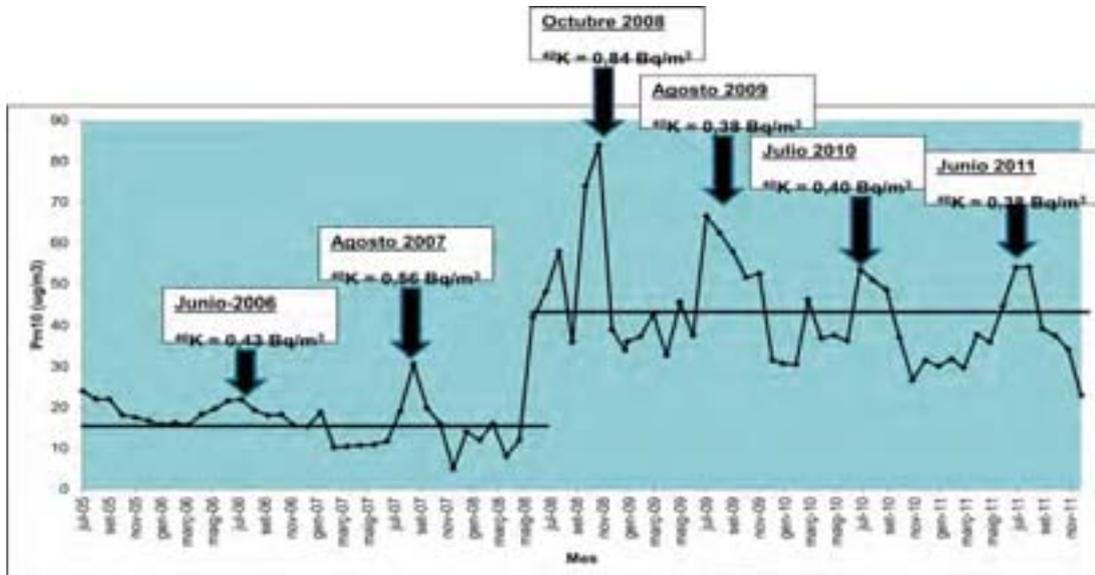


Fig. 4. Evolución temporal de los niveles de PM10

En la figura 4, observamos que los máximos de PM10 con respecto a los valores medios de las dos etapas distinguidas anteriormente, coinciden con los valores máximos de la actividad de ^{40}K en la deposición total. En concreto, en octubre de 2008 se registran los valores más altos tanto de PM10 como de ^{40}K en todo el periodo de estudio que abarca este trabajo. Este hecho coincide también con la mayor intrusión de polvo de aire procedente de África, registrándose valores de PM10 diarios de hasta $379 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

A grandes rasgos, podemos diferenciar entre episodios de invierno (que afectan a nivel de superficie) y episodios de verano (que afectan a medianías y zonas altas), siendo los predominantes en Málaga los eventos de verano.

La información utilizada para la confirmación de los episodios africanos, han sido las siguientes:

- ICod/DREAM: Este modelo nos proporciona información de la concentración de polvo previsto a nivel de superficie en mg/m
- Cálculo de retro-trayectorias HYSPLIT: Las retro-trayectorias se calcularon específicamente para el centro de la isla de Málaga con el modelo de dispersión HYSPLIT. 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, pudiendo considerar hasta tres alturas diferentes de llegada.

Durante los episodios de intrusión de aire africano se puede apreciar que las concentraciones de PM10 y ^{40}K aumentan respecto a un valor promedio para días de no intrusión. Se observa también que los máximos niveles de PM10 coinciden con los máximos de actividad de ^{40}K y a su vez, con las intrusiones de aire

procedente de África, según se muestra en la figura 5. Este hecho nos permite utilizar el ^{40}K como un trazador para identificar este tipo de intrusiones.

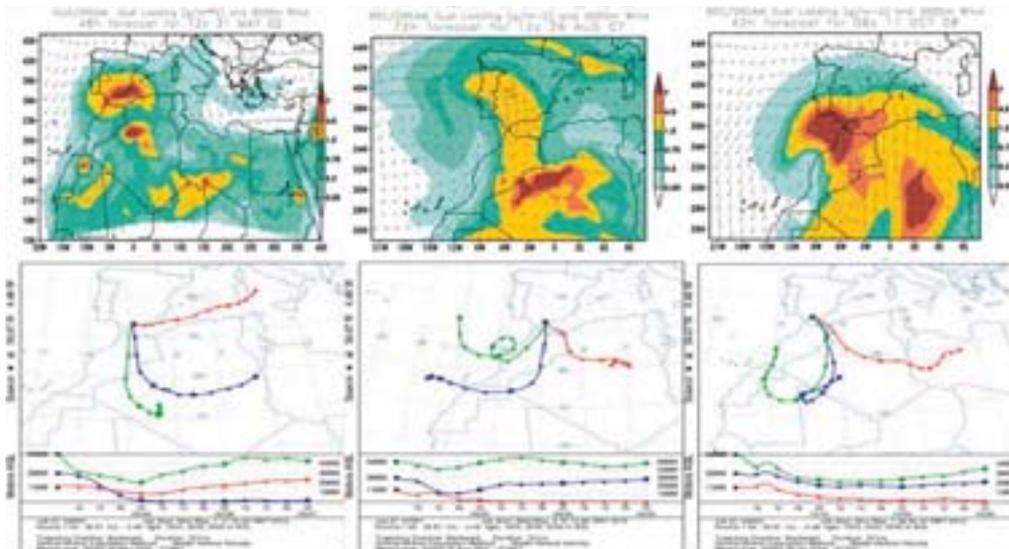


Fig. 5. Diagramas de polvo y retrotrayectorias de tres eventos de intrusión de polvo africano.

Conclusiones

Se han estudiado las variaciones temporales de los índices de actividad alfa y beta y de las actividades específicas de ^7Be y ^{210}Pb en el agua de lluvia durante siete años, observándose importantes variaciones estacionales.

Los coeficientes de correlación encontrados entre actividades con los factores analizados: cantidad y duración de lluvia, número de días secos y número de días húmedos son bajos en general, por lo que no hemos realizado un modelo predictivo.

Las deposiciones altas de ^{40}K así como los altos niveles de PM_{10} se registran cuando hay intrusiones de polvo africano.

Bibliografía

- [1] Balkanski, T.J., Jacob, D.J., Gardner, G.M., 1993. Transport and residence times of tropospheric aerosols inferred from a global three-dimensional simulation of ^{210}Pb . *Journal of Geophysical Research* 98 (20), 573e586et al.
- [2] Koch, D.M., Jacob, D.J., Graustein, W.C., 1996. Vertical transport of tropospheric aerosols as indicated by ^7Be and ^{210}Pb in a chemical tracer model. *Journal of Geophysical Research* 101 (D13), 18651e18666.
- [3] Dueñas, C., Fernández, M.C., Liger, E., Carretero, J., 1997. Natural radioactivity levels in bottled water in Spain. *Water Research* 31 (8), 1919e1924.
- [4] EC (2004). Second position paper on particulate matter, European Commission.

Contaminación radiactiva en el océano Pacífico derivada del accidente nuclear de Fukushima.

Núria Casacuberta Arola ⁽¹⁾, Pere Masqué ⁽¹⁾, Jordi Garcia-Orellana ⁽¹⁾, Rafael García-Tenorio ⁽²⁾ y Ken O. Buesseler ⁽³⁾

- (1) *Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals i Departament de Física.
Universitat Autònoma de Barcelona.*
(2) *Universidad de Sevilla.*
(3) *Woods Hole Oceanographic Institution*

El impacto del terremoto y posterior tsunami en la costa Este de Japón el 11 de Marzo de 2011, supuso uno de los mayores vertidos de radionúclidos artificiales al medio ambiente. En este estudio se evalúa la distribución de ^{90}Sr y ^{89}Sr derivados de tal accidente en las aguas costeras de Japón. Las concentraciones en aguas superficiales, así como en los primeros 200 metros de la columna de agua oscilan entre 0.8 y 85 $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ y entre 19 y 265 $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ para ^{90}Sr y ^{89}Sr , respectivamente. Esos valores indican claramente la presencia de radioestronecio derivado de la central nuclear de Fukushima Dai-ichi. Ambos radionúclidos se detectaron al norte de la corriente de Kuroshio, actuando ésta como barrera de transporte de contaminación a latitudes más bajas. Las actividades más elevadas se encontraron en los remolinos que se forman en la costa Este de Japón debidos a la confluencia de las corrientes de Oyashio (de Norte a Sur) y de Kuroshio (de Oeste a Este). Utilizando la razón $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ para estas muestras (de 0.0256), se estimaron que el vertido de ^{90}Sr fue de entre 90 y 900 TBq.

Palabras clave: Fukushima, ^{90}Sr , ^{89}Sr , Océano.

I. Introducción

El accidente nuclear de Fukushima Dai-ichi acaecido en marzo del 2011 provocó la emisión de unas cantidades relevantes de radionúclidos artificiales al medio ambiente. Concretamente, y durante el mes siguiente al accidente, los niveles de ^{134}Cs y ^{137}Cs en los canales de descarga de la central nuclear alcanzaron niveles de hasta 6 órdenes de magnitud superiores a los preexistentes [1]. En total se estima que se vertieron entre 1 y más de 20 PBq de radiocesio [2].

Sin embargo, las concentraciones de ^{90}Sr ($T_{1/2}=28.9$ años) y ^{89}Sr ($T_{1/2}=50.52$ días) no se documentaron tan detalladamente como las de ^{137}Cs e ^{131}I , debido principalmente a las dificultades de análisis de este radioisótopo [3]. Los únicos datos publicados, proporcionados por MEXT, reportan concentraciones en agua de mar de hasta 4 órdenes de magnitud superiores respecto los niveles previos al accidente (de 1 $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$).

El objetivo del presente estudio es determinar las actividades de ^{90}Sr y ^{89}Sr vertidos en el Océano Pacífico occidental y evaluar el papel de la corriente de Kuroshio como barrera de transporte de radionúclidos a latitudes más bajas. Este estudio fue parte de una colaboración internacional con otros centros de investigación, liderada por el Dr. Ken O. Buesseler, de la Woods Hole Oceanographic Institution (EUA).

II. Materiales y métodos

Se obtuvieron un total de 57 muestras de 20 L durante una campaña oceanográfica a bordo del buque Ka'imikai-o-Kanaloa (KOK), que tuvo lugar entre el 4 y el 18 de Junio de 2011. Se muestrearon aguas superficiales y 7 perfiles hasta 200 metros de profundidad en varias estaciones.

Las muestras se analizaron en la Universitat Autònoma de Barcelona y la Universidad de Sevilla. En la UAB se realizaron todas las medidas de ^{90}Sr , mientras que el ^{89}Sr se determinó en la US. El método utilizado para la cuantificación de ^{90}Sr se basa en la técnica desarrollada por Waples y Orlandini [4], que consiste en la purificación del ^{90}Y y medida de éste por contador proporcional beta. La purificación y medida de ^{89}Sr se realizaron siguiendo el protocolo publicado por Harvey *et al* [5].

III. Resultados y discusión

Las actividades de las muestras superficiales abarcaban un rango de entre 1.1 y 85 $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ para ^{90}Sr y de entre 19 y 265 $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ para ^{89}Sr (Figura 1), localizándose las muestras con mayor actividad en las estaciones de muestreo cercanas a la central nuclear de Fukushima y ligeramente al sur de ésta (Figura 2). El hecho de observar las mayores concentraciones en las estaciones situadas al norte de la corriente de Kuroshio permite concluir que actúa como barrera de transporte de contaminación a latitudes más bajas. Asimismo, las mayores concentraciones se observaron en los remolinos formados en la costa Este de Japón, formados por la confluencia de las corrientes de Oyashio (de Norte a Sur) y de Kuroshio (de Oeste a Este).

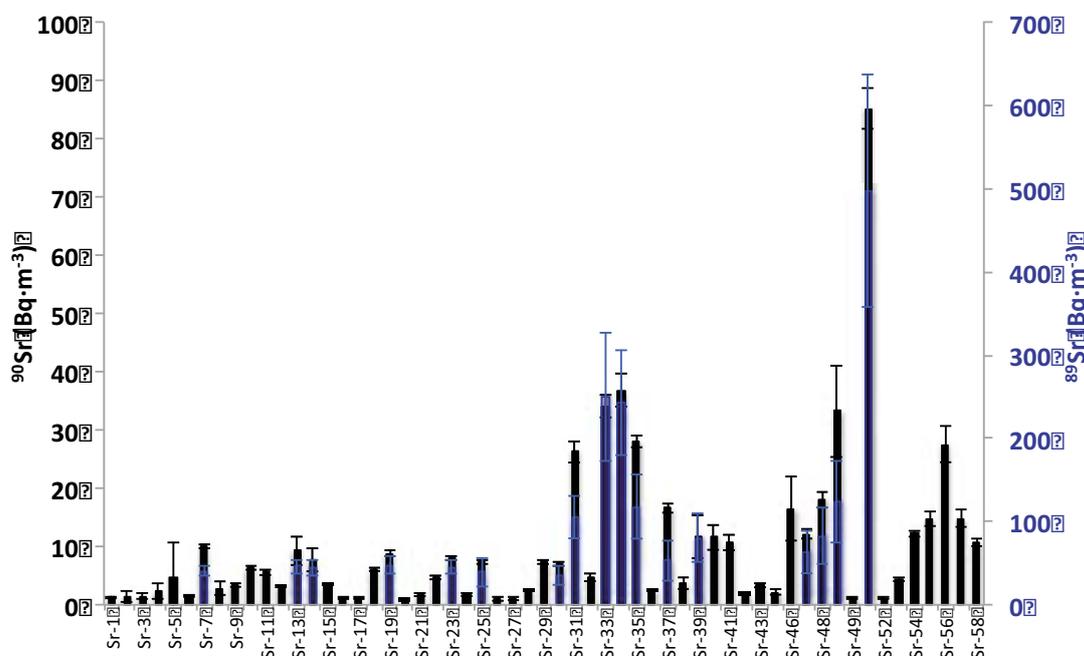


Figura 1: Actividades de ^{90}Sr (negro) y ^{89}Sr (azul) en aguas superficiales en Junio de 2011. (no es veu gaire bé, em sembla, un i l'altre).

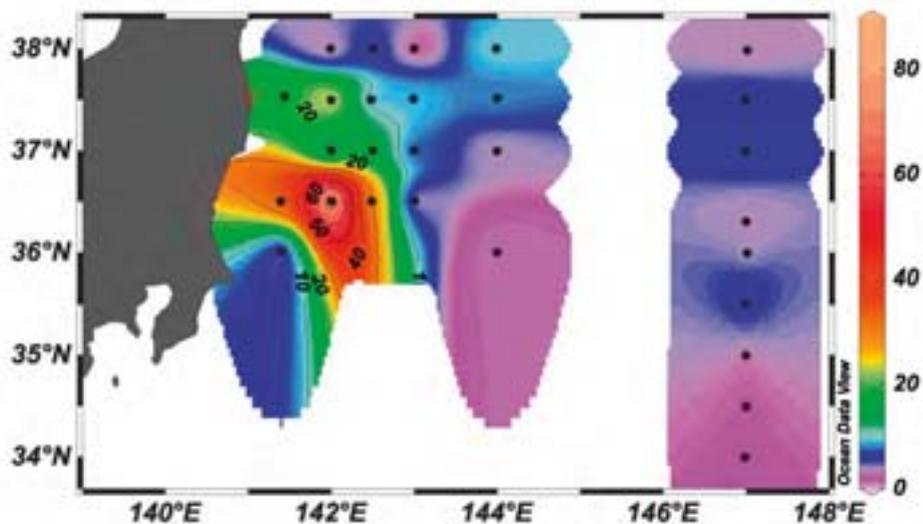


Figura 2: Actividades ($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) de ^{90}Sr en aguas superficiales en Junio de 2011. Se indica la localización de la PPN FD

Estos resultados muestran claramente un impacto en las aguas superficiales de la costa Este de Japón debido al accidente nuclear de Fukushima Dai-ichi. La actividad de ^{90}Sr de las aguas del Pacífico previas al tsunami era de $1.2 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ [6], valor que concuerda con la actividad menor reportada en el presente estudio en zonas alejadas de la costa ($1.1\pm 0.2 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$). Los resultados muestran un incremento de hasta dos órdenes de magnitud en las concentraciones de ^{90}Sr en la zona de estudio. La presencia de ^{89}Sr , con un período de semidesintegración de 50 días, es otra prueba evidente que la señal proviene de una fuente relativamente reciente, siendo la razón $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ determinada en estas muestras compatible con la reportada en Povinec *et al* [3] como término fuente, de 11.8 ± 0.4 .

Los resultados de ^{90}Sr fueron comparados con los de ^{137}Cs y ^{134}Cs publicados por Buessler *et al* [7], correspondientes a muestras recogidas durante la misma campaña. La razón $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$, una vez sustraídas las actividades previas al accidente para ambos radionúclidos, resultó ser de 0.0265 ± 0.0006 (Figura 3), calculándose así un inventario de ^{90}Sr de $53\pm 1 \text{ TBq}$ en la zona de estudio. Según las estimaciones de las cantidades de radiocésio vertidas [8-10], se puede calcular que las emisiones de ^{90}Sr fueron de entre 90 y 900 TBq. La relación $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ en suelos reportada por MEXT (y que indicaría la razón de la deposición atmosférica de estos radionúclidos) es de 0.001, muy menor al valor determinado en aguas marinas en este estudio (0.0265). Ello permite concluir que el radiestroncio en el mar fue vertido mayoritariamente de forma directa al océano.

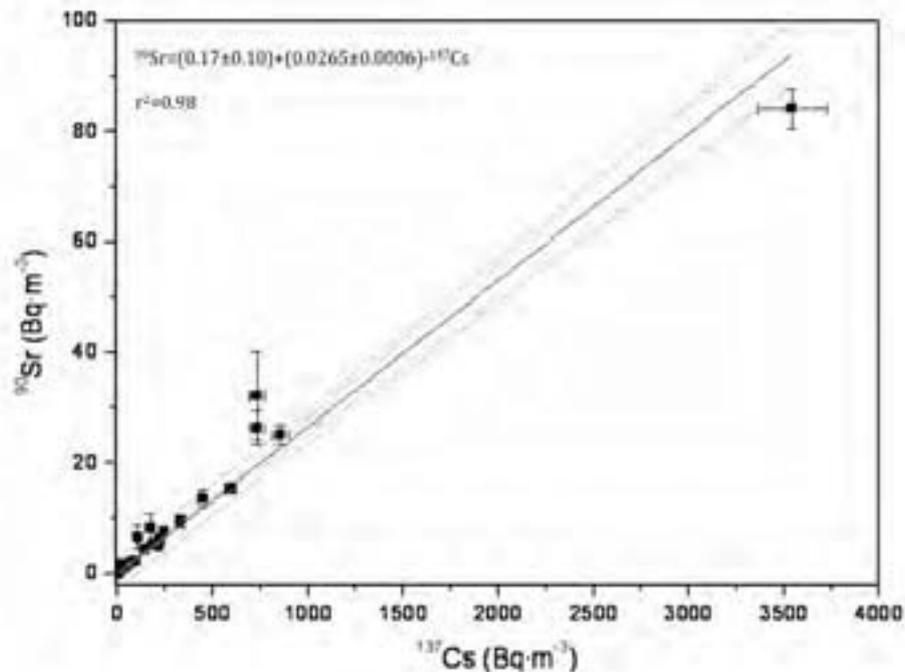


Figura 3: Concentración de ^{90}Sr vs ^{137}Cs .

IV. Referencias

- [1] K.O. Buesseler, M. Aoyama and M. Fukasawa. Impacts of the Fukushima nuclear power plants on marine radioactivity. *Environmental Science and Technology*, 2011; 45: 9931-9935.
- [2] P. Bailly du Bois, P. Laguionie, D. Boust, I. Korsakissok and D. Didier. Estimation of marine source-term following Fukushima Dai-ichi accident,. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2012; 114: 2-9.
- [3] P.P. Povinec, K. Hirose and M. Aoyama. Radiostrontium in the Western North Pacific: Characteristics, Behavior and the Fukushima Impact. *Environmental Science and Technology*, 2012; 46: 10356-10363.
- [4] J. T. Waples, J. T. and K. A. Orlandini. A method for the sequential measurement of yttrium-90 and thorium-234 and their application to the study of rapid particle dynamics in aquatic systems. *Limnology and Oceanography Methods*, 2010, 8: 661-677.
- [5] B.R. Harvey, R.D. Ibbett, M.B. Lovet and K.J. Williams. Analytical procedures for the determination of strontium radionuclides in environmental materials, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food Directorate of Fisheries Research, Aquatic Environment Protection.: Lowestoft. p. 33, 1989
- [6] International Atomic Energy Agency, IAEA. Worldwide marine radioactivity studies (WOMARS). Radionuclide levels in oceans and seas; IAEA: Vienna 2005.
- [7] K.O. Buesseler, S.R. Jayne, N.S. Fisher, I.I. Rypina, H. Baumann, Z. Baumann,

C.F. Breier, E.M. Douglass, J. George, A.M. Macdonald, H. Miyamoto, J. Nishikawa, S.M. Pike and S. Yoshida. Fukushima-derived radionuclides in the ocean and biota off Japan. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 2012; 109: 5984–5988.

[8] D. Tsumune, T. Tsubono, M. Aoyama and K. Hirose. Distribution of oceanic ^{137}Cs from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant simulated numerically by a regional ocean model. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2012; 111:100–108.

[9] I.I. Rypina, S. Jayne, S. Yoshida, A. Macdonald, E. Douglass and K.O. Buesseler. Short-term dispersal of Fukushima-derived radionuclides off Japan: modeling efforts and model-data inter-comparison, *Biogeosciences*, submitted, 2012; 10:1517-1550.

[10] M. A. Charette, C. F. Breier, P. B. Henderson, S. M. Pike, I. I. Rypina, S. R. Jayne, and K. O. Buesseler. Radium-based estimates of cesium isotope transport and total direct ocean discharges from the Fukushima Nuclear Power Plant accident. *Biogeosciences Discussion*, 2012; 9:16139-16160.

Ponencias Jóvenes Investigadores. Sesión 2

Moderadora: M^a Ángeles de Pablos (CEDEX).

	Título	Autor/a
1	Propuestas de mejoras de los actuales sistemas de monitorización de agua en redes de alerta radiológicas automáticas	José Manuel Caballero
2	Técnicas de detección alternativas a la detección radiométrica para la determinación de radionucleidos de larga vida media	Jessica Avivar
3	Sistema <i>lab on valve</i> para automatizar la separación y preconcentración de ⁹⁰ Sr y ²¹⁰ Pb en muestras de lodos de una planta de tratamiento de agua	Montserrat Mola
4	Puesta a punto de colectores activos de tritio en aerosoles	Antonio Rodríguez
5	Preparación de muestras para la obtención de la curva de autoabsorción beta para un contador proporcional	María López
6	Modelo matemático para la determinación de ²²⁶ Ra. Aplicación en aguas naturales	Jordi Fons
7	Comparativa entre metodologías experimental y computacional en el cálculo de factores de corrección de la eficiencia en espectrometría gamma a bajas energías	José Antonio Galván y Juan Mantero
8	Funcionamiento de una bomba de aspiración de aire de alto flujo en un laboratorio de radiactividad ambiental. Problemas y soluciones	Nayra I. Rodríguez
9	Análisis de la transferencia de radionucleidos antropogénicos a plántulas de trigo en condiciones controladas de laboratorio	Juan Gabriel Muñoz
10	Determinación de ²¹⁰ Po en organismos marinos y su contribución a la dosis por ingestión	Inmaculada Díaz-Francés y José Díaz
11	Modulación solar del ⁷ Be durante el ciclo solar 23	Francisco Piñero García

Propuestas de mejoras de los actuales sistemas de monitorización de agua en redes de alerta radiológicas automáticas.

J.M. Caballero⁽¹⁾

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

Resumen.

El principal objetivo de las redes de automáticas de alerta radiológica es la cuantificación, en el menor tiempo posible, de un conjunto de parámetros radiológicos en los diferentes medios controlados (agua, aire, ...), tales que permitan tener una primera información de las alteraciones que se producen y de su gravedad. En concreto, los equipos comerciales de dichas redes que habitualmente se han destinado a la monitorización de las aguas, están diseñados para determinar la concentración radiactiva en las mismas mediante sistemas de detección relativamente limitados.

En el presente trabajo se ponen de manifiesto, las limitaciones que poseen dichos equipamientos comerciales para la monitorización radiológica de aguas y se proponen mejoras sustanciales para estos equipos, fundamentalmente mediante la incorporación a los mismos de un sistema de espectrometría gamma. Para ello, en primer lugar, se ha valorado la utilización de diversos tipos de detectores gamma (INa(Tl), BrLa₃(Ce), HPGe) así como el uso de cadenas electrónicas y de multicanales compactos. Adicionalmente, se han llevado a cabo otras modificaciones que permiten a) el control y medida continuo del caudal de agua entrante en el sistema de medida, parámetro no radiológico pero no obstante fundamental para el conocimiento de la actividad específica b) la reducción de las tareas de mantenimiento de la instalación de monitorización mediante mecanismos automatizados y, por último, d) la toma controlada de muestras de relativamente gran volumen de agua, que permitiría realizar en su caso, determinaciones específicas complementarias en un laboratorio de baja actividad. Por otra parte, la incorporación de una estación meteorológica en estos emplazamientos, siempre permite aportar datos que pueden facilitar la adecuada interpretación de algunas de las alteraciones radiológicas detectadas.

En el presente trabajo, en primer lugar se describe las estaciones de monitorización en aguas existentes en la Red de Alerta Radiológica de Extremadura (RARE) y su funcionamiento. A continuación se presentan las modificaciones e incorporaciones de dispositivos llevadas a cabo en una de las dos estaciones, mostrando, finalmente, los resultados que esta estación modificada está proporcionando en la actualidad.

1. Introducción.

La necesidad de monitorizar los efluentes radiactivos generados por las industrias del ciclo de combustible nuclear, por los centros de investigación y por los hospitales, tanto para las descargas controladas como en las situaciones accidentales, motivó el desarrollo de las redes de alerta radiológica. La mayoría de las evacuaciones controladas por parte de las instalaciones antes citadas, se realizan en forma de gases a la atmósfera o como disoluciones acuosas a los ríos o al mar, debiendo cumplir siempre las limitaciones establecidas por la legislación vigente en cada país y, que concretamente, en España se rigen por el Real Decreto 782/2001.

En nuestro país existen varias redes de alerta radiológica en tiempo cuasi-real tanto a nivel estatal, como la Red de Estaciones Automáticas (REA) del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) y la Red de Alerta de la Radiactividad (RAR) de Protección Civil, como las implantadas por las comunidades autónomas de Extremadura, Cataluña, País Vasco y Comunidad Valenciana [1], teniendo todas ellas como objetivo realizar medidas de los niveles radiactivos de los diferentes medios controlados (agua, aire, etc.), lo más homologable posible al tiempo real, de manera que se pueda notificar en el menor tiempo posible la presencia de valores radiológicos anómalos, para así de esta forma poner en su caso, en marcha los correspondientes planes de acciones correctivas, con la máxima rapidez posible. Para ello, dichas redes de alerta cuentan con estaciones de monitorización de aire y, en algunos casos, estaciones de monitorización de agua.

En 1990, la Universidad de Extremadura inició el diseño, la implementación por fases y la gestión de la RARE, para obtener en tiempo real información sobre el estado radiológico de entre otros ecosistemas del entorno de la Central Nuclear de Almaraz (CNA), a través de la medida de los niveles de radiactividad presentes en aire y agua en distintos enclaves del mismo. Esta red se ha ido desarrollando en diferentes etapas en un doble sentido: Por un lado, ha aumentado el número de estaciones en funcionamiento, incluyendo algunas fuera del entorno de la CNA y, por otro lado, se ha aumentado la cantidad de parámetros ya sean radiológicos o no que cada estación registran. En la actualidad, la RARE posee un total 12 estaciones permanentes, 10 de monitorización atmosférica y 2 estaciones de monitorización de aguas, instaladas en distintas localidades de Extremadura, así como un laboratorio móvil que permite la realización de medidas in situ allí donde sea requerido, pudiendo ofrecer en tiempo cuasi-real niveles radiactivos y/o dosimétricos, así como otros parámetros no radiológicos relativos a sus respectivos entornos aéreos y acuáticos.

Concretamente, las estaciones de monitorización de aguas de la RARE se encuentran localizadas en el río Tajo. Una de ellas se encuentra situada aguas arriba del canal de descarga de efluentes líquidos de la CNA, concretamente en el embalse de Valdecañas. Y la otra estación está ubicada junto al citado canal de descarga de efluentes líquidos, situado al pie del embalse de Arrocampo, que es principalmente empleado por la CNA para la refrigeración de las aguas del

circuito secundario. Con esta disposición de dos estaciones se pretende controlar la concentración radiactiva de las aguas en el río Tajo, antes y después del aporte de aguas procedente de la CNA.

Desde su implantación, las estaciones de monitorización de efluentes líquidos de la RARE están constituidas, básicamente, por el sistema comercial BAI-9125 de la compañía Berthold [2] que incorpora, como elementos fundamentales, un detector de radiación gamma (NaI(Tl)) que está situado en el interior de una vasija de acero inoxidable de 25 L de capacidad, por la que se hace circular el agua a monitorizar y una cadena electrónica compuesta por: un amplificador, una fuente de alta tensión y un analizador integrado por dos monocanales, así mismo dispone de una pequeña pantalla en donde se muestran los valores de concentración radiactiva de los radionucleidos considerados para la reducción del fondo ambiental, la vasija y el detector se encuentran en el interior de un blindaje de plomo de 5 cm de espesor. Los datos de actividad calculados en el sistema BAI-9125 son gestionados de manera informática. Para ello, en el LARUEX se ha desarrollado un software específico, que permite tanto el almacenamiento de los parámetros radiológicos registrados por el sistema de medida BAI-9125, como los otros parámetros no radiológicos y el envío de todos ellos al Centro Logístico de la RARE, situado en Cáceres. Este software puede gestionar las comunicaciones mediante diferentes vías, ya sea radiofrecuencia, intranet o comunicación telefónica a través de un modem.

Sin embargo, la monitorización radiológica de las aguas en la RARE mediante este tipo de estaciones presenta algunas limitaciones en el sistema de análisis que consisten, principalmente, en la determinación de sólo dos radionucleidos y en el cálculo indirecto de sus correspondientes actividades.

Como consecuencia de ello, el objetivo de este trabajo es el de presentar una serie de mejoras llevadas a cabo para aumentar las capacidades de las estaciones de monitorización en agua, con el fin de incrementar el número de radionucleidos capaces de ser identificados y para optimizar la precisión y la fiabilidad, en la determinación de la concentración de actividad en los radionucleidos existentes en las aguas analizadas.

2. Material y Métodos.

2.1. Descripción de las estaciones de monitorización de aguas con el sistema BAI 9125 de la RARE.

Tal y como se ha mencionado en la introducción, las estaciones de monitorización de aguas originalmente instaladas en la RARE corresponden al sistema BAI 9125 de la compañía Berthold[2]. El sistema de detección BAI 9125 está constituido por: a) un detector de NaI(Tl) (BAI 9305) b) una cadena electrónica de análisis BAI 9111 y c) una vasija de acero inoxidable de 25L de

capacidad. El detector NaI(Tl) está constituido por un cristal de tamaño 3"x 2" y tiene una resolución energética, según las especificaciones del fabricante, menor o igual a un 8% para ^{137}Cs . Consta además de un amplificador y una unidad para suministrar tensión al detector dentro del rango los 400 y 1400 V. La cadena electrónica de análisis, BAI-9111, incorpora un sistema analizador de dos monocanales cuyo rango energético puede ser preseleccionado por el operador y que puede proporcionar valores de actividades específicas para, como máximo, dos radionucleidos preseleccionados que pudieran estar contenidos en el agua que circula por la vasija de la estación de monitorización. La vasija de 25 L de capacidad tiene forma cilíndrica con un diámetro de 32,79 cm y un altura de 42 cm . El fondo de la misma es semiesférico y posee un sumidero. Está coronada con una tapa plana de 1 cm de espesor que tiene las tomas de admisión y salida de agua y en su centro posee una cavidad cilíndrica fabricada en acero y pvc, en donde se coloca el detector, de forma no está en contacto directo con el agua. Toda la vasija, está recubierta exteriormente con un blindaje de plomo con objeto de atenuar el fondo radiactivo del entorno.[2]

El sistema BAI-9125 está diseñado para facilitar la conexión de su electrónica a un ordenador mediante un puerto RS232, de forma que los valores de la integral del contaje realizado, que calculan los dos analizadores monocanales puedan ser gestionados de manera informática. Mediante el software desarrollado en el LARUEX, todos los datos calculados por el sistema BAI son almacenados y gestionados en un ordenador. Este se encuentra conectado a una emisora de radiofrecuencia, que permite transmitir los citados datos al Centro Logístico de la RARE, en Cáceres.

Junto con este sistema de detección y a los sistemas de gestión de datos, la configuración estándar de las estaciones de monitorización de aguas de la RARE disponen de otros dispositivos que permiten el adecuado funcionamiento de la misma que, de forma esquemática, se detalla en la figura 1. Uno de estos dispositivos es la bomba de aspiración de agua, gracias a la cual y mediante un sistema de conductos, se hace circular el agua a monitorizar por el interior de la vasija. El caudal agua de entrada a la vasija se controla mediante llaves manuales de paso y su flujo se visualiza en un rotámetro mecánico. Otros sistemas de apoyo al funcionamiento de las estaciones de monitorización de aguas, son los dispositivos que permiten mantener de manera permanente el funcionamiento de la estación, tales como, el sistema de alimentación ininterrumpida (SAI) y el grupo electrógeno que, en caso de corte de suministro eléctrico, ambos dispositivos permiten disponer de corriente eléctrica en la estación durante, como mínimo, durante 8 horas. Por otro lado, el uso de un termómetro para controlar la temperatura del agua del interior de la vasija que sirve como indicador indirecto, de una forma cualitativa, del estado de funcionamiento de la bomba de aspiración de agua. En este sentido si la citada temperatura del agua del interior de la vasija se mantiene constante durante un tiempo prolongado (3 horas) una posible explicación puede obedecer a una interrupción en el sistema de bombeo y a la

consiguiente no renovación de dicha agua.

El funcionamiento en rutina de la estación es el siguiente: Tras la puesta en marcha de la estación, la bomba de aspiración extrae agua de una toma ubicada en el punto de captación en el río Tajo, que es conducida al interior de la vasija, en donde está situado el detector. Una vez establecido el caudal óptimo de agua que fluye por la vasija (del orden de 30Lpm) se adecua al tiempo de medida del detector, situándolo en 180s, como resultado del compromiso alcanzado entre el envío de información, en tiempo cuasi-real, y la obtención de valores para la actividad mínima detectable (AMD) del sistema de detección suficientemente bajos, de unos 0.3-0.4 Bq/L. Así, cada 180s, la cadena electrónica asociada al detector (BAI -9111) proporciona las integrales de contaje para ^{131}I y ^{137}Cs , que son los dos radionucleidos que se monitorizan en la estación y para los cuales ha sido calibrado de fábrica el equipo, proporcionando a partir de las mismas sus correspondientes actividades. Para ello, en cada analizador monocanal se ha asignado un rango de energías de forma que todos los contajes registrados por el detector NaI(Tl), con energías comprendidas en dicho rango serán contabilizados por él. El rango de energías utilizado por cada analizador monocanal es, según la casa comercial, 320 a 400 keV para ^{131}I y 596 a 728 keV para ^{137}Cs . De esta forma los fotopicos gamma correspondientes a la emisión de 364 keV de ^{131}I y a la emisión de 661,7 keV de ^{137}Cs que son registrados por el detector, son contabilizados en el correspondiente analizador monocanal.

Como ya se ha indicado, una vez obtenidos los valores de actividad de ^{131}I y ^{137}Cs junto con otros de carácter no radiológico, como la temperatura de la estación y la del agua del interior de la vasija son enviados al Centro Logístico de la RARE vía radiofrecuencia.

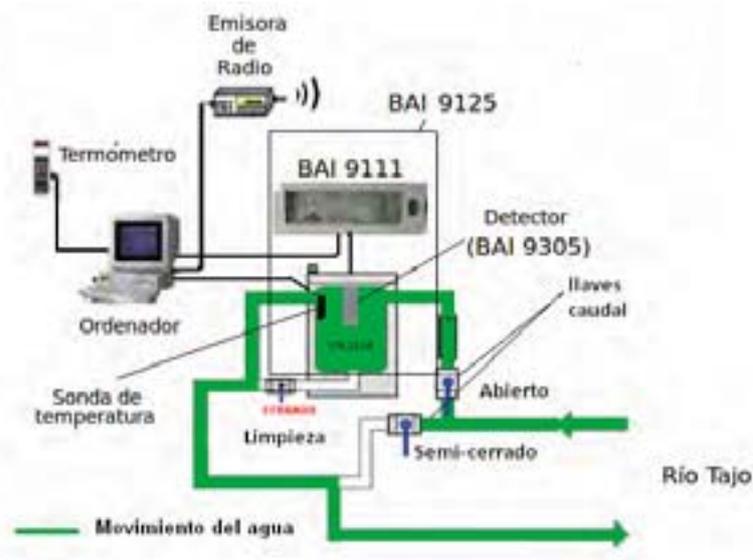


Figura 1.- Esquema de funcionamiento de la estación de monitorización de aguas de la RARE modelo BAI-9125 de la compañía Berthold.

3. Análisis y Resultados.

3.1. Limitaciones en el funcionamiento de las estaciones de monitorización de aguas modelo BAI 9125 de la compañía Berthold.

Las estaciones de monitorización de aguas originales de la RARE, tal y como se ha descrito anteriormente, durante su funcionamiento rutinario proporcionan unos los valores de actividad que se asignan a los radionucleidos ^{131}I y ^{137}Cs . En la figura 2 se muestran los datos de actividad de estos dos radionucleidos registrados durante el año 2011 en la estación del embalse de Valdecañas. En primer lugar cabe destacar que los niveles de actividad para estos dos radionucleidos no son nulos como cabría de esperar. Y, por otro lado, que su evolución temporal tampoco es constante, sino que presenta incrementos paulatinos seguidos de bruscos descensos. La interpretación de este comportamiento no sería posible sin la experiencia acumulada a lo largo de los años de funcionamiento de estas estaciones. En primer lugar hay que tener en cuenta que en el cálculo de la concentración que realiza el analizador monocanal del sistema BAI 9125 se considera el total de fotones gamma registrados por el detector dentro del rango energético establecido en el citado analizador. Así, los incrementos paulatinos y simultáneos de las concentraciones de ^{131}I y ^{137}Cs , generalmente corresponden casi de forma exclusiva a las emisiones gamma de mayor energía que las regiones energéticas de interés, asociadas al incremento de la presencia de los radionucleidos naturales existentes en el lodo que se va acumulando interior de la vasija. Los radionucleidos naturales que producen estos incrementos son bien el ^{214}Pb y ^{214}Bi , porque poseen emisiones con intensidades significativas para las energías de 351.9 keV (^{214}Pb) y 609 y 665 keV (^{214}Bi) que se encuentran energéticamente dentro de las zonas energéticas establecidas en los analizadores monocanales para la detección de ^{131}I y ^{137}Cs o bien, si son suficientemente energéticas, como es el caso del ^{40}K , porque los fotones generados por efecto Compton también contribuyen a aumentar el recuento en los ya citados analizadores monocanales.

De hecho, tras la experiencia acumulada, se ha podido comprobar que cuando los valores de actividad específica de ^{131}I alcanzan un valor promedio del orden de 110 Bq/m^3 durante tres días consecutivos, se debe acudir a la estación para proceder a la limpieza de lodo del interior de la vasija. Este mantenimiento supone que inmediatamente después los niveles de actividad de ^{131}I y ^{137}Cs registrados han disminuido hasta en un 50%, tal y como se indica en la figura 2.

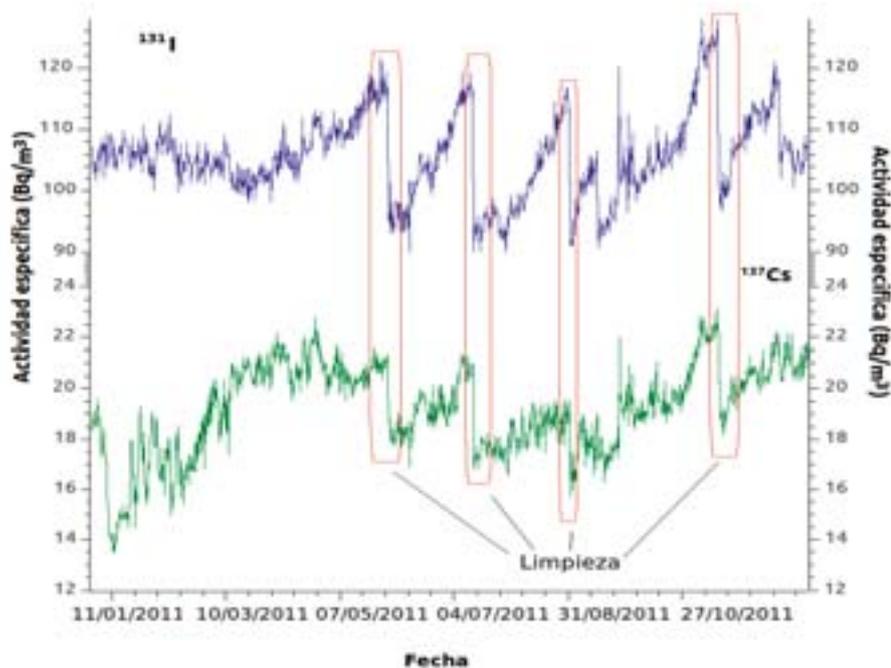


Figura 2.- Evolución temporal de los valores de ^{131}I y ^{137}Cs reportados por la estación de monitorización de aguas modelo BAI 9125 de la compañía Berthold.

Otra serie de valores que implican, de manera necesaria, una adecuada interpretación, son los incrementos de actividad específica generados durante los periodos de lluvias locales relativamente intensas en la zona de la estación de monitorización de aguas. Como muestra la figura 3, la presencia de dichas precipitaciones supone un incremento significativo en los valores de actividad específica de ^{131}I y ^{137}Cs registrados por el sistema de medida BAI 9125, que pueden justificarse por el incremento del material en suspensión en el agua del río Tajo, aumentando consiguientemente el contenido de isótopos naturales cuyos fotopicos o cuyo fondo Compton asociado produce el incremento de conteo que registran los dos monocanales del analizador BAI-1111.

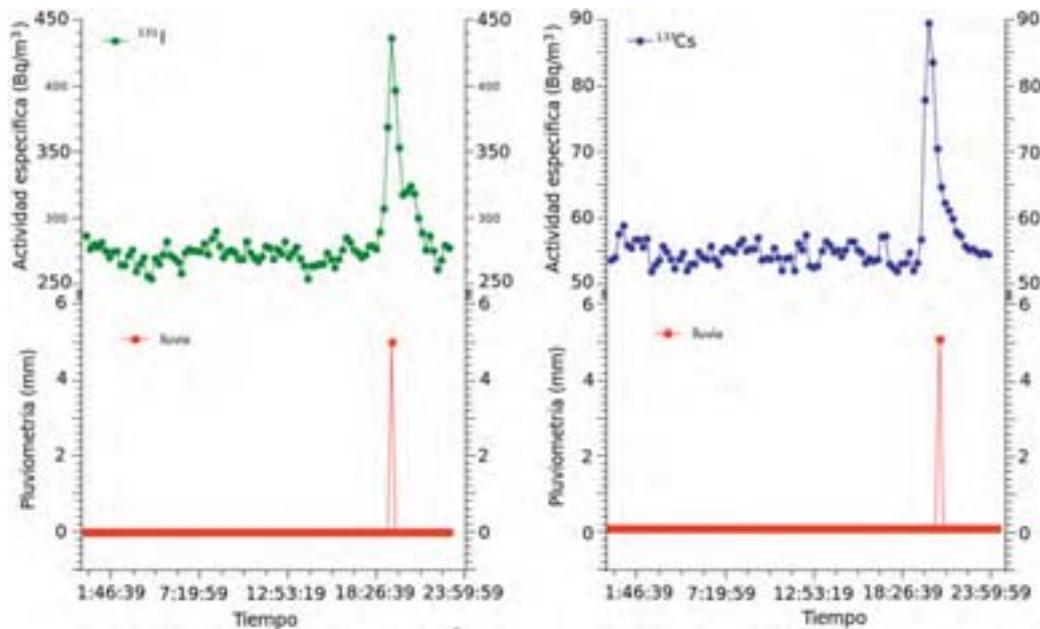


Figura 3.- (PARTE SUPERIOR) Incrementos de las actividades específicas de ^{131}I y ^{137}Cs reportados por la estación de monitorización de aguas modelo BAI 9125 de la compañía Berthold. (PARTE INFERIOR) Registros pluviómetros efectuados por la estación meteorológica de la RARE distante 7km de la de monitoraje en agua.

En conclusión, las estaciones de monitorización radiactiva de las aguas existentes en la RARE que emplean el sistema de detección antes descrito, presentan una serie de limitaciones que se resumen a continuación:

a) Información limitada del contenido radiactivo del agua, puesto que sólo es posible la identificación de un par de radionucleidos, para la RARE se ha seleccionado ^{131}I y ^{137}Cs .

b) Desconocimiento explícito de las causas que generan los valores anómalos de concentraciones de actividad de ^{131}I y ^{137}Cs registrados por la cadena electrónica BAI-9111, pues si bien la experiencia muestra que son consecuencia de acumulación paulatina de lodo en la vasija o de aguas con material en suspensión como consecuencia precipitaciones intensas, no es posible identificar los radionucleidos naturales que las provocan, confirmando así dicha interpretación

c) Ausencia de un sistema que permita saber si el agua analizada está siendo renovada o, por el contrario, se encuentra estancada en la vasija, así como conocer el estado de funcionamiento de la bomba de aspiración, puesto que si bien la estabilidad de la temperatura del agua del interior de la vasija puede ser un indicativo cualitativo de su estado, realmente esa determinación indirecta no es totalmente selectiva ya que existen situaciones en las que la temperaturas del agua

río Tajo son bastante estables, pudiendo inducir a una interpretación errónea del estado de bombeo.

d) Imposibilidad de disponer de muestras de agua, tras la detección de niveles radiactivos puntuales anómalos, para su posterior análisis en un laboratorio de baja actividad, de forma que mediante técnicas radioquímicas mucho más precisas se puede validar o no la anomalía radiológica detectada.

f) Ausencia de un sistema automático de eliminación de lodos que pudiera permitir una disminución de las tareas de mantenimiento en la estación.

3.2. Mejoras introducidas.

Para aumentar las capacidades del estado del diseño comercial antes descrito de las estaciones de monitorización de agua de la RARE y, con el fin de reducir las limitaciones detalladas en el apartado anterior, se han incorporado cuatro nuevos dispositivos sobre la estructura estándar a una de las estaciones de la RARE comercializadas por Berthold:

1. Nuevo sistema de detección

El nuevo sistema de detección se basa en un detector de NaI(Tl) con un cristal de tamaño 2"x2" y resolución energética de 10% para ^{137}Cs , acoplado a la cadena electrónica y multicanal compacto modelo DTB de Osprey[3]. El sistema electrónico Osprey incorpora una fuente de suministro alta tensión al detector, un preamplificador, un amplificador y un analizador multicanal de 2000 canales. Esta electrónica puede ser controlada a través de una conexión USB o ethernet. Por otra parte, sus reducidas dimensiones permiten que, una vez acoplado al detector, pueda ser introducido en la vasija sin necesidad de modificar la estructura de la misma.

El control de la nueva electrónica del sistema de detección, la adquisición de datos y el análisis de éstos, se realiza mediante un software desarrollado en el LARUEX, que tiene implementadas las rutinas de análisis del software comercial para el análisis de espectros, Genie2K [4].

La sustitución de la cadena electrónica BAI-9111 de Berthold, por el nuevo sistema de detección y análisis, ha supuesto la implementación de la espectrometría gamma en una de las estaciones de monitorización de aguas de la RARE, lo que implica aumentar significativamente el número de radionucleidos que pueden ser identificados y la posibilidad de medir la concentración de actividad presente en cada uno de ellos.

Por último, la versatilidad de la electrónica permite el uso de otros tipos de detectores como los de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$, que cuentan con una mejor eficiencia y una mejor resolución que los detectores de NaI(Tl). En un estudio llevado a cabo anteriormente se demostró que las capacidades analíticas de un detector de NaI(Tl) son suficientes para el objetivo perseguido a un coste significativamente

inferior[5].

2.- Estación meteorológica.

Se ha instalado en la parte exterior de la caseta una estación meteorológica modelo WXT520 de la compañía VAISALA, que permite medir diversos parámetros meteorológicos de la zona en donde se ubica (temperatura, lluvia, dirección y velocidad del viento, humedad relativa,...) proporcionando una ayuda inestimable para la interpretación de ciertas alteraciones que se registran las actividades de los radionucleidos de origen natural para las aguas monitorizadas en la estación.

3.- Caudalímetro electrónico.

Se ha incorporado al sistema de captación del agua un caudalímetro electrónico que mide el caudal de agua que circula por la vasija. Concretamente, el caudalímetro se ha instalado en el conducto de admisión de agua en la vasija.. Los datos que proporciona son gestionados por el software de gestión de la estación, de forma que es posible conocer con precisión el volumen de agua que se analiza durante el tiempo de adquisición de cada espectro gamma y, además, aporta información instantánea del estado del sistema de bombeo de agua.

4.- Electroválvulas distribuidoras de caudal.

Estas válvulas electromecánicas son controladas por el software de la estación (de forma local y remota) y están diseñadas para controlar la distribución del agua a través de diferentes conductos. Así, se han situado dos electroválvulas, una de ellas, en el conducto de la salida de agua de la vasija y permite que pueda ésta ser retenida en un depósito, inmediatamente después de ser medida. La otra electroválvula se ha situado en el conducto del sumidero de la vasija. El control de esta última permite realizar procesos de limpieza de la vasija de modo automático, ante la superación de contaje preestablecidos.

En la figura 4, se muestra el esquema de funcionamiento de la estación de monitorización de aguas de la RARE modificada, incluyendo los nuevos dispositivos incorporados a la misma.

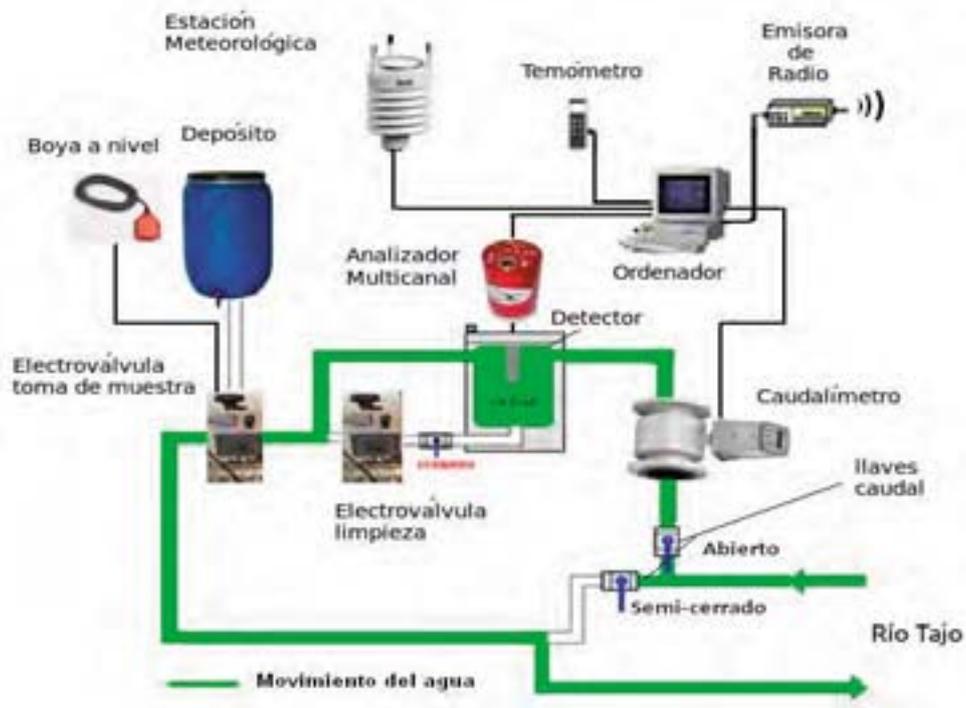


Figura 4.- Esquema de funcionamiento de la estación de monitorización de aguas modificada de la RARE, incluyendo los nuevos dispositivos introducidos.

3.3. Calibración del nuevo sistema espectrométrico.

La incorporación del nuevo sistema de detección en la estación de monitorización de aguas, basado en espectrometría gamma, implica la necesidad de llevar a cabo su adecuado calibrado. Para la obtención de la curva de calibrado en eficiencias del nuevo sistema espectrométrico se emplearon dos métodos diferentes:

a) Método experimental.

La calibración experimental requiere la elaboración de una muestra patrón lo más similar posible a la muestra real a analizar en cuanto a geometría, material y distribución de actividad. Teniendo en cuenta esta premisa, así como el rango de energía a visualizar (100 - 2000 keV), se elaboró una disolución acuosa, de actividad conocida, a partir de la incorporación de patrón QCY44, a 25L de agua bidestilada, conteniendo una actividad de $7861,50 \pm 0,02$ Bq, con fecha de referencia 05/05/2009. Los radionucleidos contenidos en el material radiactivo son los que se muestran en la tabla 1, aunque algunos de ellos (^{88}Y , ^{241}Am , ^{139}Ce y ^{203}Hg) no pudieron emplearse en la calibración, como consecuencia bien de su total desintegración a fecha de realización de la experiencia, o bien por falta de la necesaria resolución del NaI(Tl).

Radionucleidos	Energías de emisión (keV)
²⁴¹ Am	59,54
¹⁰⁹ Cd	88,03
⁵⁷ Co	122,06
¹³⁹ Ce	165,85
²⁰³ Hg	391,69
¹³⁷ Cs	661,65
⁸⁸ Y	898,02 y 1836,01
⁶⁰ Co	1173,22 y 1332,49

Tabla 1.- Radionucleidos empleados en la calibración en eficiencias del sistema espectrométrico.

Al tratarse de material radiactivo en medio ácido, su disposición directa en la vasija de acero podría provocar el deterioro de la misma, así como su posible contaminación radiactiva. Para evitar estos problemas, el material de referencia preparado se distribuyó en globos de látex convencionales previamente identificados, llenados con aproximadamente 250 mL de disolución patrón cada uno y determinando previamente en cada uno de ellos la actividad incorporada mediante gravimetría. Se prepararon un total de 98 globos que contenían la totalidad de la disolución patrón fabricada. Los globos se fueron introduciendo en la vasija, previamente vaciada y limpia, de la forma que se obtuviera la mayor compactación posible entre ellos, como se muestra de forma ilustrativa en la figura 5.



Figura 5.- Esquema de la incorporación de la disolución patrón, mediante el uso de globos, en la vasija de la estación de aguas para obtener el calibrado en eficiencias experimental del nuevo sistema espectrométrico empleado.

Pese a la meticulosa colocación de los citados globos en el interior de la vasija, la presencia de huecos entre éstos impide ante el riesgo de rotura de algún globo por un exceso de presión que se pueda introducir el total de volumen de la disolución patrón preparada (25 L). Así pues, el volumen de disolución patrón finalmente introducido fue de 22L. A continuación, se realizó la adquisición de un espectro gamma durante 27616s, de forma que la incertidumbre de las áreas de los radionucleidos contenidos en el patrón fuera inferior al 4 %. En la figura 6 se muestra la curva de eficiencia obtenida para el rango energético comprendido entre 100 y 1400 keV.

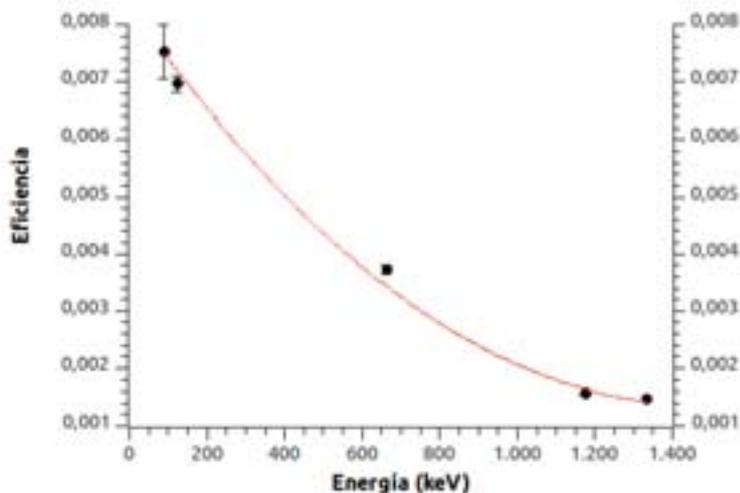


Figura 6.- Curva de calibrado en eficiencias experimental del sistema espectrométrico obtenida experimentalmente.

b) Método de calibración mediante simulación de Monte Carlo.

Para el cálculo del calibrado en eficiencia mediante simulación por el método de Monte Carlo, se utilizó el programa comercial labSOCS basado en el citado método de Monte Carlo[6]. Este programa permite calibrar en eficiencias a un detector previamente caracterizado, para un número considerable de geometrías y matrices. Para la aplicación de este software en la determinación del calibrado en eficiencia de un detector de NaI introducido en la vasija, es necesario conocer la composición y las dimensiones externas e internas de los materiales que definen, tanto la citada vasija, como los que constituyen el cristal del detector y su carcasa protectora. En la figura 7 se muestra el diseño de la vasija y el detector de NaI(Tl) generados por la aplicación labSOCS. Los radioisótopos considerados para la calibración del detector mediante este método son los mismos que los existentes en el cóctel QCY utilizado para fabricar la disolución patrón empleada en la calibración experimental y cuyo listado se muestra en la tabla 1.

La curva de calibración en eficiencia obtenida con la aplicación labSOCS se muestra en la figura 8.

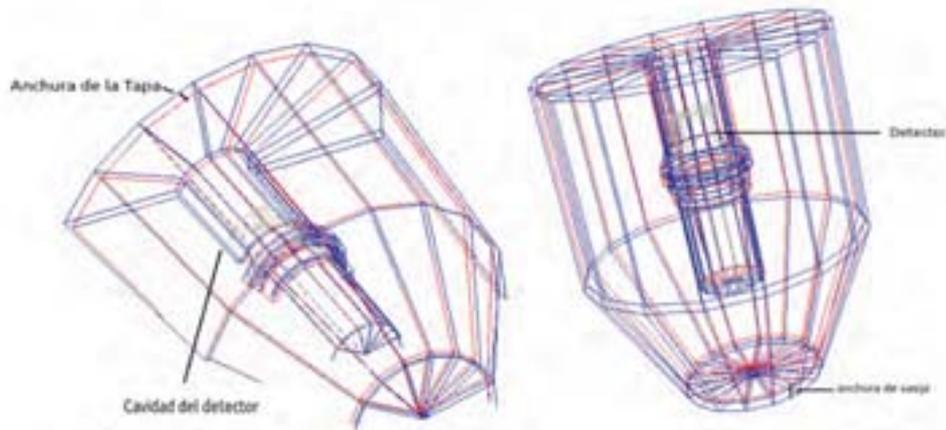


Figura 7.- Imágenes del sistema vasija-detector construidas a partir del programa comercial LABsoc para la obtención de la curva de calibrado en eficiencias simulada mediante Monte Carlo.

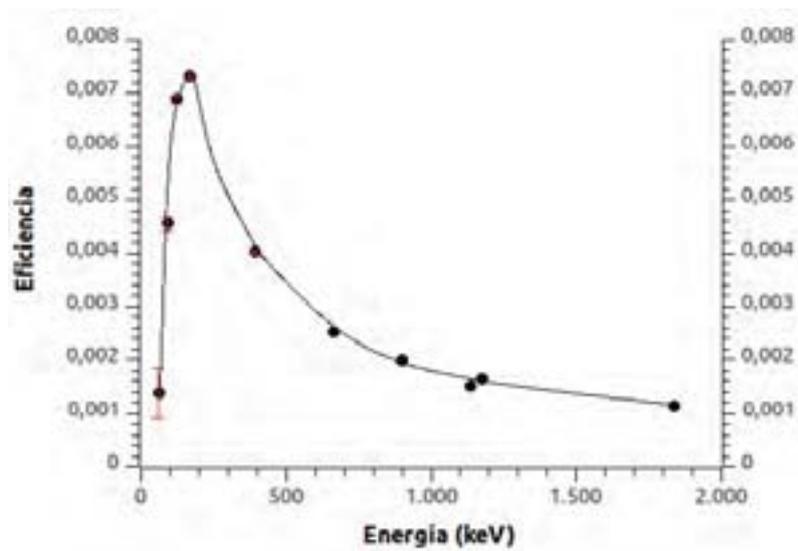


Figura 8.- Curva de calibrado en eficiencias simulada del sistema espectrométrico.

Radionucleido	Energía de emisión (keV)	Eficiencias Experimentales	Eficiencias labSOC
²⁴¹ Am	59,54	-----	0,00041±0,00004
¹⁰⁹ Cd	88,03	0,0075± 0,0005	0,0016±0,0002
⁵⁷ Co	122,06	0,0070± 0,0001	0,0024±0,0002
¹³⁹ Ce	165,85	-----	0,00264±0,0002
²⁰³ Hg	391,69	-----	0,00177±0,0001
¹³⁷ Cs	661,65	0,0037± 0,0008	0,00130±0,00008
⁸⁸ Y	898,02	-----	0,00110±0,00007
⁶⁰ Co	1173,22	0,00158± 0,00003	0,00094±0,00004
⁶⁰ Co	1332,49	0,00148± 0,00003	0,00088±0,00004
⁸⁸ Y	1836,1	-----	0,00071±0,00003

Tabla 2.- Valores de las eficiencias obtenidas para el detector de NaI(Tl).

La calibración en eficiencia del detector de INa(Tl) situado en el interior de la vasija a partir de los dos métodos antes expuestos presenta resultados diferentes, tal y como se puede apreciar en la tabla 2 .Las incertidumbres obtenidas en el ajuste polinómico de los datos de eficiencia obtenidos mediante el método experimental son iguales o inferiores al 7%. Sin embargo, en el calibrado obtenido mediante el método MonteCarlo las incertidumbres obtenidos son inferiores al 10%. Los valores de las eficiencias obtenidas con ambos métodos presentan unos valores muy dispares entre sí. El error relativo entre ellos varía desde un valor máximo de un 369 %, para el caso del ¹⁰⁹Cd, hasta un 64%, para el caso del ⁶⁰Co.

Tras realizar dichas calibraciones, se comprueba la calidad de los resultados obtenidos mediante una validación que consistió en la determinación de la actividad contenida en una disolución de 25 L de agua con una actividad conocida de ⁴⁰K. Para ello se disolvió en 25 L de agua bidestilada 615,0 ± 0,1g de KCl que contienen 322,5 g de K. Esta cantidad de K se corresponden con 8931,4 ± 0,2 Bq de actividad de ⁴⁰K , teniendo en cuenta el factor de conversión 0,02769 Bq/mg [7].

Esta disolución se introdujo en la vasija y se realizó la adquisición del

espectro gamma durante 7200s, para, a continuación, calcular la actividad del ^{40}K utilizando la eficiencia proporcionada por ambas curvas de calibrado. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 3. Tal y como se puede apreciar, el valor obtenido utilizando la curva de eficiencia experimental difiere del valor real de actividad introducida en, aproximadamente, un 23%. No así para el calibrado efectuado mediante técnica de simulación Monte Carlo, dado que la diferencia obtenida (9%) es inferior a la incertidumbre de la propia curva de calibrado.

Curva de calibración	Actividad de disolución KCl (Bq)
Experimental	6900 \pm 700
Simulada	10000 \pm 1000

Tabla 3.- Valores de la actividad de ^{40}K calculadas por los dos métodos de calibración en eficiencias utilizados en el proceso de verificación.

La acusada diferencia entre el valor de actividad de ^{40}K añadido y el calculado a partir de la eficiencia determinada mediante el método experimental, tiene su justificación en la diferencia de volúmenes utilizados para el calibrado (22 L) frente a los 25L que admite la vasija. Esta diferencia volumétrica del orden del 12%, junto con la distinta distribución espacial de las matrices (disolución repartida homogéneamente en la vasija para la verificación, frente a la presencia de huecos entre los globos introducidos en la vasija, en el método de calibración experimental, justifica el elevado error en la predicción de la actividad del ^{40}K (23%) que se obtiene cuando se utiliza la curva de eficiencia experimental.

A vista de estos resultados, la curva de calibrado en eficiencias considerada para llevar a cabo los análisis de muestras de aguas, en la estación de monitorización de aguas de la RARE modificada, es la generada a partir del método de calibración mediante simulación.

3.4. Resultados de los análisis radiológicos de agua tras las modificaciones efectuadas en la estación de monitorización de aguas de la RARE.

La implementación de un sistema de detección de la estación de monitorización de aguas basado en la espectrometría gamma, supone uno de los

mayores avances introducidos en las estaciones de control radiológico en aguas de la RARE debido a que, si con el modelo anterior únicamente se analizaban las actividades de los radionucleidos ^{131}I y ^{137}Cs , ahora se analiza un espectro gamma completo abarcando el rango de energías comprendido entre los 100 y los 2000 keV aproximadamente. Esto permite la identificación y cuantificación simultánea de un amplio número de radionucleidos naturales y artificiales.

Gracias a la implementación de este sistema de espectrometría gamma, se ha solventado uno de los problemas que presentaba el diseño de la estación con el sistema de medida BAI 9125, que, como detallamos en apartados anteriores, es la presencia de incrementos en los valores de actividades específicas de ^{131}I y ^{137}Cs asociados al aumento de radionucleidos naturales presentes en los lodos que se van acumulando en el interior de la vasija. En la figura 9 se muestran los niveles de actividad de ^{131}I y ^{137}Cs detectados en la estación del embalse de Valdecañas durante los meses de octubre y noviembre de 2011. En ellas, se puede apreciar que los valores netos detectados se encuentran por debajo de la actividad mínima detectable del equipo (línea azul). Por otro lado, se puede observar que dichos valores de actividad no se encuentran afectados por la mayor presencia de material de escorrentía en las aguas captadas por la estación, cuya presencia aumenta en los periodos en los que se localizan precipitaciones locales.

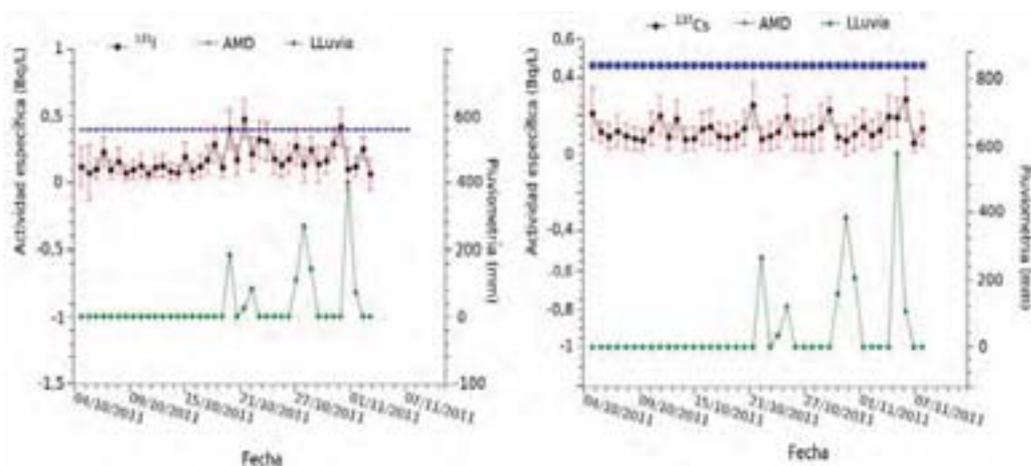


Figura 9.- Valores actividad de ^{131}I y ^{137}Cs registrados por la estación de monitorización de aguas a través del sistema espectrométrico gamma durante la presencia de precipitaciones locales.

Como ya se ha indicado, la práctica totalidad de los valores de concentración de actividad obtenidos para los isótopos ^{131}I y ^{137}Cs , se encuentran por debajo de los valores de AMD que presenta el sistema de detección para ambos radionucleidos, 0.4 Bq/L y 0.45 Bq/L, respectivamente. Las pocas

excepciones observadas corresponden a singularidades estadísticas como consecuencia de un no adecuado marcaje de las regiones energéticas que efectúa automáticamente el software desarrollado en el LARUEX para determinar las áreas e integrales de un fotopico. En la figura 10, se muestra a modo de ejemplo como el solapamiento de las regiones de marcaje de los radionucleidos ^{214}Pb , para su línea de emisión gamma a 354 keV y el ^{131}I , con su línea de emisión de mayor intensidad a 364 keV, suponen que un ligero incremento del área de ^{131}I cuyo origen es parte del área asociada al isótopo natural. No obstante, esto se puede evitar aumentando la frecuencia del proceso de limpieza ya automatizada.

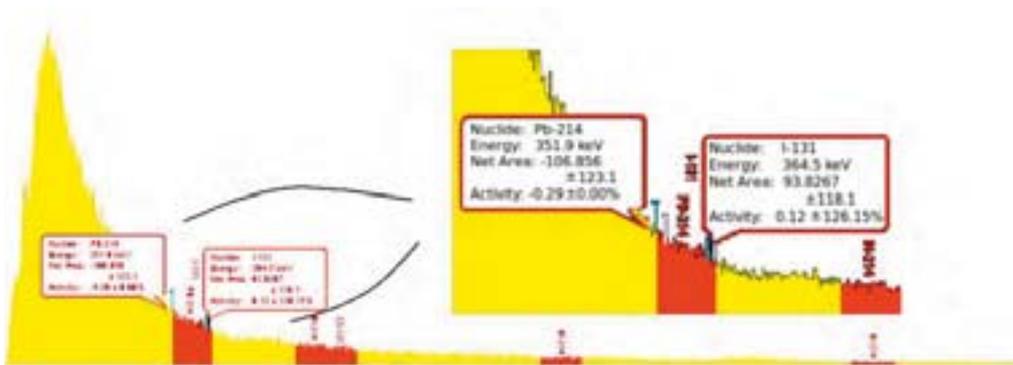


Figura 10.-Zona del espectro de una muestra de agua donde aparecen las regiones marcadas del ^{131}I y ^{214}Pb .

Con la implementación del sistema espectrométrico gamma se puede establecer un control de la acumulación de lodos en el interior de la vasija dado que, a medida que aumenta la presencia de éstos, también aumenta el recuento gamma total (figura 11). De hecho, la limpieza del interior de la vasija se lleva a cabo de manera automática a través del accionamiento remoto de la electroválvula ubicada en el conducto del sumidero de la vasija, cuando se alcanza un determinado número de cuentas totales, habiendo sido estimado éste en aproximadamente 1550.

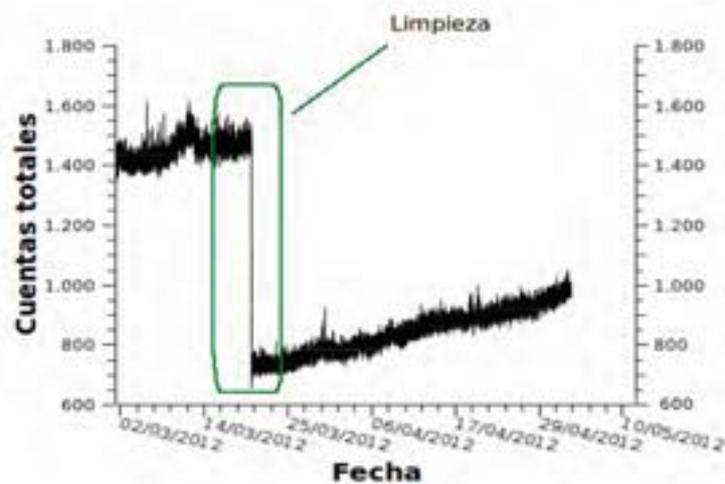


Figura 11.- Reducción del número de cuentas totales durante la limpieza de la vasija.

Por último, si pese a todas las medias aportadas al realizar el análisis de muestras de agua, este presenta algún tipo de duda sobre la posible existencia de radionucleidos artificiales o valores de actividad elevada en alguno de ellos, la estación dispone de un conjunto de elementos (eletroválvula y depósito) para la adquisición, indicada vía software, de una muestra de 50L de volumen y que, posteriormente, puede ser analizada en un laboratorio mediante técnicas radioquímicas de mayor precisión. A fecha del presente trabajo no ha sido necesario activar este sistema, sino para verificar su funcionamiento.

4. Conclusiones.

Las modificaciones llevadas a cabo sobre la estación de monitorización radiológica de aguas modelo BAI 9125 de la compañía Berthold, ha significado un considerable aumento de sus capacidades analíticas y de control. Los avances obtenidos se resumen a continuación:

1- La incorporación de la espectrometría gamma en las estaciones de monitorización de aguas permiten establecer un control radiológico, en tiempo cuasi-real, más preciso y variado, puesto que permite identificar la presencia de un elevado número de radionucleidos y calcular sus correspondientes actividades. Por otro lado se ha eliminado las limitaciones que el sistema de detección BAI 9125 poseía, en cuanto al aumento irreal de los contajes asociados a los dos radionucleidos monitorizados, y que era necesario interpretar de forma indirecta.

2- El empleo de dispositivos como el caudalímetro, las electroválvulas y el depósito, constituyen un sistema de ayuda importante para el funcionamiento eficaz de la estación, permitiendo informar sobre comportamientos inadecuado de componentes mecánicos, que resultan indispensables en el funcionamiento rutinario de la estación, Además, ofrecen la posibilidad de la obtención de muestras, para poder realizar análisis radioquímicos más precisos y de llevar a cabo de forma remota tareas de mantenimiento de la estación.

3- Por último, la instalación de una estación meteorológica proporciona datos no radiológicos que pueden facilitar la correcta interpretación de la presencia de alteraciones en la concentración de radionucleidos naturales y artificiales medidos en las aguas monitorizadas.

5. Agradecimientos.

La realización de este trabajo ha sido posible, en primer lugar gracias a la financiación recibida del Consejo de Seguridad Nuclear y de la Junta de Extremadura, a través del Convenio de Colaboración para la “Operación, Gestión y Acceso a los datos de las Estaciones Automáticas de Vigilancia Radiológica Ambiental”, y en segundo lugar, a la financiación que el grupo de investigación LARUEX (FQM001) ha recibido de la Junta de Extremadura dentro de su IV Plan Regional de I+D+i, DOE nº 250 de 30.12.2010

6. Referencias.

- [1] Red de Estaciones Automáticas comunicadas con el CSN (Consejo de Seguridad Nuclear) en tiempo real junto y su enlace a las redes autonómicas (Cataluña, Extremadura, Valencia y País Vasco): http://www.csn.es/index.php?option=com_maps&view=mappoints&Itemid=32&lang=es
- [2] Manual de la estación de monitorización de aguas modelo BAI 9125 de la compañía Berthold(1992)
- [3] OSPREY™: Universal Digital MCA Tube Base for Scintillation Spectrometry: <http://www.canberra.com/products/438298.asp>
- [4] Genie™ 2000 Applications Software: <http://www.canberra.com/products/831.asp>.
- [5] Jose Manuel Caballero Andrada, Propuestas de mejoras de los actuales sistemas de monitorización del aire en redes de alerta radiológica automáticas. VI Jornadas sobre calidad en el control de la radiactividad ambiental. 2010.
- [6] M.C.F. Moreira, C.C. Conti, R. Schurri, A new NaI(Tl) four-detector layout for field contamination assessment using artificial neural networks and the Monte Carlo method for system. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. Vol.621, Issues 1-3, 1-21 Septiembre 2010, pág 302-309.
- [7] Luisa Ballesteros Pascual, Experiencia de implantación desde el punto de vista de la Universidad. V Jornadas sobre calidad en el control de la Radiactividad ambiental. Jaca. 2008

Técnicas de detección alternativas a la detección radiométrica para la determinación de radionúclidos de larga vida media

Jessica Avivar¹, Laura Ferrer¹, Montserrat Casas² y Víctor Cerdà^{3*}

*¹Laboratorio de Radiactividad Ambiental (LaboRA), ²Departamento de Física y IFISC-CSIC, ³Departamento de Química, Universidad de las Islas Baleares
Cra. Valldemossa km 7.5, 07122 Palma, España*

Resumen

Los radionúclidos de larga vida media requieren tiempos de conteo muy largos mediante detectores radiométricos (del orden de horas a días) para obtener una medida estadísticamente significativa, sobre todo cuando se analizan muestras ambientales. Sin embargo, existen alternativas más rápidas y fáciles de automatizar, tales como la espectrometría de masas. En particular, la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) permite el análisis isotópico de radionúclidos de larga vida media, siendo capaz de determinar en cuestión de segundos de forma simultánea varios radionúclidos. A su vez, teniendo en cuenta las nuevas tendencias en legislación, la implementación de la detección espectrofotométrica constituye una alternativa de bajo coste que permite desarrollar métodos de cribado (screening), es decir sistemas rápidos, económicos y totalmente automatizados, fácilmente adaptables a medidas de campo. Posibilitando el análisis rápido de un gran número de muestras, realizándose el análisis isotópico, más largo y costoso, sólo en aquellas muestras que lo requieran. En todo caso, la separación radioquímica y la preconcentración son procesos necesarios, independientemente del detector utilizado, debido a las bajas concentraciones de radionúclidos en muestras ambientales y a la existencia de interferencias irresolubles.

En este artículo se realiza una comparación crítica de diferentes métodos basados en técnicas de detección radiométrica, espectrofotométrica y espectrometría másica para la determinación de torio y uranio en muestras ambientales utilizando materiales de extracción en fase sólida. Se discuten en detalle las ventajas y limitaciones de cada técnica de detección, así como la posibilidad y las ventajas de la automatización de los métodos radioquímicos mediante técnicas de análisis en flujo. Por último, se presenta un sistema inteligente capaz de trabajar de manera autónoma, sin intervención del analista, para la determinación de uranio y torio en un amplio rango de concentraciones. Este sistema toma sus propias decisiones gracias a la implementación de mecanismos de retroalimentación en el software que controla el equipo.

Palabras clave: detección espectrofotométrica, ICP-MS, radionúclidos de larga vida media.

1. Introducción

En las últimas décadas, como consecuencia de los diferentes usos de la radioactividad, se ha ido produciendo un aumento en las concentraciones de diferentes radionúclidos, tanto artificiales como naturales, que se encuentran hoy en el medio ambiente. Esto, junto a algunos accidentes de amplia repercusión en la opinión pública (Chernóbil, Fukushima), ha llevado a establecer o incrementar los programas de vigilancia de radioactividad ambiental. De hecho, las nuevas tendencias en legislación y en investigación están dirigidas hacia el desarrollo de métodos exactos, precisos, robustos y rápidos con bajos límites de detección para determinar radionúclidos en muestras ambientales.

El uranio y el torio son radionúclidos naturales miembros de la serie de los actínidos. Los actínidos son considerados los radionúclidos más tóxicos en el ambiente, ya que la mayoría son emisores alfa con largas vidas medias. Además, la radioactividad iniciada por el decaimiento sucesivo de ^{232}Th , ^{235}U y ^{238}U es responsable de una parte significativa de las dosis de radiación proveniente de la radioactividad natural recibida por los seres humanos [1]. Con la excepción de exposición a la radiación por fines médicos, la radioactividad natural es responsable de la mayoría de la dosis recibida por los seres humanos.

Actualmente, los valores límite utilizados como herramientas de cribado para emisores alfa y beta, a través de los índices de actividad alfa total y beta total, son $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$ y 1 Bq L^{-1} respectivamente, estipulados en la Directiva Europea del Consejo (98/83/EC) [2] usados para estimar la dosis indicativa total ($0,10 \text{ mSv/año}$) y en el Real Decreto 140/2003 [3] relativos a la calidad del agua de consumo humano. La legislación también estipula que si los valores límite para alfa o beta total se superan, es necesario el análisis de radionúclidos específicos. Existe una nueva propuesta de directiva del consejo en la que se establecen los requisitos para la protección de la salud del público en general con respecto a las sustancias radiactivas en el agua destinada para el consumo humano [4], la cual sustituirá a las disposiciones de la Directiva 98/83/CE en relación con sustancias radiactivas. Esta nueva propuesta sugiere el uso de metodologías de cribado para la determinación de ciertos radionúclidos y la determinación de radionúclidos individualmente, en substitución a la actividad alfa y beta total. Así mismo, si alguna actividad excede el 20% de su valor de referencia, será requerido el análisis de radionúclidos adicionales. Además la Organización Mundial de la Salud (OMS) establece $15 \mu\text{g L}^{-1}$ de uranio [5] como valor límite de referencia en aguas de consumo. Por todo lo expuesto, queda de manifiesto la necesidad de desarrollar métodos analíticos precisos, exactos, fiables, rápidos y con bajos límites de detección para determinar la concentración de radionúclidos en muestras ambientales, que en el caso de los radionúclidos de larga

vida media pueden basarse en detectores de espectrometría y espectrofotométricos para alcanzar las características citadas anteriormente.

Los radionúclidos se encuentran en el medio ambiente en bajas concentraciones, que junto a la presencia de posibles interferentes en la matriz de la muestra dificultan la determinación directa del analito en cuestión. La separación y preconcentración de los radionúclidos es un paso común e inevitable cuando se determinan emisores alfa o beta en muestras ambientales. Estas separaciones radioquímicas se llevan a cabo utilizando una variedad de métodos clásicos y cromatográficos, incluyendo precipitación, coprecipitación, extracción líquido-líquido, intercambio iónico y extracción cromatográfica. De manera general, después de estas separaciones radioquímicas se utilizan detectores radiométricos, tanto sean contadores proporcionales de bajo fondo, espectrómetros alfa como contadores de centelleo líquido. Una de las técnicas de separación más utilizadas es la extracción con materiales cromatográficos [6,7]. La incorporación de columnas cromatográficas muy selectivas a sistemas de análisis en flujo permite la automatización de muchos métodos analíticos. El pretratamiento de la muestra supone el 60-80% del tiempo de análisis total y usualmente es el mayor contribuyente a la incertidumbre analítica. Con el objetivo de lograr métodos con una elevada frecuencia de análisis para dar respuesta a un gran número de muestras en un corto lapso de tiempo, la automatización del pretratamiento de la muestra es de gran valor. Además se logra minimizar costes, tiempo y riesgos por exposición para el analista.

En el caso de los métodos con detección radiométrica, el largo tiempo de contaje dificulta la completa automatización del método. Sin embargo los pasos susceptibles de ser automatizados son los más tediosos y los que consumen y generan mayor cantidad de reactivos y residuos, respectivamente [8]. Por el contrario, la utilización de detectores de espectrometría de masas o espectrofotométricos acoplados en línea, permite la automatización total de los métodos para la determinación de radionúclidos de vida media larga.

Desde los inicios de la automatización de métodos analíticos, las técnicas de análisis en flujo han demostrado un gran potencial. Éstas surgieron en la década de los 50, con el análisis en Flujo Segmentado (Segmented Flow Analysis - SFA [9]). Un tratamiento exhaustivo de las técnicas de análisis en flujo puede hallarse en los libros especializados [10,11] y en un gran número de artículos [12-16] que tratan aspectos sobre sus fundamentos, características y aplicaciones.

En este artículo se presentan dos métodos analíticos para la determinación total e isotópica de torio y uranio. Los métodos desarrollados han sido aplicados a muestras ambientales con bajas concentraciones de los analitos de interés. Estas metodologías han sido automatizadas mediante el uso de técnicas de análisis en flujo multiconmutadas, MSFIA [17] y LOV [18], que proporcionan un importante ahorro de reactivos, con la consecuente reducción de coste por análisis y de generación de

residuos permitiendo una mayor frecuencia de análisis, y una mínima manipulación de las muestras. La espectrofotometría de largo paso óptico y el ICP-MS fueron las técnicas de detección utilizadas en los métodos desarrollados como alternativas a detectores radiométricos con el fin de obtener métodos para torio y uranio totalmente automáticos, económicos y rápidos.

2. Método espectrofotométrico de cribado para torio y uranio

La detección espectrofotométrica se puede utilizar como alternativa a contadores radiométricos o ICP-MS, para desarrollar métodos de cribado, es decir para la determinación total del elemento, que resultan totalmente automáticos, portátiles y económicos. Igual que con los sistemas de detección más habituales para radioisótopos, es necesario aislar y preconcentrar el analito, tanto para alcanzar los límites de detección requeridos como para evitar interferencias irresolubles. A modo de ejemplo, se presenta un sistema inteligente totalmente automatizado para la determinación total de torio y uranio en muestras ambientales [19], capaz de trabajar de una manera autónoma al incorporar un sistema de realimentación que le permite tomar decisiones en el momento del análisis. La columna de extracción se encuentra integrada en el LOV, lo cual permite su renovación automática, después de su reutilización cuando se requiera. El sistema desarrollado puede verse en la Figura 1. Para aislar y preconcentrar el torio y el uranio se utilizó la resina de extracción cromatográfica UTEVA[®]. Esta resina ha sido ampliamente utilizada para aislar y preconcentrar actínidos con una gran variedad de sistemas de detección [20-25]. La extracción cromatográfica combina la alta selectividad de la extracción líquido-líquido con la rapidez de los métodos cromatográficos. El hecho de utilizar extracción en fase sólida, implica calibración másica y proporciona al sistema una gran versatilidad y un amplio rango de trabajo (0-2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ y 0-1200 $\mu\text{g L}^{-1}$, para uranio y torio, respectivamente) ya que los analitos pueden ser diluidos, preconcentrados o medidos directamente.

Para aumentar la sensibilidad del sistema de detección se acopló una celda de largo paso óptico con núcleo líquido (LWCC – Liquid Waveguide Capillary Cell) de 100 cm de longitud. Las celdas de largo paso óptico además de ser muy versátiles, aumentan la sensibilidad y mejoran los límites de detección de los instrumentos ópticos, detectando al máximo la señal óptica y minimizando al mismo tiempo el ruido de fondo [26,27]. Se basan en que la luz introducida en el capilar es totalmente reflejada a través del capilar hacia el detector, esto es debido a que el índice de refracción del tubo capilar (n_1) es menor que el índice de refracción del núcleo líquido (el líquido contenido en ellas, en este caso disoluciones acuosas) (n_2) (Figura 2). Se conectan a la fuente de luz y al espectrofotómetro mediante fibras ópticas. El arsenazo-III se seleccionó como reactivo colorimétrico ya que reacciona de manera muy sensible con el uranio y el torio y puede ser muy selectivo en función del pH del medio.

El sistema inteligente funciona de modo que se obtiene primero un pico de torio si este se encuentra por encima de 0,95 unidades de absorbancia o por debajo del límite de cuantificación, el sistema readaptará el volumen de muestra a cargar en el sistema de extracción hasta obtener un pico cuantificable, en el primer caso se seguirá el procedimiento de dilución, es decir cargar menos volumen de muestra, y en el segundo se aumentará el volumen de muestra a cargar. Una vez determinado el torio, se determina el uranio siguiendo la misma metodología.

Cabe resaltar los bajos límites de detección obtenidos, 5,9 and 60 ng L⁻¹, para torio y uranio, respectivamente, los cuales son menores que los obtenidos mediante métodos radiométricos [28] y similares a los obtenidos por otros sistemas que utilizan ICP-MS como detector [29-31], el amplio rango de trabajo y la alta reproducibilidad como puede verse en la Tabla 1, siendo el sistema propuesto mucho más sencillo y económico. Así con el método propuesto sería posible medir los valores límites indicados como valor de referencia para la calidad del agua potable por las agencias de varios países. El método fue validado mediante el análisis de diferentes matrices de agua (agua de río, agua embotellada, agua del grifo, agua de pozo y agua de mar) y el análisis de material de referencia certificado (sedimento de río, BCR-320R). Por un lado, se aplicó el procedimiento de adición estándar a las diferentes matrices de agua. Por otro lado, la muestra de referencia fue analizada por el método propuesto y se comparó con el valor certificado, sin encontrarse diferencias significativas en el test-t de comparación de medias con un nivel de confianza del 95%.

Por todo esto, este sistema se propone como una herramienta económica y robusta de

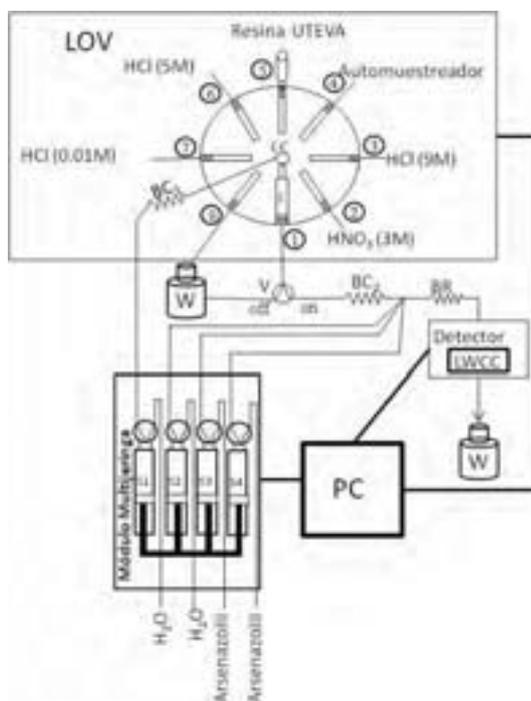


Figura 1. Sistema inteligente LOV-MSFIA para la determinación total de torio y uranio en muestras ambientales. BC: Bucle de carga, BR: bucle de reacción, V: válvula solenoide externa, W: desechos.

cribado (*screening*) para la determinación total de torio y uranio en muestras ambientales. Cabe mencionar que el mismo sistema de pretratamiento de la muestra podría acoplarse a un ICP-MS y/o las fracciones del eluido se podrían recoger y medirse en detectores radiométricos off-line, para obtener el análisis isotópico de los citados elementos.

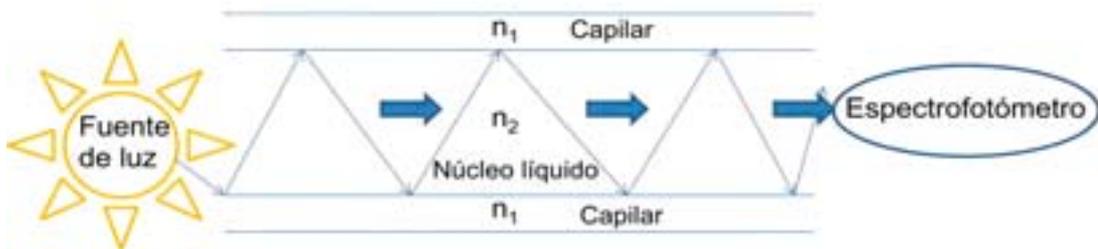


Figura 2. Representación del funcionamiento de una celda de largo paso óptico.

Sistemas de detección	Sistema de flujo	Rango de trabajo lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)		LDD (ng L^{-1})		RSD (%)		Ref.
		U	Th	U	Th	U	Th	
ICP-MS	FIA	-	-	48	120	-	-	[29]
	FIA	0-10	0-10	15	6	4,3	5,8	[30]
	Manual	-	-	6,3	4,5	2,3	4,5	[31]
ICP-OES	FIA	1-200	1-500	690	840	3,2	3,8	[32]
Radiométrico	Manual	-	-	410	0,005	-	-	[28]
Espectrofotométrico	LOV-MSFIA	0-2000	0-1200	5,9	60	1,7	1,7	[19]

Tabla 1. Tabla comparativa de diferentes sistemas para Th y U en muestras ambientales.

3. Sistema LOV-MSFIA-ICP-MS para el análisis isotópico de torio y uranio.

La espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) se ha convertido en una herramienta cada vez más importante para el análisis isotópico de radionúclidos de larga vida media. En los últimos años, ha sido cada vez más utilizada para la determinación de radionúclidos en muestras ambientales, biológicas y residuales [33,34]. En contraste con las técnicas convencionales de espectrometría de masas inorgánicas sólidas, ICP-MS permite una introducción sencilla de la muestra en una fuente de iones que trabaja a presión atmosférica y un procedimiento

de cuantificación fácil utilizando soluciones acuosas estándar. Las principales ventajas del ICP-MS son la rapidez y la sensibilidad, siendo capaz de determinar todos los actínidos a bajas concentraciones en un minuto. Además, el espectrómetro de masas evita tener que separar los elementos unos de otros, como pasa en la espectrofotometría. También cabe mencionar que hay menos problemas de interferencias que en la espectrometría alfa, por lo que el número de etapas de pretratamiento de la muestra y el tiempo de análisis se reduce en gran medida. Sin embargo, la preparación de la muestra antes del análisis es necesaria, ya que altos niveles de matriz pueden producir interferencias en el plasma dando como resultado la supresión de la ionización del analito, o el bloqueo del nebulizador o la antorcha debido a la deposición de sólidos disueltos procedentes de la solución.

En este apartado se presenta un sistema multiparamétrico para el análisis simultáneo e isotópico de torio y uranio en muestras ambientales [35]. En este trabajo no solo se logra un alto grado de automatización gracias a la combinación del MSFIA y LOV y su acoplamiento con el detector, sino también el análisis isotópico de ambos radionúclidos, gracias al uso del ICP-MS. Por lo que este método se propone como alternativa a métodos radiométricos para la determinación de torio y uranio a niveles de traza. Es posible el análisis isotópico en un tiempo menor, evitando los largos tiempos de contaje requeridos para obtener una medida estadísticamente significativa al analizar muestras ambientales por espectrometría alfa. En este trabajo, ^{232}Th y ^{238}U fueron seleccionados para desarrollar el método porque ^{232}Th es el único isótopo primordial de torio, y ^{238}U representa el 99,27% del uranio natural. El ^{209}Bi ($1,5 \mu\text{g L}^{-1}$) se utilizó como patrón interno para compensar la deriva del instrumento entre inyecciones. Para extraer y preconcentrar los analitos de interés se utilizó la resina

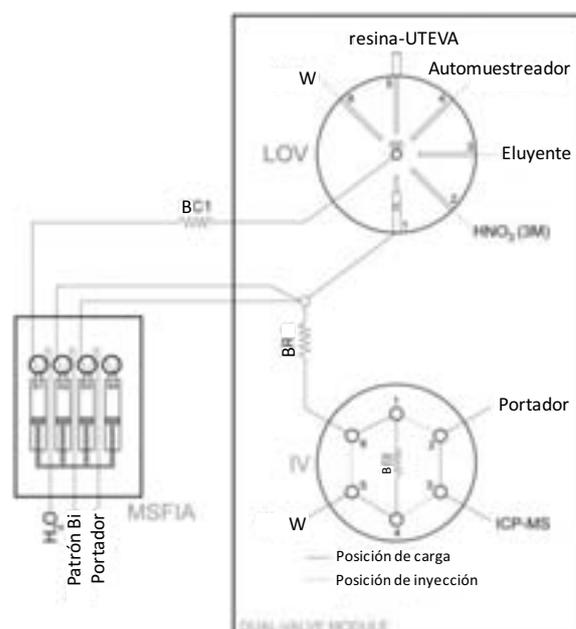


Figura 3. Sistema LOV-MSFIA-ICP-MS para el análisis isotópico de torio y uranio en muestras ambientales. BC: bucle de carga, BR: bucle de reacción, W: desechos, IV: Válvula de inyección.

UTEVA[®]. En este sistema el Th y el U son eluidos simultáneamente, ya que el detector es selectivo y capaz de realizar análisis isotópico.

Cabe resaltar los bajos límites de detección obtenidos, 0,4 y 2,8 ng L⁻¹, para uranio y torio, respectivamente, la alta reproducibilidad (1,7% RSD) y la alta frecuencia de inyección (hasta 9 h⁻¹, en función del volumen de muestra) teniendo en cuenta que un método radiométrico clásico necesita de horas a días de medición. En la Tabla 2, puede verse que el método desarrollado es superior a otros métodos ya existentes que utilizan ICP-MS como detector [29-31,36], tanto en reproducibilidad, límites de detección y rangos de trabajo lineal. Todo esto se logra gracias a la automatización del método con técnicas de flujo multiconmutadas de alta robustez y al uso de la resina selectiva UTEVA[®].

El método fue aplicado a diferentes matrices de agua (agua de río, agua embotellada, agua del grifo, agua de pozo y agua de mar), y una muestra de fosfoyeso, procedente de las balsas de emplazamiento de desechos de una empresa productora de fertilizantes (Huelva) y validado con un material de referencia certificado (sedimento de río, BCR-320R). Por un lado, se aplicó el procedimiento de adición estándar a las diferentes matrices de agua. Por otro lado, la muestra de fosfoyeso se analizó por espectrometría alfa y con el método propuesto y no se encontraron diferencias significativas entre ambos resultados en el test-t de comparación de medias con un nivel de confianza del 95%. La muestra certificada fue analizada por el método propuesto y se comparó con el valor certificado, sin encontrarse diferencias significativas con el test-t de comparación de medias con un nivel de confianza del 95%.

Para radionúclidos de corta vida media, se recomiendan detectores radiométricos, ya que cuanto menor es la vida media, mayor es la actividad específica y por tanto los detectores radiométricos son más sensibles que el ICP-MS para este tipo de radionúclidos [33]. También cabe mencionar que si bien al utilizar ICP-MS se logra el análisis isotópico de torio y uranio, es un equipo que requiere mucho más mantenimiento y de mucho mayor coste, que el sistema espectrofotométrico propuesto en el apartado anterior.

Tabla 2. Tabla comparativa de diferentes sistemas para el análisis isotópico de Th y U.

Sistema de detección	Sistema de flujo	Rango de trabajo manual (µg L ⁻¹)		LDD (ng L ⁻¹)		RSD (%)		Ref.
		U	Th	U	Th	U	Th	
ICP-MS	FIA	0,001-0,1	-	0,3	-	3	-	[36]
	FIA	-	-	48	120	-	-	[29]
	FIA	0-10	0-10	15	6	4,3	5,8	[30]
	Manual	-	-	6,3	4,5	2,3	4,5	[31]
	LOV-MSFIA	0-200	0-200	0,4	2,8	1,7	1,7	[35]

4. Conclusiones

La detección espectrofotométrica y la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) han demostrado ser excelentes alternativas a la detección radiométrica, presentando límites de detección similares e incluso más bajos para radionúclidos de larga vida media. Al mismo tiempo proporcionan una mayor frecuencia de análisis y permiten el desarrollo de sistemas totalmente automatizados para la determinación de torio y uranio.

La implementación de celdas de largo paso óptico basadas en fibras ópticas con núcleo líquido a la espectrofotometría y su combinación con las técnicas de análisis en flujo mejoraron los límites de detección del sistema desarrollado, proporcionando al mismo tiempo equipos portátiles de bajo coste para la determinación de torio y uranio. Por lo que siguiendo las nuevas tendencias en legislación con respecto a sustancias radioactivas, se proponen como metodologías de cribado para los anteriormente citados radionúclidos.

Los resultados han demostrado que el ICP-MS es una herramienta extraordinaria para determinar radionúclidos de larga vida media, tales como torio y uranio, ofreciendo bajos límites de detección y tiempos de análisis. Además, ICP-MS es una técnica de gran utilidad para la determinación simultánea de la concentración de torio y uranio, así como de su composición isotópica.

Finalmente, cabe destacar que todos los métodos propuestos en este artículo han sido aplicados con éxito a diferentes matrices ambientales, obteniendo buenas recuperaciones. Además todas las metodologías propuestas han sido validadas con materiales de referencia certificados.

Referencias

- [1] D. A. Atwood. Radionuclides in the Environment. Wiley & sons. Chichester. 2010.
- [2] European directive 98/83/EC. Related with drinking water quality intended for human consumption. European Directive, Brussels, Belgium, 1998, Vol. L330, p. 32.
- [3] Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consume humano. BOE núm. 45. 7228-7245.
- [4] Proposal for a Council Directive laying down the requirements for the protection of the health of the general public with regard to radioactive substances in water intended for human consumption. Interinstitutional File: 2011/0170 (NLE).
- [5] Guidelines for drinking-water quality. Vol. 1, 3rd ed., Geneva, World Health Organization, WHO, 2004.
- [6] E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, A. M. Essling, D. Graczyk. Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography. Anal. Chim. Acta 1992; 266: 25-37.

-
- [7] E. P. Horwitz, R. Chiarizia, M. L. Dietz, H. Diamond, D. M. Nelson. Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta* 1993; 281: 361-372.
- [8] Y. Fajardo, J. Avivar, L. Ferrer, E. Gómez, M. Casas, V. Cerdà. Automation of radiochemical analysis by applying flow techniques to environmental samples. *Trends Anal. Chem.* 2010; 29: 1399-1408.
- [9] L. Skeggs. Automatic method for colorimetric analysis. *Amer. J. Clin. Path.* 1957; 28: 311-322.
- [10] M. Trojanowicz. *Advances in flow analysis*. Wiley-VHC. Weinheim. 2008.
- [11] V. Cerdà, A. Cerdà. *An introduction to flow analysis*. Sciware S. L. Mallorca. 2009.
- [12] M. A. Segundo, L. M. Magalhaes. Multisyringe flow injection analysis: state-of-the-art and perspectives. *Anal. Sci.* 2006; 22: 3-8.
- [13] C. E. Lenehan, N. W. Barnett, S. W. Lewis. Sequential injection analysis. *Analyst* 2002; 127: 997-1020.
- [14] V. Cerdà, C. Pons. Multicommutated flow techniques for developing analytical methods. *Trends Anal. Chem.* 2006; 25: 236-242.
- [15] J. Ruzicka. Tutorial review. Discovering flow injection: journey from sample to a live cell and from solution to suspension. *Analyst* 1994; 119: 1925-1934.
- [16] V. Cerdà, A. Cerdà, A. Cladera, M. T. Oms, F. Mas, E. Gómez, F. Bauzá, M. Miró, R. Forteza, J.M. Estela. Monitoring of environmental parameters by sequential injection analysis. *Trends Anal. Chem.* 2001; 20: 407-418.
- [17] V. Cerdà, J. M. Estela, R. Forteza, A. Cladera, E. Becerra, P. Altimira, P. Sitjar. Flow techniques in water analysis. *Talanta* 1999; 50: 695-705.
- [18] J. Ruzicka. Lab-on-valve: universal microflow analyzer based on sequential and bead injection. *Analyst* 2000; 125: 1053-1060.
- [19] J. Avivar, L. Ferrer, M. Casas, V. Cerdà. Smart thorium and uranium determination exploiting renewable solid-phase extraction applied to environmental samples in a wide concentration range. *Anal. Bioanal. Chem.* 2011; 400: 3585-3594.
- [20] I. W. Croudace, P. E. Warwick, R. C. Greenwood. A novel approach for the rapid decomposition of Actinide™ resin and its application to measurement of uranium and plutonium in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 2006; 577: 111-118.
- [21] I. W. Croudace, P. E. Warwick, R. Taylor, S. Dee. Rapid procedure for plutonium and uranium determination in soils using a borate fusion followed by ion-exchange and extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta* 1998; 371: 217-225.
- [22] H. Rameback, U. Nygren, P. Lagerkvist, A. Verbruggen, R. Wellum, G. Skarnemark. Basic characterization of ²³³U: Determination of age and ²³²U content using sector field ICP-MS, gamma spectrometry and alpha spectrometry. *Nucl. Instr. Meth. A* 2008; 266: 807-812.
- [23] A. Fujiwara, Y. Kameo, A. Hoshi, T. Haraga, M. Nakashima. Application of extraction chromatography to the separation of thorium and uranium dissolved in a solution of high salt concentration. *J. Chromatogr. A* 2007; 1140: 163-167.

-
- [24] E. Manickam, S. Sdraulig, R. A. Tinker. Method design and validation for the determination of uranium levels in human urine using high-resolution alpha spectrometry. *J. Environ. Radioactiv.* 2008; 99: 491-501.
- [25] L. Benedik, M. Vasile, Y. Spasova, U. Watjen. Sequential determination of ^{210}Po and uranium radioisotopes in drinking water by alpha-particle spectrometry. *Appl. Radiat. Isotopes* 2009; 67: 770-775.
- [26] L. J. Gimbert, P. J. Worsfold. Environmental applications of liquid-waveguide-capillary cells coupled with spectroscopic detection. *Trend Anal. Chem.* 2007; 26: 914-930.
- [27] F. Maya, J.M. Estela, V. Cerdà. Multisyringe flow injection analysis hyphenated with liquid core waveguides for the development of cleaner spectroscopic analytical methods: improved determination of chloride in waters. *Anal. Bioanal. Chem.* 2009; 394: 1577-1583.
- [28] J. J. Wang, I. J. Chen, J. H. Chiu. Sequential isotopic determination of plutonium, thorium, americium, strontium and uranium in environmental and bioassay samples. *Appl. Radiat. Isot.* 2004; 61: 299-305.
- [29] J. B. Truscott, L. Bromley, P. Jones, E. H. Evans, J. Turner, B. Fairman. Determination of natural uranium and thorium in environmental samples by ETV-ICP-MS after matrix removal by on-line solid phase extraction. *J. Anal. At. Spectrom.* 1999; 14: 627-631.
- [30] E. R. Unsworth, J. M. Cook, S. J. Hill. Determination of uranium and thorium in natural waters with a high matrix concentration using solid-phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 2001; 442: 141-146.
- [31] F. A. Aydin, M. Soylak. Solid phase extraction and preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) on Duolite XAD761 prior to their inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Talanta* 2007; 72: 187-192.
- [32] G. Daneshvar, A. Jabbari, Y. Yamini, D. J. Paki. Determination of uranium and thorium in natural waters by ICP-OES after on-line solid phase extraction and preconcentration in the presence of 2,3-dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-antracenedion. *J. Anal. Chem.* 2009; 64: 602-608.
- [33] X. Hou, P. Roos. 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.
- [34] D. Larivière, V. F. Taylor, R. D. Evans, R. J. Cornett. Radionuclide determination in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 2006; 61: 877-904.
- [35] J. Avivar, L. Ferrer, M. Casas, V. Cerdà. Fully automated lab-on-valve-multisyringe flow injection analysis-ICP-MS system: an effective tool for fast, sensitive and selective determination of thorium and uranium at environmental levels exploiting solid phase extraction. *J. Anal. At. Spectrom.* 2012; 27: 327-334.
- [36] J. H. Aldstadt, J. M. Kuo, L. L. Smith, M. D. Erickson. Determination of uranium by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 1996; 319: 135-143.

Separación de ^{90}Sr y ^{210}Pb en muestras de lodos mediante un sistema *lab on valve*

M. Mola ⁽¹⁾, J. Avivar ⁽²⁾, A. Nieto ⁽¹⁾, A. Peñalver ⁽¹⁾, C. Aguilar ⁽¹⁾, L. Ferrer ⁽²⁾, V. Cerdà ⁽²⁾, F. Borrull ^{(1)*}

*corresponding author: francesc.borrull@urv.cat

(1) *Unitat Radioquímica Ambiental i Sanitària (UR AIS). Consorci d'Aigües de Tarragona (CAT), Ctra Nacional 340, km 1094, 43895 L'Ampolla (España)*

(2) *Departament de Química, Universitat de les Illes Balears, Ctra. Valldemossa km 7.5, 07122 Palma (España)*

Hasta hace muy pocos años, en las plantas de tratamiento de aguas, solo se gestionaba la producción de agua potable, no prestando mucha atención a las características de los lodos que se producían, dado que se consideraban un subproducto del proceso. Actualmente, se ha demostrado que en estos procesos existe una gran capacidad de, además de eliminar materia orgánica, de acumular en los lodos otros elementos, como son los radionúclidos. Estos elementos en función de las características del agua tratada, pueden presentar actividades elevadas y por consiguiente se pueden incluir las plantas de tratamiento de agua en el grupo de empresas considerados NORM “*naturally occurring radioactive material*”.

Con el objetivo de evaluar la presencia de dos radionúclidos emisores beta, ^{90}Sr y ^{210}Pb en estos lodos, se ha realizado este estudio en el que se ha utilizado un sistema automatizado denominado “*automated multisyringe flow injection and lab-on-valve*” para su separación y su posterior medida con un detector de centelleo líquido. En el sistema de extracción automatizado, se utilizó una resina basada en un éter-corona que originalmente está diseñada para la extracción de estroncio (“Sr-resin”), permitiendo además la separación y extracción secuencial del ^{90}Sr y ^{210}Pb de forma automatizada. El método desarrollado se validó mediante una muestra de un ejercicio de intercomparación y posteriormente el método fue aplicado al análisis de muestras de lodos generados en la planta potabilizadora del Consorci d'Aigües de Tarragona en l'Ampolla.

Palabras clave: ^{90}Sr , ^{210}Pb , *MSFIA LOV, NORM samples, Sr-resin, LSC*

I. Introducción

En la cuenca del río Ebro, concretamente en el último tramo localizado entre Flix y su desembocadura, con una distancia de 120 km, según se muestra en la Figura

1, están situadas una serie de industrias que pueden generar la presencia de diversos elementos radiactivos en el medio. Concretamente, en la zona de Flix, se encuentra ubicada una planta de fosfato dicálcico considerada por muchos autores como industria NORM [1,2]. A partir de la roca fosfórica utilizada como materia prima en este tipo de industrias (un mineral que contiene ^{238}U y sus respectivos descendientes) y de las operaciones realizadas en este tipo de plantas, se obtienen subproductos del proceso que durante décadas se ha vertido al río. Actualmente se hallan depositadas unas 300.000 toneladas de material en el fondo del embalse de Flix en forma de lodos. Siguiendo el curso del río hacia su desembocadura se encuentra la central nuclear de Ascó. Debido a la presencia de estos dos tipos de industria y también a la propia geología del terreno, el agua del río Ebro, que se trata en la planta del Consorci d'Aigües de Tarragona (CAT) en l'Ampolla, puede contener diferentes niveles de radionúclidos naturales y/o artificiales.

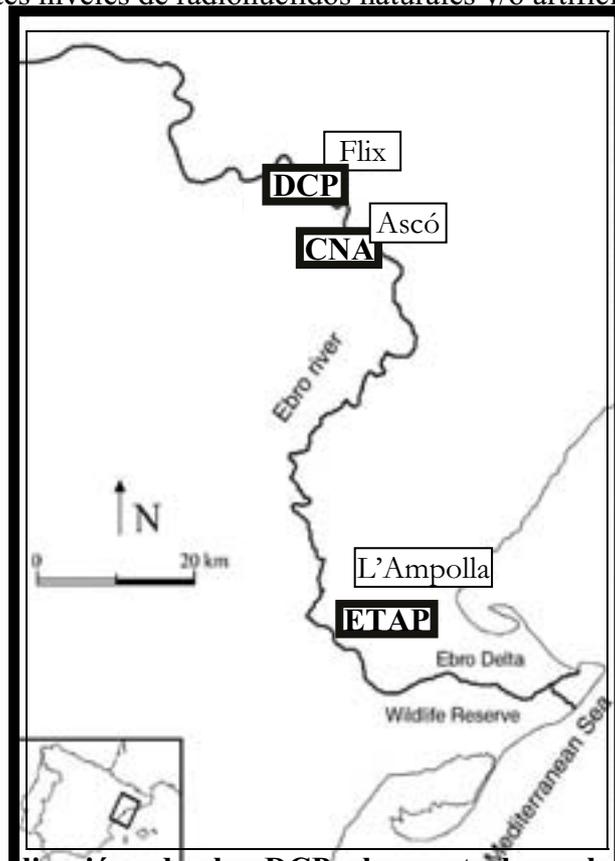


Figura 1. Localización de la DCP, la central nuclear y la planta potabilizadora de agua en el último tramo del río Ebro.

En estudios anteriores de nuestro grupo [3,6] centrados en la planta de tratamiento de agua de L'Ampolla, se analizaron lodos mediante espectrometría gamma, pudiéndose determinar la presencia de distintos radioisótopos naturales y artificiales. Los radionúclidos que presentan mayores actividades fueron algunos de los descendientes de la cadena del ^{238}U , como por ejemplo el ^{214}Pb y ^{214}Bi (con actividades próximas a $200 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$). Además de éstos, se cuantifican algunos radioisótopos artificiales, como por ejemplo el ^{60}Co y la $^{110\text{m}}\text{Ag}$ con actividades entre $10 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ y $15 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Su presencia de estos radionúclidos naturales y artificiales está relacionada con la geología y/o actividades industriales nombradas anteriormente (Figura 1). Para disponer de más información sobre el contenido radiactivo de estos lodos se consideró interesante plantear un estudio para determinar la actividad de algunos radionúclidos no incluidos en los estudios anteriores y así poder evaluar su impacto sobre el medioambiente en caso de que sus actividades fuesen elevadas y potencialmente peligrosas para el entorno. Concretamente, el presente trabajo se basa en la determinación de dos emisores beta, ^{90}Sr y ^{210}Pb , mediante un método automatizado de separación y su posterior medida mediante centelleo líquido. Aunque en la bibliografía existen diferentes métodos para separar estos dos isótopos, muchos de ellos son laboriosos y requieren de un alto grado de manipulación. Actualmente, una de las tendencias utilizadas en diferentes laboratorios es desarrollar métodos que involucren un elevado grado de automatización con el fin de reducir los errores que se pueden introducir durante la manipulación de las muestras [7,8].

El presente estudio se ha centrado en desarrollar un método automatizado de flujo para la extracción secuencial del ^{90}Sr y ^{210}Pb en muestras de lodos de la planta de tratamiento de agua.

II. Instrumentación

En este método se combina el uso de un sistema “*automated multisyringe flow injection*” (MSFIA) [9] con una “*lab-on-valve*” (LOV) [10] donde está ubicada la

resina de extracción específica para el estroncio (“Sr-resin”) [11]. Posteriormente, la detección de los radioisótopos, una vez separados, se realiza mediante la técnica de centelleo líquido (LSC).

Los sistemas de flujo son sistemas cerrados, que permiten controlar volúmenes y flujos de reactivos y muestras, con gran precisión. Como podemos ver en la Figura 2 el sistema utilizado se divide en cuatro partes: la MSFIA (compuesta por cuatro jeringas motorizadas para impulsar los líquidos del sistema); la LOV (compuesta por ocho puertos periféricos más el central, con una válvula de selección la cual se desplaza en cada momento al puerto periférico de interés). Para completar el circuito también necesitamos una válvula solenoide externa para separar las fracciones de interés con los isótopos a determinar y finalmente un conector de cuatro vías que nos permite el paso de flujo desde la MSFIA, sin necesidad de pasar por la columna integrada en el LOV, para recoger la muestra en el vial situado en el auto-muestreador. Todos los circuitos están conectados mediante tubos de teflón.

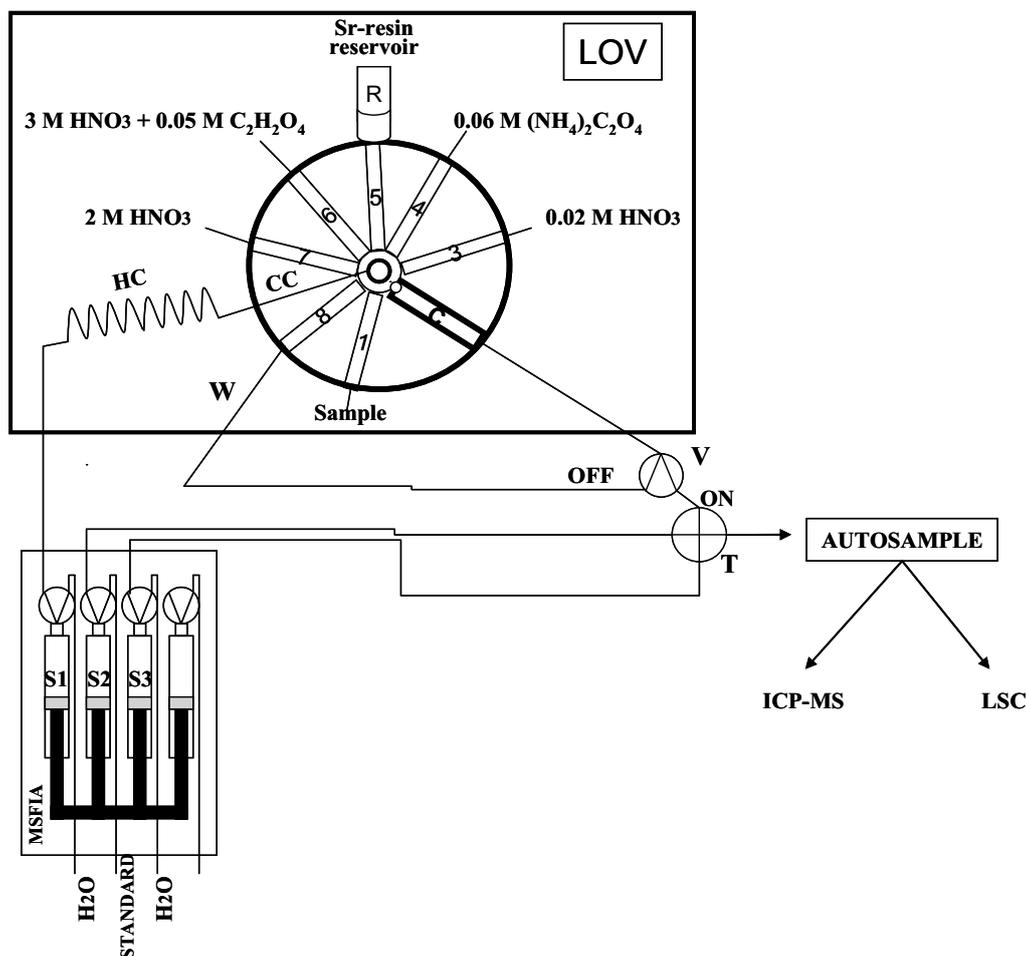


Figura 2. Sistema MSFIA-LOV para la separación del Sr y Pb. S: jeringa, HC: bucle de carga, V: válvula solenoide externa, T: conector de 4 vías, C: columna con resina, CC: conducto de entrada central.

III. Discusión de resultados

Una vez realizada la digestión de la muestra mediante un equipo de microondas y llevado el producto resultante a un volumen de 10 mL en medio ácido (ácido nítrico $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), se cargó la muestra en la columna y se procedió a la separación secuencial de los radionúclidos. Para obtener una separación secuencial óptima entre el plomo y el estroncio se optimizaron los volúmenes y molaridades de los reactivos utilizados para la separación/elución. Las condiciones óptimas para la elución del estroncio fueron las siguientes: 2.2 mL de ácido nítrico a una concentración $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En el caso del plomo, la elución se llevó a cabo con

4.5 mL de oxalato de amonio a una concentración de $0.06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Para evaluar la reproducibilidad del método se usó un patrón estándar (^{88}Sr and ^{209}Pb), durante 15 días distintos las eluciones fueron medidas con ICP-MS, obteniendo unas desviaciones estándares relativas inferiores a 4,8% y unas recuperaciones mayores del 90% en los dos casos.

Para la optimización de la medida de las actividades de ^{90}Sr y ^{210}Pb con el detector de centello líquido, en primer lugar se estudiaron las proporciones de muestra/líquido de centelleo para obtener un volumen final de 20 mL. El objetivo principal fue seleccionar la proporción que proporcionara la máxima eficiencia de medida y delimitar el canal de energía específico para cada radionúclido. En la figura 3 pueden verse los espectros obtenidos. En el caso del ^{90}Sr se esperaron dos semanas (establecimiento del equilibrio secular con el ^{90}Y) antes de realizar las medidas.

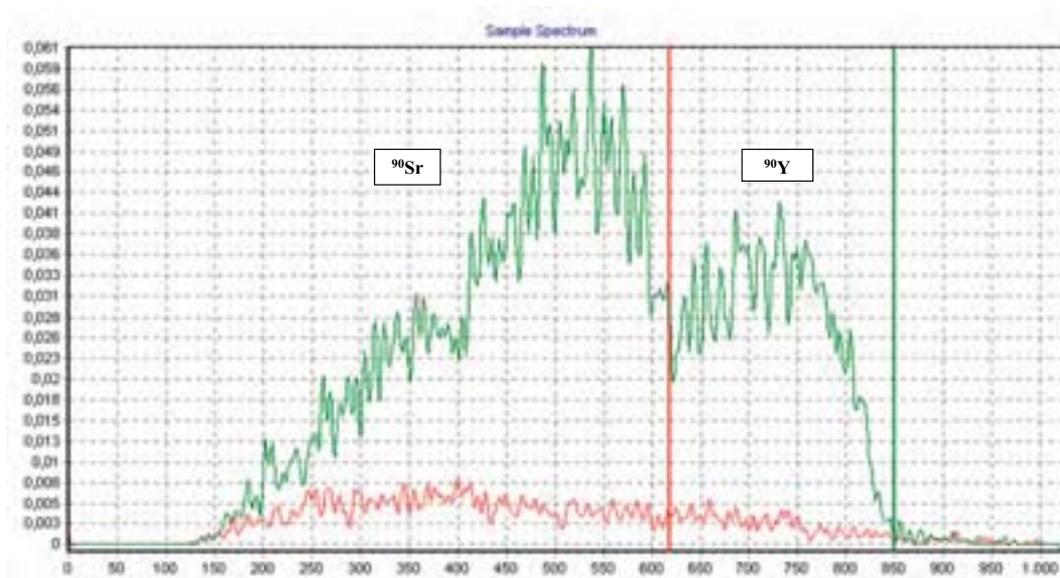


Figura 3a.

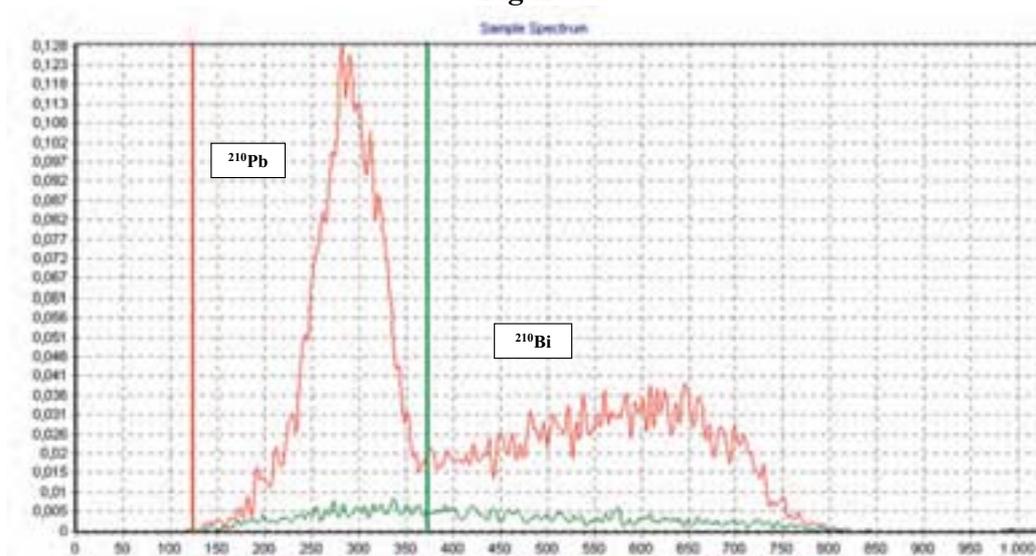


Figura 3b.

Figura 3. Eficiencia máxima de señal (cpm) en actividades, en los espectros de los estándares de ^{90}Y (^{90}Sr) (Figura 3a); y de ^{210}Pb (Figura 3b) y sus respectivos blancos preparados con las mismas proporciones de agua mili-Q y líquido de centelleo.

El método desarrollado ha sido validado con una muestra procedente de un ejercicio de intercomparación del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN, 2005), compuesta por cenizas vegetales. Posteriormente, este método ha sido aplicado a distintas muestras de lodos procedentes de una planta de tratamiento de agua potable de L'Ampolla. Estas muestras fueron tomadas durante el año 2011.

Como se puede observar en la Tabla 1, los resultados obtenidos para ^{90}Sr y ^{210}Pb al analizar la muestra de intercomparación fueron adecuados, ya que los valores de *Z-score* oscilaron entre 0.7 y 1, respectivamente.

Tabla 1. Resultados obtenidos en el análisis de la muestra del ejercicio de intercomparación del CSN 2005

Radionúclido	n*	Z-score	Veracidad (%)	Precisión (%)
^{90}Sr	7	1	16	18
^{210}Pb	7	0.7	14	20

*Número de repeticiones

Una vez desarrollado y validado el método se aplicó al análisis de una serie de muestras de lodos de la planta de tratamiento de agua potable. Los resultados se recopilan en la Tabla 2. Las actividades de ^{90}Sr oscilan entre 34 y 76 $\text{Bq}\cdot\text{Kg}^{-1}$ en las diferentes muestras (procedentes de cuatro meses diferentes del 2011). Los límites de detección (MDA) obtenidos fueron muy similares, entre 14 y 15 $\text{Bq}\cdot\text{Kg}^{-1}$. La reproducibilidad calculada a partir de la repetición del análisis de la misma muestra durante cuatro días distintos osciló entre un 1% y 14% de desviación estándar relativa. En el caso del ^{210}Pb las actividades oscilaron entre 38 y 63 $\text{Bq}\cdot\text{Kg}^{-1}$. De acuerdo con la información específica de los programas de vigilancia radiológica ambiental 2009 (CSN) [12] la concentración media de actividades de ^{90}Sr en aguas del río Ebro se encuentra a $0.006 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$. Por otra parte, según un estudio realizado por Jiménez et al. [13] localizado en una planta urbana de tratamiento de aguas residuales en la ciudad de Valladolid, las concentraciones de ^{210}Pb halladas fueron valores entre los 25 y 69 $\text{Bq}\cdot\text{Kg}^{-1}$ debido a la geología de la zona, resultando valores similares a los del estudio actual.

Tabla 2. Resultados obtenidos en diferentes muestras de lodos analizados. Las incertidumbres son expresadas con K=1, n=4.

		Muestras de lodos			
Radionúclido		Marzo	Junio	Septiembre	Diciembre
⁹⁰ Sr	A ± u* (Bq/Kg)	46 ± 7	63 ± 6	76 ± 7	34 ± 5
	MDA** (Bq/Kg)	14	15	14	15
	RSD*** (%) (n=4)	11	7	1	14
²¹⁰ Pb	A ± u* (Bq/Kg)	63 ± 6	55 ± 5	38 ± 6	54 ± 5
	MDA** (Bq/Kg)	12	12	13	12
	RSD*** (%) (n=4)	4	8	12	15

*Incertidumbre

**Actividad Mínima Detectable

***Reproducibilidad n=4

IV. Conclusiones

Como conclusión del estudio realizado se puede indicar que el sistema de flujo propuesto para la extracción secuencial y automatizada de ⁹⁰Sr y ²¹⁰Pb utilizando la “Sr-resin” y la posterior medida con un detector de centelleo líquido permite la determinación de estos dos radionúclidos en muestras de lodos/sedimentos con resultados satisfactorios ya que el método fue validado con una muestra de intercomparación. La presencia de ⁹⁰Sr en los lodos puede ser debida a la presencia de la central nuclear en el curso del río, y la de ²¹⁰Pb no puede asignarse a una actividad antropogénica dado que los valores de actividad obtenidos son similares a otros entornos no industrializados.

V. Referencias

[1] Casacuberta, N., Lehitani, M., Mantero, J., Masqué, P., Garcia-Orellana, J., Garcia-Tenorio, R., 2012. *Determination of U and Th α-emitters in NORM samples through extraction chromatography by using new and recycled UTEVA resins*. Appl. Radiat. Isot. 70, 568.

- [2] M. Mola, M. Palomo, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull, *Distribution of naturally occurring radioactive materials in sediments from the Ebro River reservoir in Flix (Southern Catalonia, Spain)*, J. Hazard. Mater. , 198 (2011) 57.
- [3] M. Palomo, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull, *Presence of naturally occurring radioactive materials in sludge samples from several spanish water treatment plants*, J. Hazard. Mater., 181 (2010) 716.
- [4] T. Gäfvert, C. Ellmark, E. Holm, *Removal of radionuclides at a waterworks*, J. Environ. Radioact., 63 (2002) 105.
- [5] R. Kleinschmidt, R. Akber, *Naturally occurring radionuclides in materials derived from urban water treatment plants in southeast Queensland, Australia*, J. Environ. Radioact., 99 (2008) 607.
- [6] M. Palomo, A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull, *Radioactivity evaluation of Ebro River water and sludge treated in a potable water treatment plant located in the south of Catalonia (Spain)*, Appl. Radiat. Isot., 68 (2010) 474.
- [7] Y. Fajardo, J. Avivar, L. Ferrer, E. Gómez, M. Casas, V. Cerdà, *Automation of radiochemical analysis by applying flow techniques to environmental samples*, Trends Anal. Chem., 29 (2010) 1399.
- [8] C.K. Kim, C.S. Kim, U. Sansone, P. Martin, *Development and application of an on-line sequential injection system for the separation of Pu, ^{210}Po and ^{210}Pb from environmental samples*, Appl. Radiat. Isot., 66 (2008) 223.
- [9] M. Miró, V. Cerdà, J.M. Estela, *Multisyringe flow injection analysis: characterization and applications*, Trends Anal. Chem., 21 (2002) 199.
- [10] J. Wang, E.H. Hansen, *Sequential injection lab-on-valve: the third generation of flow injection analysis*, Trends Anal. Chem., 22 (2003) 225.
- [11] Triskem International, Francia: <http://www.triskem-international.com/>, (última visita: Abril del 2012).
- [12] Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), Programas de vigilancia radiológica ambiental, Ref. INT-04.19 2010.
- [13] F. Jiménez, L. Debán, R. Pardo, R. López, M. García-Talavera, *Levels of ^{131}I and six natural radionuclides in sludge from the sewage treatment plant of Valladolid, Spain*, Water Air Soil Pollut., 217 (2011) 515.

PUESTA A PUNTO DE COLECTORES ACTIVOS DE TRITIO EN AEROSOLES

Antonio Rodríguez Perulero⁽¹⁾

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

Resumen

El objetivo de este trabajo es el de describir la puesta a punto de diversos colectores activos de ^3H , para la posterior colección y análisis sistemático de muestras de aerosoles, tanto en el entorno de la Central Nuclear de Almaraz (CNA), como en otra localización, en principio exenta de una contribución antropogénica para dicho radionucleido, con el fin de poder valorar de forma comparativa, primero en la actualidad, durante el periodo comprendido entre el año 2010 y 2011, y después, una vez puesta en funcionamiento las torres de refrigeración de la CNA, el incremento radiactivo que se experimenta en la vía aérea, debido al ^3H que se incorpora a la atmósfera, en el entorno de la mencionada instalación nuclear.

Palabras clave: tritium, air sampling, HTO, nuclear power plant.

I. Introducción

El tritio, ^3H , es un radionucleido emisor beta puro con un doble origen, natural y antropogénico o artificial. Así, por una parte, es generado en la cronosfera de las estrellas, en las capas altas de la atmósfera (por interacción de la radiación cósmica con nitrógeno y oxígeno), e incluso en muy pequeña proporción en el suelo (por reacciones de captura neutrónica) [1], y por otra parte, es generado en actividades antrópicas tales como la industria armamentística, la industria nucleoelectrónica, las actividades sanitarias, etc.

En cuanto a su carácter químico, el tritio puede encontrarse bajo las formas de vapor de agua (HTO y T_2O) y en forma gaseosa (HT y T_2), pudiendo transformarse el segundo en el primero mediante oxidación en aire, suelo y plantas o mediante intercambio con agua [2,3]. Los compuestos orgánicos tritiados (fundamentalmente, CH_3T) en la fase vapor o asociados a partículas, aparecen sólo ocasionalmente en ciertos ambientes. Desde un punto de vista de impacto radiológico, la importancia del tritio en forma gaseosa es despreciable frente a la importancia del tritio en forma vapor de agua; lo cual no implica que en ciertas situaciones no sea interesante su medida y control, sobre todo en el caso de instalaciones potencialmente emisoras. Se trata de un isótopo de muy baja

radiotoxicidad, pero su presencia en las moléculas de agua implica que este radionucleido se distribuye en el planeta siguiendo la dinámica del ciclo hidrológico, incluidos los seres vivos (que lo incorporan mediante la cadena trófica, así como por inhalación o por absorción a través de la piel).

Debido a sus distintos orígenes, las concentraciones de este radionucleido presentes en cada área dependerán de las condiciones climáticas y del tipo de actividades desarrolladas en dichas zonas.

En el caso de la Comunidad Autónoma de Extremadura, junto al tritio de origen natural es posible detectar cantidades relativamente importantes de este radionucleido debidas a las emisiones líquidas de la CNA [4]. El principal receptor de sus evacuaciones líquidas es el embalse de Arrocampo, alimentado a su vez por el curso del río Tajo y empleado en la refrigeración de dicha instalación nucleoelectrica. El principal problema del sistema de refrigeración actual es el incremento térmico indeseable que se produce tanto en el agua del embalse de Arrocampo como en la del río Tajo. Como solución a este problema, se están construyendo unas torres de refrigeración junto a su embalse actual de refrigeración, que con su puesta en funcionamiento se conseguirá adicionalmente un aumento en la eficiencia energética de la citada instalación nucleoelectrica.

En cuanto a la medida de tritio en la atmósfera, es preciso recolectar previamente un volumen significativo de aire, para lo cual pueden emplearse equipos de diferente naturaleza, siendo los más habituales:

- colectores pasivos, que no requieren alimentación eléctrica y que recogen tritio atmosférico en forma de HTO (vapor de agua tritiada) por absorción en un material adecuado, introducido en una cápsula provista de un orificio de difusión. Pueden emplearse para recoger la muestra de aire en paralelo con un tipo de muestreador activo, para contrastar resultados [5].
- colectores activos que, a su vez, pueden ser de varios tipos:
 - de trampa o tamiz molecular contenido en un recipiente por el que pasa el aire impulsado por una bomba, de forma que el tamiz molecular retiene el vapor agua tritiada. Posteriormente se extrae el agua del tamiz mediante el calentamiento en un horno y la colección en una trampa fría a -60°C , conectada a una línea de vacío [6].
 - de recogida selectiva sobre etilenglicol o sobre agua desmineralizada con bajo contenido en tritio, acoplada a una catálisis oxidativa, que permite diferenciar entre HT y HTO. El equipo, con un flujo de aire relativamente alto, logra una recuperación de hasta un 95% del aire para flujos de unos $75\text{cm}^3/\text{min}$, obteniendo una buena sensibilidad en la detección de los analitos mencionados [7].

El objetivo de este estudio es el de emplear este último tipo de colectores activos de tritio para valorar de forma comparativa, primero en la actualidad y

después, una vez puesta en funcionamiento las ya citadas torres de refrigeración, el incremento radiactivo que se experimenta en la vía aérea, debido al ^3H que se incorpore a la atmósfera, en el entorno de la mencionada instalación nuclear, con respecto al que se mida en un ecosistema exento de un término fuente de este radionucleido. De esta forma se estará en disposición de valorar si con la entrada en funcionamiento de las precitadas torres de refrigeración, se incrementará o no significativamente el impacto radiactivo del tritio en la atmósfera del entorno de la central nuclear de Almaraz.

II. Material y Métodos

II.1 Colectores activos de tritio. Puesta a punto. En el presente estudio se han utilizado tres colectores activos de tritio (marca SDEC, modelo MARC 7000. Véase Figura 1). Este tipo de muestreador activo permite recoger vapor de agua tritiada (HTO y T_2O), junto a tritio gaseoso elemental (HT y T_2), diferenciando la presencia de tritio en la atmósfera en una y otra componente, con una eficacia de captación para ambos casos superior al 99%. Para cada una de las diferentes formas químicas en las que puede encontrarse el tritio, es decir, como vapor de agua tritiada o tritio gaseoso elemental, se dispone de dos frascos borboteadores, con una capacidad de 160 mL cada uno de ellos. Mediante este captador, el aire aspirado pasa en primera instancia, a través de dos frascos borboteadores (1 y 2) situados en serie, que contienen la sustancia (agua desionizada en nuestro caso) que retiene al tritio en forma oxidada. El tritio en forma reducida, gaseosa, no será retenido en estos primeros viales, sino que prosigue su camino, pasando a través de un horno catalítico de Pd a unos 450°C , en donde se oxida a agua tritiada, de forma que posteriormente es recogida dicha agua tritiada en otros borboteadores (3 y 4) con la misma sustancia que en los primeros (agua desionizada), quedando así separado del vapor de agua tritiada que inicialmente estaba como tal en la atmósfera.



Figura 1. Imagen del colector de tritio atmosférico MARC 7000 (SDEC)

Además, este tipo de colector activo de tritio dispone de un sistema de refrigeración en cada uno de los frascos borboteadores, con el fin de evitar tanto pérdidas del absorbente líquido por evaporación como la congelación del mismo, manteniendo la temperatura de dicho absorbente líquido entre +2 °C y +15 °C.

La puesta a punto de las condiciones más adecuadas para la toma de muestras se ha establecido, a partir de los estudios previos ya realizados con dos de esos colectores: altura de captación del aire a 1,5 m de altura, alejado de obstáculos, protegidos eléctricamente con Sistema de Alimentación Ininterrumpida (S.A.I.), muestreo continuo, etc. Los periodos de muestreo se han establecido en quincenales (aproximadamente), con el fin de asegurar que para los colectores ubicados en el entorno de la Central Nuclear de Almaraz, el tamaño de la muestra por ellos recolectada es tal que prácticamente nos garantizan la obtención de actividades específicas superiores al LID (límite de detección) del procedimiento, todo ello para unos caudales de aspiración de 25 L/h.

II.2 Recolección de muestras de tritio atmosférico. Como se ha señalado con anterioridad, se ha establecido una periodicidad de muestreo de unos 15 días, colectando unos volúmenes de muestra que oscilan entre los 7 y 12 m³. Los colectores de tritio atmosférico se encuentran ubicados en la población de Almaraz (entorno de la central Nuclear de Almaraz) y en la de Cáceres (población exenta de contribución antropogénica de dicho radionucleido). El tercer colector de tritio se ha ubicado, más recientemente, en la población de Serrejón, situada con respecto a la central nuclear de Almaraz, prácticamente en la dirección opuesta a la del colector de la población de Almaraz.

En la Tabla 1, se presenta un resumen de las muestras recogidas (cuadros con aspas) o no (cuadros en blanco) quincenalmente, durante el periodo comprendido entre los años 2010 y 2011.

AÑO 2010												
Meses	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Almaraz	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Cáceres	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Serrejón												
AÑO 2011												
Almaraz	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Cáceres	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Serrejón					X	X	X	X	X	X	X	X

Tabla 1. Muestras recogidas durante los años 2010 y 2011.

Tan sólo durante dos y tres quincenas en el año 2011 no se colectaron muestras en las estaciones de Almaraz y Cáceres, respectivamente, debido a averías propias de estos colectores. En el caso del colector de la estación de Serrejón, las muestras comenzaron a recogerse a partir de la segunda quincena de Abril de 2011, fecha a partir de la cual se dispuso del mismo.

II.3 Parámetros atmosféricos. Paralelamente a las precitadas medidas, se han obtenido datos meteorológicos mediante una estación instalada en el mismo punto de muestreo que el colector de tritio de Serrejón y, que forma parte del equipamiento de la Red de Alerta Radiológica de Extremadura que gestiona nuestro laboratorio, para la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Extremadura y el Consejo de Seguridad Nuclear de España. Esta estación proporciona datos en tiempo real de forma automatizada mediante la conexión de la estación meteorológica a un ordenador tipo PC existente en nuestro laboratorio. Parte de los datos atmosféricos (temperatura, precipitación, dirección y velocidad de viento) para la estación de Cáceres se han obtenido a través de bases de datos públicas en internet de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMT).

II.4 Determinación de los niveles de concentración de tritio en aerosoles. Medida directa. Se ha llevado a cabo la determinación del contenido en tritio en las muestras detalladas en la tabla 1, durante el periodo comprendido entre enero de 2010 y diciembre de 2011. Para ello se han preparado las muestras colectadas en los frascos borboteadores que colectan el tritio en la forma química HTO y T₂O, siguiendo la metodología habitual para la medición de la actividad específica de tritio, es decir, la espectrometría de centelleo líquido, que se efectúa en un espectrómetro de centelleo líquido y ultrabajo fondo, modelo Quantulus 1220, de Wallac. La muestra de agua se mezcla directamente con el líquido de centelleo (Optiphase Hisafe 3) en proporción 8/12, respectivamente. Las condiciones de medida óptimas del equipo son de 8 ciclos de 100 minutos por cada muestra o fondo. Periódicamente se realiza la calibración de la eficiencia del equipo en función del grado de extinción de la muestra empleando patrones de calibrado extinguidos en grado variable con nitrometano.

La totalidad de los ensayos realizados para la determinación del tritio en vapor de agua se ha efectuado mediante procedimientos amparados por la acreditación que el LARUEX posee, nº 628/LE1260, en base a la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 [8].

III. Resultados y Discusión

Con el fin de tener una base de información que permita, en el futuro, valorar de forma comparativa los niveles existentes actualmente de tritio en la atmósfera y los que se produzcan una vez puestas en funcionamiento las torres de refrigeración, se han puesto a punto una serie de colectores activos de tritio tanto en el entorno de la Central Nuclear de Almaraz (Almaraz y Serrejón), como en un entorno exento de contribución antropogénica (Cáceres).

Para ello, se han determinado los niveles de actividad de tritio en la atmósfera (HTO y T₂O, fundamentalmente) en las poblaciones mencionadas anteriormente durante el periodo comprendido entre enero de 2010 y diciembre de 2011.

A continuación, se detalla el número de muestras que presentan una actividad específica neta, así como los niveles de actividad medios, máximos y mínimos del tritio en la atmósfera, detectados en las distintas poblaciones:

- Almaraz: se han detectado actividades específicas netas superiores al LID en el 80,5 % de las muestras analizadas. Éstas presentan un valor medio de $(64 \pm 27 \text{ (S.D.)}) \text{ mBq/m}^3$. Los valores máximos y mínimos fueron 125 y 26 mBq/m^3 , obtenidos en la primera quincena de Octubre de 2011 y la segunda quincena de Agosto de 2010, respectivamente.
- Serrejón: se han detectado actividades específicas netas superiores al LID del procedimiento en el 35,3 % de las muestras analizadas. Éstas presentan un valor medio de $(57 \pm 24 \text{ (S.D.)}) \text{ mBq/m}^3$. Los valores máximos y mínimos fueron 101 y 38 mBq/m^3 , obtenidos en la segunda quincena de Octubre de 2011 y la segunda quincena de Diciembre de 2011, respectivamente.
- Cáceres: en el 100 % de las muestras analizadas, los niveles de tritio atmosférico han sido inferiores al LID del procedimiento.

Para justificar la posible contribución antropogénica que la CNA ejerce en el tritio presente en la atmósfera de las zonas próximas a dicho emplazamiento nuclear, se ha calculado la actividad hipotética media en la estación de Cáceres, expresada ésta como:

$$\bar{A}_{\text{hipotética}} = \left(\text{LID}_{\text{promedio}} / 2 \right) \pm 2 \cdot \text{S.D.} \quad (1)$$

donde:

- S.D.: es la desviación estándar
- $\text{LID}_{\text{promedio}}$: es el límite de detección promedio obtenido para todas las muestras analizadas en la estación de Cáceres.

De la Ecuación (1), se obtiene un valor de actividad hipotética medida de $18 \pm 13 \text{ mBq/m}^3$, de lo que se deduce que los niveles de actividad de tritio en la atmósfera de aquellas zonas próximas a un emplazamiento nuclear, Almaraz y Serrejón, son del orden de 3 a 3,5 veces superiores que en aquellas exentas de contribución antropogénica (Cáceres).

Como consecuencia de los resultados obtenidos, se deduce que para todas las diferentes muestras de tritio recogidas con los colectores MARC 7000 y, en especial, para las colectadas en zonas exentas de contribución antropogénica (Cáceres), es necesario llevar a cabo la concentración electrolítica previa de la muestra [9], con el fin de disminuir el LID del procedimiento y, poder detectar actividades específicas netas de tritio con menor incertidumbre asociada, medidas que exceden el alcance del presente documento.

Por otra parte, cabe destacar que los niveles de actividad detectados son similares a los existentes en la bibliografía para otras localizaciones [10-12].

En la Figura 2, se muestra la evolución temporal de la concentración de tritio en la atmósfera, en mBq/m^3 , para las diferentes poblaciones mencionadas con anterioridad. En esta figura, se representan con columnas acompañadas de sus barras de error, aquellas muestras en las que se ha detectado una concentración específica de tritio superior al LID; mientras que las que no poseen barras de error, son aquellas muestras en las que la actividad específica del tritio es inferior al LID.

Por otro lado, debe también destacarse de la observación de la Figura 2, que como ya se pudiera de manifiesto anteriormente, se produce una mayor concentración de tritio en aquellas zonas próximas a un emplazamiento nuclear (Almaraz y Serrejón) que en aquellas exentas de contribución antropogénica (Cáceres). Este hecho se verá previsiblemente acentuado una vez puestas en funcionamiento las torres de refrigeración de la Central Nuclear de Almaraz, debido al tritio que se incorpore a la atmósfera vía aérea.

Asimismo, se puede observar que existe una clara evolución de los niveles de actividad de tritio en las diferentes muestras analizadas, y que éstos no son constantes, ni fluctúan aleatoriamente alrededor del valor medio, sino que tienen una determinada evolución temporal con unos valores máximos en las estaciones climatológicas más húmedas. De hecho, se sabe que las variaciones observadas en las concentraciones de radionucleidos cosmogénicos (^7Be , ^{22}Na y ^3H) tienen un carácter estacional y su evolución temporal está, al menos, parcialmente correlacionada con la cantidad de precipitación y con los intercambios de aire entre distintas partes de la atmósfera [13-16], por lo que será de gran interés establecer un estudio comparativo entre la concentración de tritio atmosférico y las diversas variables meteorológicas que pueden dominar su dinámica atmosférica, entre ellas las precipitaciones, humedad relativa, etc.

Concretamente, como se puede apreciar tanto en la Figura 3 (precipitaciones ocurridas en Cáceres y Serrejón, en mm) como en la Figura 4 (humedad relativa en Serrejón, en %) para las fechas objeto de estudio, en aquellas estaciones climatológicas más húmedas del año, es decir, invierno-primavera, coincide con los momentos en los que se detectan los mayores niveles de actividad de tritio en la atmósfera, como consecuencia de una mayor cantidad de vapor de agua en la misma. Por lo tanto, la tendencia en la variación de los niveles de tritio en la atmósfera puede estar parcialmente gobernada por la de la humedad relativa de la misma [11].

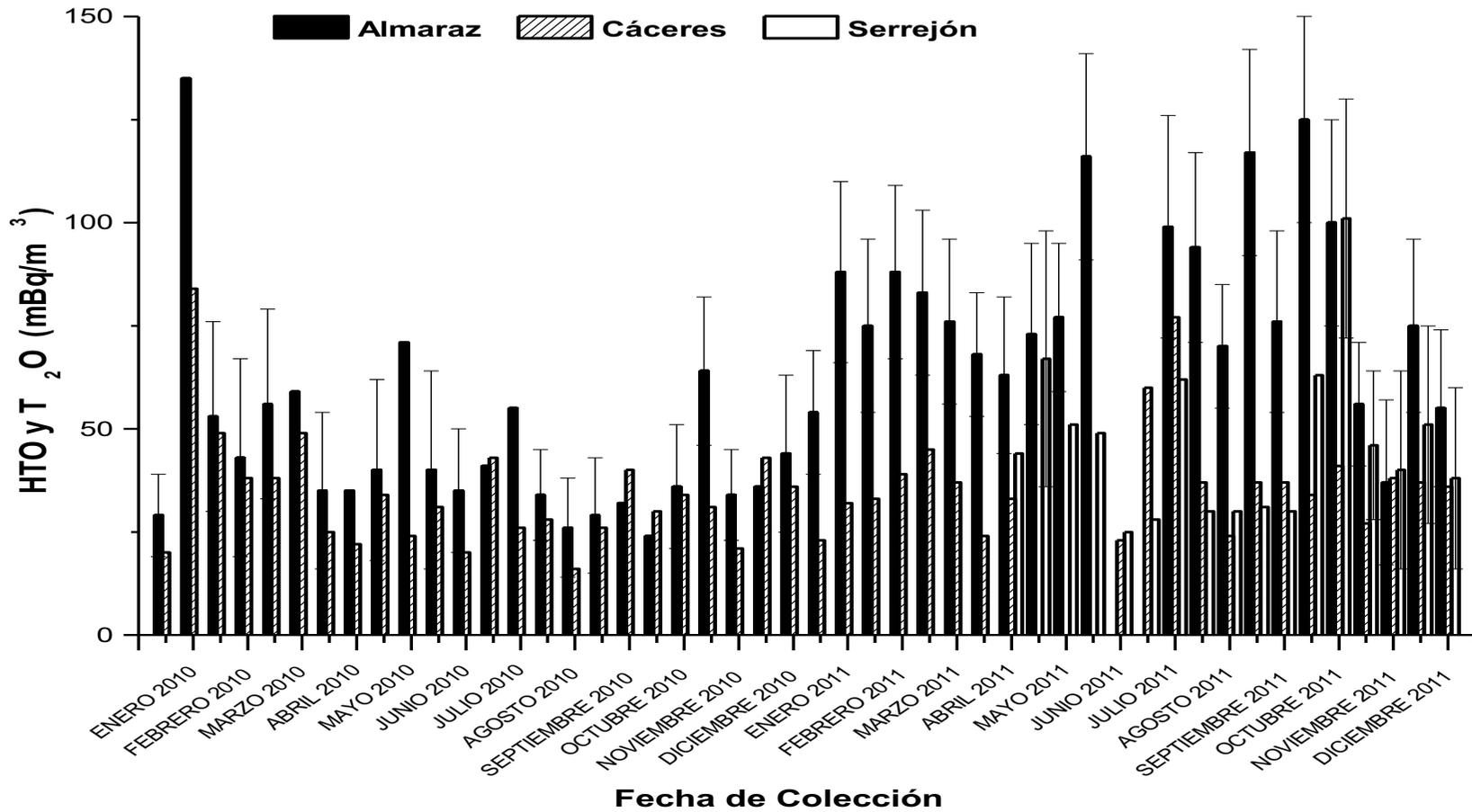


Figura 2. Evolución temporal de la concentración de tritio (HTO y T₂O) en la atmósfera de Almaraz, Serrejón y Cáceres, en mBq/m³.

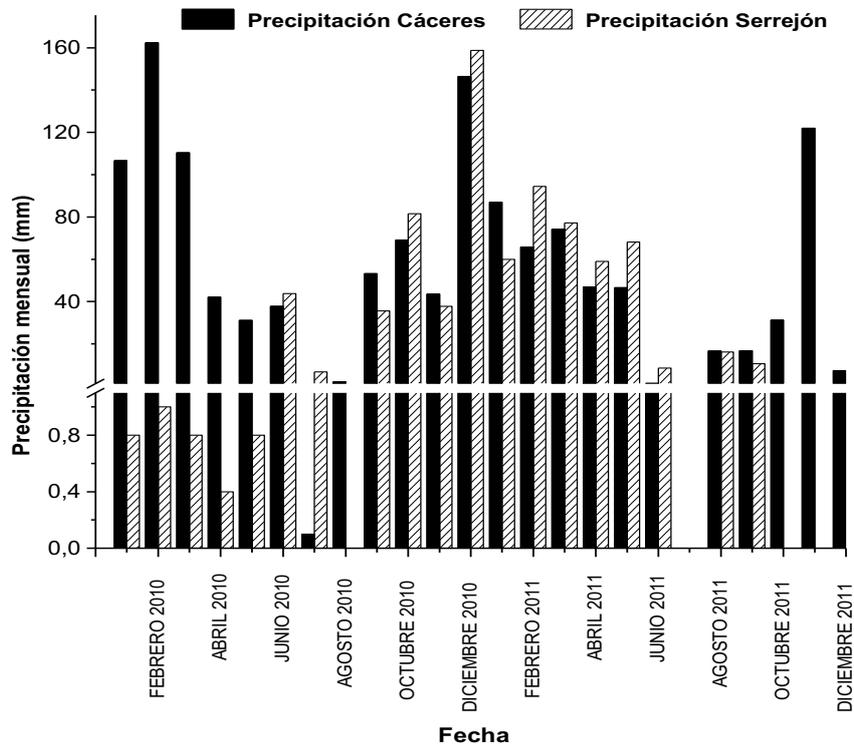


Figura 3. Precipitaciones mensuales en Cáceres y Serrejón, en mm.

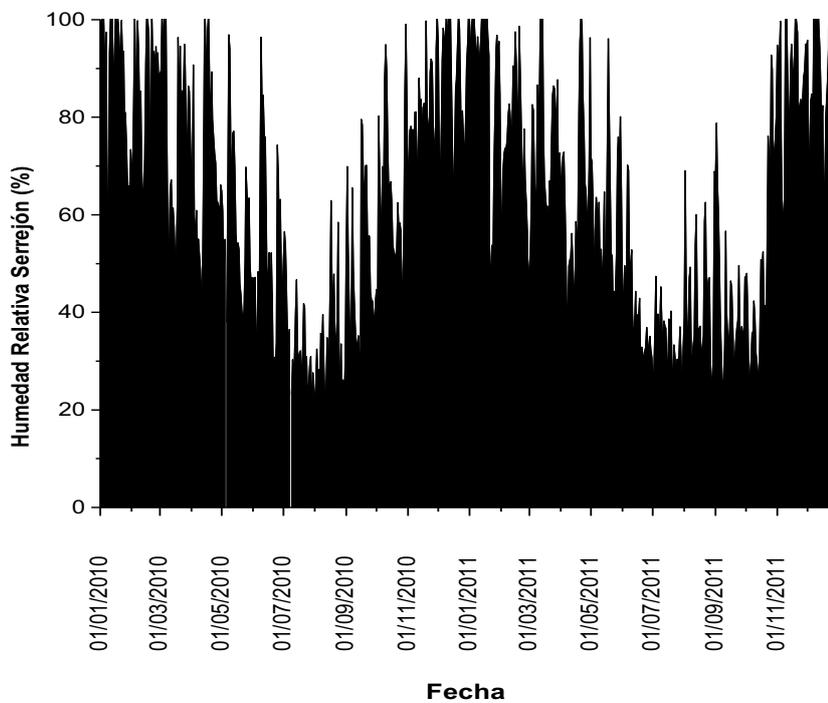


Figura 4. Humedad relativa en Serrejón, en %.

IV. Conclusiones

De los resultados obtenidos en este estudio, se puede concluir:

- Se observa una clara evolución temporal en los niveles de actividad del tritio en la atmósfera, similar a la de la humedad relativa y, por tanto, con valores máximos en las estaciones climatológicas más húmedas y, mínimos en las estaciones más secas del año.
- Se han detectado mayores niveles de actividad de tritio en la atmósfera, del orden de 3 a 3,5 veces, en aquellas zonas próximas a un emplazamiento nuclear (Almaraz y Serrejón) con respecto a aquellas exentas de contribución antropogénica (Cáceres).
- Los niveles de actividad detectados son similares a los existentes en la bibliografía para otras localizaciones, afectadas o no por términos fuentes de tritio.

V. Agradecimientos

La realización de este trabajo ha sido posible gracias a la financiación obtenida para el proyecto IB10090 del Plan Regional de Investigación, cofinanciado por la Junta de Extremadura y la Unión Europea a través del Fondo Europeo de Desarrollo Regional.

V.I. Referencias

- [1] Kaufman, S.; Libby, W.F. The natural distribution of tritium. *Physical Review* 1954; 93: 1337-1344.
- [2] Díaz M.F. Determinación de bajos niveles de tritio en aguas. Técnicas de concentración. *Aplicaciones Nucleares*. C.E.T.A. CEDES, Madrid, 1991.
- [3] Okada, S.; Momoshima, N. Overview of tritium: characteristics, sources and problems. *Health Physics* 1993; 65(6): 595-609.
- [4] Consejo de Seguridad Nuclear (CSN); Programas de vigilancia radiológica ambiental. Resultados 2001. Colección de informes técnicos 9.2002. C.S.N., Madrid, 2003.
- [5] Wood, M.J.; McElroy, R.G. C.; Surette, R.A.; Brown, R.M. Tritium sampling and measurement. *Health Physics* 1993; 65(6): 610-627.
- [6] Kimura, H.; Fukuta, K.; Satoh, N.; Tanabe, O.; Yoshikawa, O. Monitoring of environmental radiation and radionuclides around nuclear fuel facilities from 1989 to 1995. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1997; 226: 211-215.
- [7] Shinotsuka, K.; Yamanishi, H.; Sakuma, Y.; Tanaka, M.; Tsuji, N.; Uda, T. Development of an environmental atmospheric tritium monitoring system at the

Toki site. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2003; 258(2): 233-241.

[8] UNE-EN ISO/IEC 17025: Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración. 2005.

[9] Baeza, A.; García, E.; Miró, C. A procedure for determining very low activity levels of tritium in water samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1999; 241(1): 93-100.

[10] Miljević, N.; Šipka, V.; Žujić, A.; Golobočanin, D. Tritium around de Vinca Institute of Nuclear Science. *Journal of Environmental Radioactivity* 2000; 48(3): 303-315.

[11] Okai, T.; Momoshima, N.; Takashima, Y. Variation of atmospheric tritium concentrations in three different chemical forms in Fukuoka, Japan. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1999; 239(3): 527-531.

[12] Paunescu, N.; Cotarlea, M.; Galeriu, D.; Margineanu, R.; Mocanu, N. Evaluation of environmental tritium level in preoperational period of Cernavoda CANDU Nuclear Power Plant. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1999; 239(3): 465-470.

[13] Baeza, A.; Del Río, L.M.; Jiménez, A.; Miró, C.; Paniagua, J.M.; Rufo, M. Analysis of the temporal evolution of atmospheric ^7Be as a vector of the behavior of other radionuclides in the atmosphere. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1996; 207(2): 331-344.

[14] EL-Hussein, A.; Mohamemed, A.; Abd EL-Hady, M.; Ahmed, A.A.; Ali, A.E.; Barakat, A. Diurnal and seasonal variation of short-lived radon progeny concentration and atmospheric temporal variations of ^{210}Pb and ^7Be in Egypt. *Atmospheric Environment* 2001; 35: 4305-4313.

[15] Grabowska, S.; Mietelski, J.W.; Kozak, K.; Gaca, P. Gamma emitters on micro- becquerel activity level in air at Kraków (Poland). *Journal of Atmospheric Chemistry* 2003; 46(2): 103-116.

[16] Stamoulis, K.; Ioannides, K.; Kassomenos, P.; Vlachogianni, A. Tritium concentration in rainwater samples in northwestern Greece. *Fusion Science and Technology* 2005; 48: 512-515.

Preparación de muestras para la obtención de la curva de autoabsorción beta para un contador proporcional.

María López Pérez ⁽¹⁾ y José Hernández Armas⁽¹⁾

(1) Laboratorio de Física Médica y Radioactividad Ambiental. Departamento de Medicina Física y Farmacología. Universidad de La Laguna, fimerall@ull.es

Palabras claves: Factores de autoabsorción beta, espesor másico.

I. Introducción

Para determinar el índice de actividad beta total es necesario corregir la pérdida de eficiencia de recuento que se produce cuando aumenta el espesor del residuo final depositado en una plancheta. En muchos casos, este residuo, es demasiado grande para que se pueda cuantificar la actividad por encima del Límite Inferior de Detección. Las partículas beta, emitidas desde las capas profundas de la muestra, tienen que atravesar un determinado espesor para alcanzar el detector. A la absorción que sufren estas partículas en el material es lo que se conoce como autoabsorción. Para disminuirla es importante que el residuo seco no sobrepase 10 mg/cm² de densidad superficial [1].

La sal que debe de ser utilizada para establecer la autoabsorción debe reunir una serie de requisitos imprescindibles, tales como la ausencia de radioactividad y la estabilidad físico-química. Las sales más comúnmente utilizadas para elaborar la curva de autoabsorción son: carbonato sódico, sulfato sódico y nitrato sódico.

Actualmente existen diferentes métodos analíticos para la determinación del índice beta total de muestras de agua. En distintos documentos: tesis doctorales, UNE, CSN, ISO, BOE, se indica cómo preparar las muestras de calibrado a diferentes espesores másicos para la elaboración de la curva de autoabsorción [1-5]. Sin embargo, en nuestro Laboratorio nos ha sido bastante difícil de reproducir estos métodos porque las muestras de calibrado que obteníamos no presentaban un depósito homogéneo ni un aspecto similar a las muestras ambientales que preparamos. El objetivo de este trabajo, que consideramos como una nota técnica, es indicar los problemas y soluciones que hemos adoptado para preparar las muestras de calibrado con diferentes espesores másicos para construir la curva de autoabsorción beta.

II. Material y método

II.1. Material

- Material de vidrio de uso corriente en el Laboratorio.
- Placa calefactora con regulación mediante termostato.
- Planchetas de acero inoxidable adaptadas al diámetro útil del detector (50 mm de diámetro) y de fondo estriado (7 estrías).

- Epirradiador.
- Placas de petri, con cierre hermético.
- Desecador con agente deshidratante.

II.2. Reactivos

- Carbonato sódico anhidro (P.A.).
- Nitrato sódico (P.A.).
- Disolución patrón de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ de $8,121\pm 0,022$ Bq/ml con certificado de calibración.
- Agua Milli-Q.

II.3. Preparación de las muestras de calibrado. Problemas y soluciones.

A partir de la disolución patrón de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, se prepararon una serie de disoluciones que contenían una actividad conocida y constante de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ en equilibrio (1,6242 Bq) y cantidades crecientes de carbonato sódico (0, 10, 25, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 y 500 mg). Estas disoluciones se colocaron en una serie de planchetas para proceder a su evaporación. Este rango de pesos de la sal es el que permite conseguir una densidad superficial, una vez evaporadas, de 0 a 6 mg/cm^2 , para asegurarnos cubrir el rango habitual de residuos con el que se trabaja con muestras problemas. Posteriormente las muestras se calcinaban en un epirradiador colocando el filamento calefactor a 5 cm de la plancheta, durante 35 minutos. En estas condiciones la temperatura alcanzada fue de 400°C .

Problema 1: Las muestras no presentaban un residuo homogéneo, ni resistente y además existían pérdidas de la muestra por salpicaduras.

Causa: Debido al elevado punto de fusión del carbonato sódico (851°C) con pérdidas de CO_2 , no se pudieron preparar las muestras de calibrado utilizando esta sal.

Problema 2: La disolución patrón con las que se prepararon los patrones estaba en medio clorhídrico. Este medio reaccionaba con la plancheta proporcionando un aspecto quemado a la misma.

Solución a este problema: Cambio del medio ácido llevando los 0,2 ml de la solución de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ en medio HCl a sequedad y luego disolviendo el residuo con 2 ml de HNO_3 1N.

Problema 3: En el caso de los patrones que intentamos preparar con carbonato sódico, se producían también pérdidas del patrón porque al reaccionar la sal con el medio nítrico al que se cambió el patrón, desprendiendo CO_2 , provocaba efervescencia en la plancheta.

Problema 4: Cuando la disolución se añadía a la plancheta y cubría toda la superficie, el residuo que se generaban con el nitrato sódico “trepada” por las paredes de la plancheta estriada durante el proceso de calcinado de la muestra en el epirradiador.

Solución a este problema: Se añadió la disolución de sal y patrón de forma que sólo se cubrieran las 4 primeras estrías de la plancheta, ayudándonos con una punta de pipeta para ello. Posteriormente, calcinando en un epirradiator, se conseguía cubrir totalmente la superficie de la plancheta sin que el residuo subiera por las paredes.

Solución global adoptada: Preparar planchetas usando nitrato sódico. Las muestras de calibrado con nitrato sódico si se pudieron preparar, ya que el punto de fusión de esta sal es menor (310°C) que la del carbonato sódico y esta temperatura sí se alcanzó sin problemas calcinando la muestra en el epirradiator. Como es obvio, el procedimiento práctico seguido fue el que se indica como solución al problema 4 anteriormente expresado.

Las planchetas así preparadas se midieron en un contador proporcional de flujo de gas Berthold, LB770. El gas de recuento (P-10:90% argón y 10% metano) fluye de forma continua. El voltaje de operación fue de 1650V, la eficiencias oscilaban entre 43 y 46 % y los fondos entre 0,41 y 0,80 cpm. El tiempo de recuento fue de 600 minutos, con el fin de obtener una incertidumbre de recuento inferior al 2%.

III. Conclusiones

El nitrato de sódico es la sal más adecuada para preparar las muestras de calibrado de diferentes espesores para la curva de autoabsorción beta debido a su bajo punto de fusión.

Calcinando las muestras en el epirradiator se consigue un residuo homogéneo y equivalente a las muestras ambientales.

Para evitar que el residuo trepe por las paredes es aconsejable que al añadir la disolución patrón y la sal a la plancheta no cubra más de las 4 primeras estrías de la misma.

Agradecimientos: Los autores desean expresar su agradecimiento al Dr. José Antonio Suárez Navarro por sus valiosísimas indicaciones para resolver los problemas que se indican en este escrito.

IV. Referencias

- [1] Isabel Vallés. Desarrollo de metodología de análisis de la radioactividad en aguas. Aplicación al agua de bebida. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona. 1994.
- [2] Norma Española UNE 73311-4 de enero 2002. Determinación del índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional. AENOR 2002.
- [3] CSN 2004. Procedimiento de determinación de las índices de actividad beta total y beta resto en aguas mediante contador proporcional. Colección Informes Técnicos 11. 2004, Serie Vigilancia Radiológica Ambiental Procedimiento 1.5. Consejo de Seguridad Nuclear 2004.

- [4] ISO 9697. Water quality. Measurement of gross beta activity in non-saline water. 2007.
- [5] BOE 1987. Métodos oficiales de análisis físico-químico para aguas potables de consumo humano. Boletín Oficial de Estado. 1987.

Modelo matemático para la determinación de ^{226}Ra mediante medidas del índice alfa total por centelleo líquido. Aplicación en aguas naturales.

Jordi Fons Castells ⁽¹⁾, Montserrat Llauradó Tarragó ⁽¹⁾

(1) *Laboratori de Radiologia Ambiental. Departament de Química Analítica. Universitat de Barcelona. jordi.fons@ub.edu*

I. Resumen

La determinación de los índices de actividad alfa total y beta total en aguas de consumo humano es necesaria desde la entrada en vigor del Real Decreto 140/2003, donde se especifican valores umbral de dichos índices. Además la estimación de la actividad de ^{226}Ra en el agua de consumo puede ser una información adicional de interés dada la radiotoxicidad de este radionúclido [1].

Se ha trabajado con un contador de centelleo líquido Wallac Quantulus 1220 para determinar de forma simultánea los índices de actividad alfa total, beta total así como la actividad de ^{226}Ra en aguas naturales. La preparación de la muestra consiste en acidificar con HCl la muestra y concentrarla por evaporación, consiguiendo con esto alcanzar una actividad mínima detectable adecuada y eliminar el ^{222}Rn y sus descendientes de vida corta. Una alícuota de la muestra así preparada se mezcla con el cóctel de centelleo y se procede a su medida.

En este estudio se presenta un modelo matemático teórico a partir de la condición de equilibrio secular entre el ^{226}Ra y todos los descendientes de vida corta, inicialmente eliminados en la etapa de tratamiento de la muestra, que permite estimar la actividad de ^{226}Ra mediante dos medidas del índice alfa total a dos tiempos distintos después de la preparación de la muestra. El tiempo de medida es de 400 minutos. Se ha comprobado la validez del modelo en distintas soluciones sintéticas con actividades variables de ^{226}Ra y otros isótopos presumiblemente presentes en aguas naturales. Finalmente se ha aplicado el modelo propuesto para determinar la actividad de ^{226}Ra en muestras de agua naturales y se ha comparado con la determinación por espectrometría alfa obteniéndose resultados aceptables.

Palabras clave: Muestras ambientales, modelo crecimiento, radio 226, alfa total.

II. Introducción

Junto con la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total, una estimación de la actividad de ^{226}Ra puede ser de gran interés para evaluar si la dosis indicativa total supera el umbral establecido de 0,10 mSv/año. Es posible aprovechar la preparación de la muestra para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total, para determinar la actividad de ^{226}Ra [2].

El ^{226}Ra puede determinarse mediante diversas técnicas radiométricas como espectrometría γ [3-5], espectrometría α [6-7], métodos de emanación del radón como celdas de Lucas [8-9] o espectrometría de centelleo líquido con una separación previa [10-11] o sin separación [2].

III. Material y métodos

III.1. Detector

El detector 1220 QUANTULUS de la casa Wallac es un espectrómetro de centelleo líquido de muy bajo fondo. Este instrumento tiene la capacidad de discriminar entre impulsos alfa y beta mediante el *Pulse Shape Analyzer (PSA)* y almacenarlos en distintos multicanales. El valor de PSA se ha calibrado para la medida simultánea de los índices alfa total i beta total con ^{236}U y ^{40}K como patrones.

El detector dispone también de un parámetro para evaluar el quenching de cada muestra, *Spectral Quench Parameter of the External standar SQP[E]*, y que corresponde al canal inferior por debajo del cual se registran el 99,75 % de las cuentas del espectro generado al irradiar cada muestra con una fuente de ^{152}Eu . En este estudio se ha trabajado en unas condiciones que aseguren un quenching constante.

III.2. Reactivos

Ácido clorhídrico 37 % suministrado por VWR Prolabo.

Cóctel de centelleo Ultima Gold AB suministrado por Perkin Elmer.

III.2.1. Patrones radiactivos

Solución de ^{230}Th $3,95 \pm 0,02$ Bq/g preparada por pesada a partir del patrón de ^{230}Th $40,83 \pm 0,16$ Bq/g (fecha de referencia 01/04/2007) suministrado por NIST.

Solución de $^{\text{nat}}\text{U}$ $10,10 \pm 0,20$ Bq/g preparada por pesada a partir del patrón de $^{\text{nat}}\text{U}$ $957,2 \pm 19,1$ Bq/g (fecha de referencia 1/05/2010) suministrado por Eckert & Ziegler.

Solución de ^{226}Ra $9,31 \pm 0,13$ Bq/g preparada por pesada a partir del patrón de ^{226}Ra $176,0 \pm 2,4$ Bq/g (fecha de referencia 15/1/2010) suministrado por CIEMAT

Solución de ^{210}Pb $10,95 \pm 0,22$ Bq/g preparada por pesada a partir del patrón de ^{210}Pb 35500 ± 710 Bq/g (fecha de referencia 20/01/1998) suministrado por DAMRI.

Solución de ^{236}U de $7,64 \pm 0,16$ Bq/g preparada por pesada a partir del patrón de ^{236}U de $761,1 \pm 15,7$ Bq/g (fecha de referencia 15/12/2008) suministrado por Eckert & Ziegler.

Solución de ^{40}K de $28,3 \pm 0,5$ Bq/g preparada por pesada a partir de KCl seco suministrado por MERCK. Actividad calculada aplicando la abundancia natural del ^{40}K .

III.3. Material

Viales de centelleo líquido de polietileno de 20 ml suministrados por Packard.

Material de uso común en el laboratorio.

III.4. Procedimiento analítico

III.4.1. Tratamiento de la muestra

Una alícuota (100 ml) de la muestra de agua acidificada con HNO_3 se lleva a sequedad mediante calefacción usando placas calefactoras con agitación. El residuo obtenido se disuelve en 10 ml de agua acidificada con HCl hasta pH 1,5. En este tratamiento se elimina el ^{222}Rn por emanación y sus descendientes de vida corta ($^{218}\text{Po}(\alpha)$, $^{214}\text{Pb}(\beta)$, $^{214}\text{Bi}(\beta)$ y $^{214}\text{Po}(\alpha)$) por decaimiento. Una alícuota de 8 ml de la muestra evaporada se introduce en un vial de centelleo. Se completa el vial añadiendo 12 ml del cóctel de centelleo y homogeneizándolo para su posterior medida. El hecho de preparar el vial de

este modo (medio clorhídrico controlado y proporción cóctel muestra 12:8 constante) proporciona valor de SQP[E] constante alrededor de 800.

III.4.2. Medida

Se realizan las medidas con el espectrómetro de centelleo líquido QUANTULUS realizando la medida a las 2 horas después de la preparación del vial para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total. En el caso de la determinación del ^{226}Ra se precisa de una segunda medida que se realizará a lo largo de los 21 días después de la preparación del vial. Todas las medidas se realizan en un único ciclo de 400 minutos.

III.5. Muestras

III.5.1. Muestras sintéticas

Se preparó una muestra de agua sintética con 95 ppm de Ca^{2+} , 51 ppm de Mg^{2+} , 38 ppm de Na^+ , 2 ppm de K^+ , 227 ppm SO_4^{2-} , 149 ppm de Cl^- y 138 ppm de HCO_3^- y se acidificó a pH 1 con HNO_3 . Distintas alícuotas de esta solución se fortificaron con isótopos naturales tal y como se muestra en la Tabla 1.

Código	U-nat (mBq/l)	Ra-226 (mBq/l)	Po-210 (mBq/l)	Alfa total (mBq/l)
URa 100:0	201 ± 4	-	-	201 ± 4
URa 75:25	169 ± 3	108 ± 2	76 ± 2	353 ± 6
URa 50:50	118 ± 2	128 ± 2	90 ± 2	336 ± 5
URa 25:75	72 ± 2	181 ± 3	127 ± 2	380 ± 6
URa 0:100	-	208 ± 2	146 ± 2	354 ± 4
URa	214 ± 4	198 ± 3	138 ± 6	550 ± 8
URaPo	196 ± 4	202 ± 3	418 ± 10	816 ± 15

Tabla 1: Actividad de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Po junto y actividad alfa total con las que se fortificó cada una de las muestras sintéticas.

III.5.2. Muestras naturales

Las muestras naturales se recogieron de distintas regiones del territorio español eligiéndose muestras con características tanto fisicoquímicas como radioquímicas distintas que se describen en la Tabla 2.

Código	Características
Agua subterránea A (Subt-A)	Residuo: ~ 1 g/L. Actividades: ^{226}Ra ~ 400 mBq/L, $^{234,238}\text{U}$ ~ 1000 mBq/L, Po ~ 20 mBq/L
Agua potable A (Pot-A)	Agua salina. Residuo elevado: ~ 5 g/L. Actividades: ^{226}Ra ~ 400 mBq/L, ^{210}Po ~ 60 mBq/L, $^{234,238}\text{U}$ ~ 600 mBq/L
Agua superficial A (Sup-A)	Residuo: ~ 1,5 g/L Actividad $^{234,238}\text{U}$ ~ 100 mBq/L, otros despreciables ~ 4 mBq/L
Agua potable B (Pot-B)	Residuo: ~ 0,4 g/L Actividad ^{226}Ra ~ 2 mBq/L
Agua potable C (Pot-C)	Residuo: ~ 0,9 g/L Actividades: $^{234,238}\text{U}$ ~ 80 mBq/L, ^{226}Ra ~ 2 mBq/L
Agua potable D (Pot-D)	Agua salina. Residuo elevado: ~ 4,7 g/L. Actividades: ^{226}Ra ~ 1000 mBq/L, ^{228}Ra ~ 300 mBq/L, $^{234,238}\text{U}$ ~ 30 mBq/L
Agua superficial B (Sup-B)	Residuo: ~ 0,6 g/L Actividades: ^{226}Ra ~ 10 mBq/L, $^{234,238}\text{U}$ ~ 60 mBq/L
Agua subterránea B (Subt-B)	Residuo: ~ 0,9 g/L Actividades: ^{226}Ra ~ 100 mBq/L, $^{234,238}\text{U}$ ~ 1000 mBq/L

Tabla 2: Características radiológicas de las aguas naturales analizadas.

III.6. Calibración

III.6.1. Optimización de la discriminación alfa/beta

El detector 1220 QUANTULUS usa el parámetro PSA, basado en la forma de los pulsos, para la discriminación alfa/beta. Se define interferencia alfa como la proporción de impulsos alfa discriminados como beta al medirse un emisor alfa puro (^{236}U), y la interferencia beta como la proporción de impulsos beta discriminados como alfa al medirse un emisor beta puro (^{40}K). Para optimizar la discriminación se realiza un estudio de las interferencias obtenidas con emisores puros. Para ello se preparan por triplicado viales con ≈ 10 Bq de ^{236}U como emisor alfa y ^{40}K como emisor beta, en medio HCl a pH=1,5 y con la proporción muestra cóctel 8:12. Se realizan medidas de cada uno de estos emisores a distintos valores de PSA obteniendo el valor de PSA óptimo como aquel en el que la interferencia total (suma de interferencia alfa e interferencia beta) es mínima. En la Figura 1 se muestran las curvas de interferencia donde se observa que para el valor de PSA en el que la interferencia total es mínima (PSA 100), los valores de interferencia alfa y beta son iguales entre ellos e inferiores al 7%.

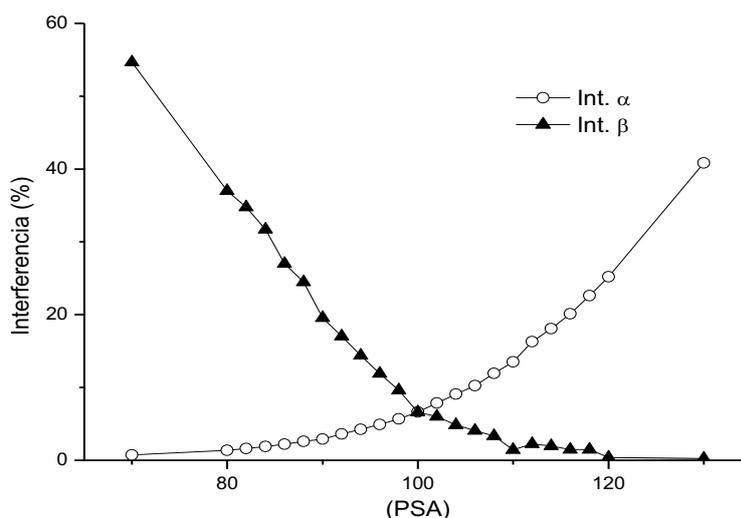


Figura 1: Valor de interferencia alfa y beta en función del parámetro PSA.

IV. Resultados y discusión

IV.1. Descripción del modelo matemático

Se pretende encontrar una función matemática que describa la evolución de la actividad alfa en un sistema cerrado para muestras que contienen ^{226}Ra y de las que se ha eliminado el radón y sus descendientes de vida corta.

Si se considera una cadena de desintegración tipo donde un radionúclido A se desintegra en B y este, a su vez hace lo propio dando el producto estable C, se obtiene que la evolución temporal del número de núcleos de B viene descrito por la Ecuación 1.

$$N_B(t) = \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} * N_A^0 * (e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t}) + N_B^0 * e^{-\lambda_B t} \quad (1)$$

donde

$N_B(t)$, es el número de núcleos de B a un tiempo t , en moles.

λ_A i λ_B , son las constantes de desintegración de A y B respectivamente, en unidades de tiempo⁻¹.

N_A^0 i N_B^0 , son el número de moles de A y B respectivamente a tiempo cero.

t , es el tiempo transcurrido, en unidades de tiempo.

Aplicando la condición de equilibrio secular, donde λ_A es alrededor de cuatro órdenes de magnitud inferior a λ_B , y considerando el caso en el que el número inicial de moles de B es nulo, se obtiene que:

$$N_B(t) = \frac{\lambda_A N_A^0}{\lambda_B} * (1 - e^{-\lambda_B t}) \quad (2)$$

Multiplicando ambos términos por λ_B y sustituyendo por la definición de actividad se obtiene que:

$$A_B(t) = A_A^0 * (1 - e^{-\lambda_B t}) \quad (3)$$

Se observa en la Ecuación 3 que la actividad inicial de B es cero, ya que se ha considerado el número de moles inicial de B nulo. A tiempos muy elevados, la actividad de B se equipara a la de A siendo esta la actividad máxima que puede alcanzar B en el sistema descrito [12].

A priori no se puede aplicar esta ecuación al problema descrito, pues el ²²⁶Ra no tiene un único descendiente activo sino que es el padre de una larga cadena. Sin embargo, es posible aplicar el concepto de la ecuación porque, de los descendientes del ²²⁶Ra, el ²²²Rn, el primero de ellos, es el de vida más larga y todos los otros descendientes permanecerán en equilibrio secular con éste mientras crece. Existen tres descendientes de vida corta y emisores alfa del ²²⁶Ra que son; ²²²Rn, ²¹⁸Po y ²¹⁴Po. Así pues, la actividad alfa de un sistema cerrado que solo contenga ²²⁶Ra a tiempo cero evolucionará según la ecuación:

$$Act_{\alpha}^{226Ra}(t) = 3Act(^{226}Ra)^0 * (1 - e^{-\lambda_{Rn}t}) + Act(^{226}Ra)^0 \quad (4)$$

donde

$Act_{\alpha}^{226Ra}(t)$, es la actividad alfa del sistema transcurrido un tiempo t , en unidades de Bq.

$Act(^{226}Ra)^0$, es la actividad de ²²⁶Ra a tiempo cero, en Bq.

λ_{Rn} , es la constante de desintegración del ²²²Rn, en unidades de tiempo⁻¹.

Teniendo en cuenta que el sistema puede contener, a tiempo cero, otros radionúclidos emisores alfa además de ²²⁶Ra y considerando que la actividad de estos no varía significativamente durante el tiempo considerado (pues los emisores que se pueden esperar en un agua natural tienen periodos de semidesintegración elevados) se puede concluir que la actividad alfa del sistema evoluciona según:

$$Act_{\alpha}(t) = A * (1 - e^{-b*t}) + C \quad (5)$$

donde

$Act_{\alpha}(t)$, es la actividad alfa del sistema transcurrido un tiempo t , en unidades de Bq.

A , es el parámetro que corresponde al crecimiento máximo de la actividad del sistema y es igual a $3 * Act(^{226}\text{Ra})^0$, en Bq.

b , es la constante de desintegración del ^{222}Rn .

C , es el parámetro que corresponde a la actividad alfa total a tiempo cero y es igual a $Act(^{226}\text{Ra})^0$ más la actividad de los otros emisores alfa cuya actividad no crece, en Bq.

Cabe destacar que este modelo solo se ajustará a la actividad real cuando en el sistema solo haya radionúclidos de vida corta formados por la cadena de desintegración del ^{238}U .

IV.2. Validación del modelo con muestras de agua sintética.

Con el objetivo de validar el modelo teórico propuesto se fortificaron distintas alícuotas del agua sintética (descritas en la Tabla 1) y se analizaron siguiendo el procedimiento descrito. Cada una de las muestras se analizó por quintuplicado a distintos tiempos 2, 24, 72, 144, 240, 504 y 720 horas después de la preparación del vial.

IV.2.1. Efecto de la proporción de ^{226}Ra

En la Figura 2 se muestra el promedio de los distintos replicados, para las muestras que contienen ^{226}Ra y ^{238}U en proporciones variables, donde las barras de error representan la desviación estándar entre ellos. Se representa para cada muestra el ajuste propuesto (Ecuación 5) que se describe en la Tabla 3.

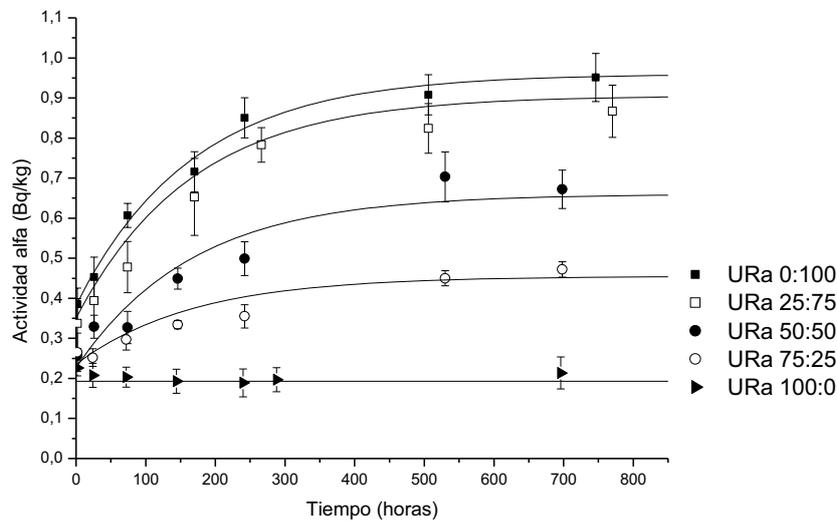


Figura 2. Evolución temporal de la actividad alfa en las muestras sintéticas con ^{226}Ra y ^{238}U en proporciones variables.

En la Figura 2 se observa como la muestra que no contiene ^{226}Ra (URa100:0) mantiene la actividad alfa total constante en el tiempo, mientras que en todas las muestras que contienen ^{226}Ra esta crece. Se observa además que estos valores se ajustan al modelo propuesto (Ecuación 5).

La Tabla 3 describe los ajustes representados en la Figura 2 mostrando los parámetros calculados para cada muestra. En la misma tabla se muestra también el error del modelo

como sesgo entre la actividad calculada y la actividad añadida tanto para el índice de actividad alfa total como para el ^{226}Ra .

Muestras	Parámetros del ajuste			Error en el índice alfa total	Error en la actividad de ^{226}Ra
	A (Bq/kg)	b (h^{-1})	C Índice alfa total a t_0 (Bq/kg)		
URa 0:100	$0,578 \pm 0,051$	$0,006 \pm 0,002$	$0,382 \pm 0,022$	7,9 %	7,4 %
URa 25:75	$0,556 \pm 0,026$	$0,006 \pm 0,001$	$0,350 \pm 0,060$	-7,9 %	2,4 %
URa 50:50	$0,434 \pm 0,006$	$0,006 \pm 0,003$	$0,226 \pm 0,018$	-32,7 %	16,7 %
URa 75:25	$0,220 \pm 0,029$	$0,006 \pm 0,003$	$0,235 \pm 0,033$	-33,4 %	-32,1 %
URa 100:0	0,000	-	$0,193 \pm 0,024$	-4,0 %	-

Tabla 3: Valores de los parámetros obtenidos en el ajuste en las distintas muestras. Se muestra el error del índice de actividad alfa y de la actividad de ^{226}Ra . Para los parámetros del ajuste se representa el valor medio y la desviación estándar entre los tres replicados.

IV.2.2. Efecto de la actividad alfa total

En la Figura 3 se muestra el promedio de los distintos replicados, para las muestras que contienen una actividad constante de ^{226}Ra y una actividad alfa total creciente, donde las barras de error representan la desviación estándar entre ellos. Se representa para cada muestra el ajuste propuesto (Ecuación 5) que se describe en la Tabla 4.

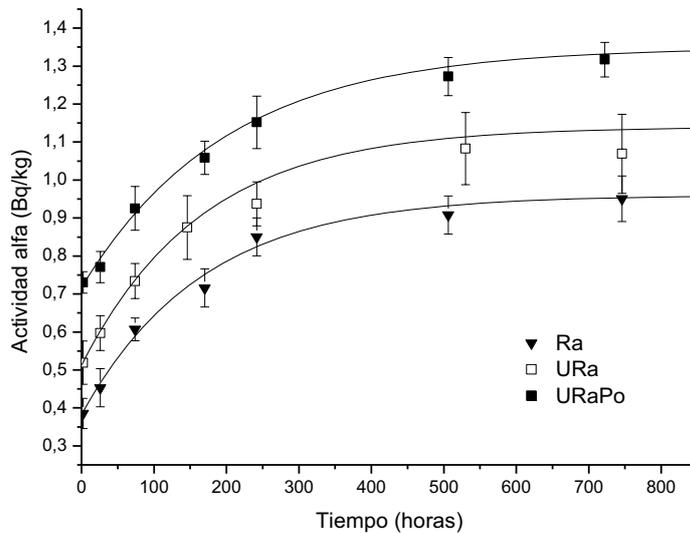


Figura 3: Evolución temporal de la actividad alfa en las muestras sintéticas con una actividad de ^{226}Ra constante e índice alfa creciente.

En la Figura 3 se observa como las tres muestras, con una actividad de ^{226}Ra constante tienen unos perfiles de evolución paralelos, la diferencia entre los cuales es únicamente la suma de una componente constante. Se observa además que estos perfiles se ajustan al modelo propuesto (Ecuación 5).

La Tabla 4 describe los ajustes representados en la Figura 3 mostrando los parámetros calculados para cada muestra. En la misma tabla se muestra también el error del modelo

como sesgo entre la actividad calculada y la actividad añadida tanto para el índice de actividad alfa total como para el ^{226}Ra .

Muestras	Parámetros del ajuste			Error en el índice alfa total	Error en la actividad de ^{226}Ra
	A (Bq/kg)	b (h^{-1})	C Índice alfa total t_0 (Bq/kg)		
Ra 0:100	$0,578 \pm 0,051$	$0,006 \pm 0,002$	$0,382 \pm 0,022$	7,9 %	-7,4 %
URa	$0,628 \pm 0,057$	$0,007 \pm 0,001$	$0,512 \pm 0,041$	-7,5 %	5,7 %
URaPo	$0,632 \pm 0,049$	$0,005 \pm 0,002$	$0,717 \pm 0,024$	-12,1 %	4,3 %

Tabla 4: Valores de los parámetros obtenidos en el ajuste en las distintas muestras. Se muestra el error del índice de actividad alfa y de la actividad de ^{226}Ra . Para los parámetros del ajuste se representa el valor medio y la desviación estándar entre los tres replicados.

IV.3. Aplicación del modelo a muestras naturales.

Con el objetivo de testar el modelo con matrices naturales se realizaron las medidas del índice alfa total y beta total a dos tiempos distintos para las ocho muestras de agua natural muestreadas. La primera de las medidas se realizó a las 2 horas de la preparación del vial ya que es éste el tiempo mínimo que hay que esperar para evitar fenómenos de fotoluminiscencia. La segunda medida del índice alfa se realizó transcurridos 6 días, pues es tiempo suficiente para que el crecimiento de los descendientes del ^{226}Ra eliminados en la etapa de tratamiento de la muestra fuese significativo, siendo también un tiempo competitivo para que un laboratorio reporte sus resultados de índice alfa con una estimación de la actividad de ^{226}Ra .

La Ecuación 5 debería permitir calcular, dados dos valores de actividad alfa a dos tiempos distintos y conocidos, la actividad de ^{226}Ra así como el índice de actividad alfa a tiempo cero, es decir sin la contribución del ^{222}Rn ni sus descendientes de vida corta.

Las ecuaciones 6 y 7 muestran los parámetros A (crecimiento máximo) y C (índice alfa) aislados al resolver un sistema de dos ecuaciones análogas a la Ecuación 5 con dos valores de actividad (Act_1 y Act_2) medidos a dos tiempos de espera distintos (t_1 y t_2).

$$A = \frac{Act_2 - Act_1}{e^{-bt_1} - e^{-bt_2}} \quad (6)$$

$$C = \frac{Act_2(1 - e^{-bt_1}) - Act_1(1 - e^{-bt_2})}{e^{-bt_2} - e^{-bt_1}} \quad (7)$$

En la Tabla 5 se presentan los dos valores de actividad usados en el cálculo de los parámetros del modelo así como los parámetros obtenidos para cada muestra. Se indican también los valores de referencia que son; para el ^{226}Ra la medida realizada mediante espectrometría alfa después de una separación radioquímica y para el índice alfa total la suma de los emisores alfa presumiblemente presentes en un agua natural ($^{234,238}\text{U}$, $^{224,226}\text{Ra}$, ^{210}Po y ^{232}Th) medidos también por espectrometría alfa. En la misma tabla se muestra la exactitud obtenida tanto para la determinación del índice alfa total como para la estimación de ^{226}Ra .

Muestra	Actividades medidas		Parámetros del ajuste			Valores de referencia ⁽³⁾		Exactitud	
	Actividad 1 ⁽¹⁾	Actividad 2 ⁽²⁾	A	C (Act α)	Act ²²⁶ Ra	Act α	Act ²²⁶ Ra	Act α	Act ²²⁶ Ra
	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	%	%
SUBT-A	1,974±0,176	2,703±0,155	1,129±0,313	1,957±0,640	0,376±0,104	2,170±0,206	0,467±0,114	-9,8%	-19,5%
SUBT-B	6,283±0,152	6,507±0,164	0,347±0,303	6,278±0,624	0,116±0,101	6,225±0,583	0,134±0,018	0,9%	-13,4%
POT-A	1,315±0,078	2,330±0,088	1,572±0,162	1,292±0,453	0,524±0,054	1,385±0,175	0,552±0,064	-6,7%	-5,1%
POT-D	0,398±0,010	0,764±0,037	0,567±0,056	0,390±0,241	0,198±0,019	0,280±0,038	0,214±0,033	39,3%	-7,7%
POT-B	< 0,025	< 0,025	-	-	-	0,038±0,013	0,002±0,001	-	-
POT-C	0,031±0,017	0,047±0,013	0,025±0,028	0,031±0,192	0,008±0,009	0,060±0,015	0,004±0,001	-48,7%	100,0%
SUP-A	0,182±0,010	0,173±0,034	-0,014±0,052	0,182±0,055	-0,005±0,017	0,186±0,029	0,005±0,003	-2,1%	-209,5%
SUP-B	0,098±0,023	0,105±0,028	0,011±0,050	0,098±0,081	0,004±0,017	0,099±0,024	0,004±0,001	-1,1%	-7,0%

⁽¹⁾ Actividad 1: Actividad alfa medida a las dos horas de la preparación del vial.

⁽²⁾ Actividad 2: Actividad alfa medida a las 144 horas de la preparación del vial.

⁽³⁾ Valores de referencia: Act α calculada a partir de la suma de las actividades de emisores alfa específicos por espectrometría alfa. Act ²²⁶Ra medida por espectrometría alfa.

Tabla 5: Evaluación de los parámetros calculados del ajuste propuesto para las ocho muestras de agua natural.

En la Tabla 5 se observa que para aquellas aguas con un contenido de ²²⁶Ra del orden de 10⁻¹ Bq/kg el error cometido al aplicar el modelo es inferior al 20 %, mientras que en aquellas aguas que tienen un contenido del orden de 10⁻³ Bq/kg se obtienen errores entre el 100 % i -200 %, no asumibles para este tipo de determinación.

V. Conclusiones

El modelo matemático propuesto permite, mediante dos medidas del índice alfa realizadas a distintos tiempos, determinar la actividad de ²²⁶Ra en un sistema cerrado del que se ha eliminado el radón y sus descendientes de vida corta. El hecho de realizar la segunda medida, necesaria para la determinación del ²²⁶Ra, transcurrido un tiempo inferior a los 21 días necesarios para que se alcance el equilibrio secular, representa una mejora significativa en el análisis.

El sistema formado por el vial de centelleo líquido junto con el cóctel y la muestra se aproxima a un sistema cerrado como el descrito. Se puede aplicar el modelo propuesto a dos medidas realizadas de este vial para estimar la actividad de ²²⁶Ra con errores aceptables (inferiores al 20%) en las muestras que contienen actividades de este isótopo del orden de 10⁻¹ Bq/kg.

VI. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Seguridad Nuclear que con la financiación del proyecto "Estudio de la problemática en la determinación del índice alfa Propuesta de procedimientos" ha contribuido a la realización de parte de los experimentos descritos en este trabajo.

También agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la financiación del proyecto (CTM2011-27211).

VII. Referencias

- [1] Guogang, J., Jing, J. Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: a review of analytical methodology. *J. Environ. Radioactiv.* 2012; 106, 98-119.
- [2] Salonen, L.. Alpha/Beta Liquid Scintillation Spectrometry in Surveying Finnish Groundwater Samples. *Radiochem.* 2006; 48, 606-612.
- [3] Kahn, B., Rosson, R., Cantrell, J. Analysis of ^{228}Ra and ^{226}Ra in public water supply by a γ -ray spectrometry. *Health Phys.* 1990; 59, 125-131.
- [4] Cazala, C., Reyss, J.L., Decossas, J.L., Royer, A. Improvement in the determination of ^{238}U , ^{228}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb , and ^7Be by g spectrometry on evaporated fresh water samples. *Environ. Sci. Technol.* 2003; 37 (21), 4990-4993.
- [5] Dulaiova, H., Burnett, W.C. An efficient method for γ -spectrometric determination of radium-226, 228 via manganese fibers. *Limnol. Oceanogr. Methods.* 2004; 2, 256-261.
- [6] Purkl, S., Eisenhauer, A. A rapid method for α -spectrometric analysis of radium isotopes in natural waters using ion-selective membrane technology. *Appl. Radiat. Isot.* 2003; 59 (4), 245-254
- [7] Bojanowski, R., Radecki, Z., Burns, K. Determination of radium and uranium isotopes in natural waters by sorption on hydrous manganese dioxide followed by alpha-spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005; 264 (2), 437-443.
- [8] Lucas, H.F., Markun, F., Boulenger, R. Methods for Measuring Radium Isotopes: Emanometry. In: Chapter 3-2 in "The Environmental Behaviour of Radium", Technical Reports Series No. 310, vol. 1. International Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 149-172. 1990.
- [9] Radon emanometric technique for ^{226}Ra estimation. Maharana, M., Eappen, K.P., Sengupta, D. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2010; 285, 469-474.
- [10] Salonen, L. A rapid method for monitoring of uranium and radium in drinking water. *Sci. Total Environ.* 1993; 130/131, 23-35
- [11] Repine, U., Benedik, L. Development of a method for the determination of ^{226}Ra by liquid scintillation counting. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2002; 254, 181-185.
- [12] Annunziata, M.F. Nuclear Radiation, Its Interaction with Matter and Radioisotope Decay. In: Chapter 1-5 in "Handbook of Radioactivity Analysis". Academic press. San Diego, California, pp 53-67. 1998.

Comparativa entre metodología experimental y computacional en el cálculo de factores de corrección de eficiencia en espectrometría gamma a bajas energías.

José Antonio Galván Moreno y Juan Mantero Cabrera

Departamento de Física Aplicada II. E.T.S.A. Universidad de Sevilla.

En el ámbito de la radioactividad medioambiental, la espectrometría gamma juega un papel clave en la caracterización cualitativa y cuantitativa de muestras. La diversidad de matrices con las que se trabajan hace que, frecuentemente, los patrones y estándares que se tienen en los laboratorios no coincidan exactamente en densidad o composición con las muestras medioambientales. En este sentido, el cálculo de los factores que corrigen la curva de calibración en eficiencias, sobre todo a bajas energías, se tornan esenciales para una correcta evaluación de la actividad en una muestra. Ello nos ha motivado en la búsqueda de distintas formas de evaluar dichos factores para, tras comparar, poder disponer de un método que consuma los menos recursos posibles tanto técnicos como humanos.

Un método aplicado en nuestro grupo de investigación es el de transmisión directa mediante el uso de fuentes puntuales que cubran el rango energético de interés. Mediante este procedimiento, se obtiene un coeficiente “de autoabsorción” que corregirá el valor de la eficiencia para cada muestra y para cada energía. Por otro lado, un método alternativo utiliza el código EFFTRAN para re-obtener estos valores mediante “transferencia de eficiencia” (efficiency transfer) en función de la energía, llevando a cabo una corrección análoga en la curva de eficiencias. En esta comunicación se presentan ambos procedimientos y los resultados obtenidos de aplicarlos tanto en muestras de referencia como sobre un conjunto de muestras medioambientales. El código EFFTRAN nos permite re-obtener factores de una forma mucho más rápida, sin necesitar más recursos que un ordenador y sin consumir tiempo de medida en los detectores. Adicionalmente se presentan las ventajas y desventajas de cada uno de ellos así como las condiciones en las que ambos son aplicables.

Como conclusión principal de este estudio comparativo diremos que, siempre que estemos bajo las condiciones adecuadas, el código EFFTRAN se presenta como una herramienta óptima a la hora de evaluar la transferencia de eficiencia para cada muestra.

Palabras clave: Espectrometría gamma, correcciones por autoabsorción, transmisión directa, transferencia de eficiencia

1. Introducción

Una de las mayores dificultades que nos encontramos en espectrometría gamma a bajas energías cuando caracterizamos muestras ambientales radica en conocer la eficiencia de fotopico para los distintos radionúclidos y diferentes muestras dado

que ésta, depende esencialmente de la energía, de parámetros geométricos y de la matriz de la propia muestra (densidad y Z promedio). Para ello fabricamos estándares o patrones radiotrazados, en la misma geometría de las muestras que vayamos a estudiar, en los cuales conocemos la concentración de actividad A(E). En función de este dato podemos obtener la eficiencia de fotopico en ese patrón:

$$\varepsilon_p = \frac{N}{\tau \cdot I \cdot A(E)} \quad (1)$$

La Ecuación (1) no está sometida a correcciones por decaimiento debido al tiempo transcurrido desde la preparación del patrón y el de medida (entre otros factores). En la expresión anterior, A(E) se expresa en Bq, N es el número de cuentas netas en el fotopico a la energía conveniente (E), τ es el tiempo (en s) de medida en vivo del sistema de detección, I es la intensidad de emisión del radionucleido considerado a esa energía (E) y ε_p es la eficiencia de detección para el patrón o *muestra de calibración*. De esta expresión obtenemos diferentes puntos para cada una de las energías de los radioatrazadores usados en el patrón. Con estos puntos experimentales podemos ajustar una curva en la que interpolar valores de eficiencia para energías que no estén presentes en el patrón. Además, ocurre habitualmente que la matriz del patrón difiere de la muestra por lo tanto necesitamos un *factor de autoabsorción (f)* que nos lleve de esa eficiencia experimental ε_p a la eficiencia real de la muestra ε_r :

$$\varepsilon_r = f \cdot \varepsilon_p \quad (2)$$

El subíndice “r” se referirá a la *muestra real*, el “p” a *los patrones* que se han preparado añadiendo un cóctel de emisores gamma en agua destilada y que reproducen las mismas condiciones geométricas de envasado y medida que las muestras reales. El factor de transmisión (*f*) recoge pues las diferencias que existen entre la autoabsorción producida en la muestra de calibración y en la muestra real, sin más que despejar *f* en la ecuación anterior:

$$f = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_p} \quad (3)$$

Atendiendo a la ecuación (3), una forma directa de obtener este factor vendría dado de trazar la muestra real, obtener su eficiencia, y compararla con la eficiencia del patrón, pero esta vía es demasiado costosa en tiempo y en medios, por lo que en este trabajo buscaremos vías alternativas para calcular ese factor.

En ese sentido y siguiendo los experimentos de transmisión directa iniciados por Cutshall en la década de los 80 [1], una forma de evaluar este factor *f* consiste en situar una fuente puntual emisora gamma tanto sobre la muestra real como una muestra de referencia. Así pues, se obtienen las tasas netas de recuento bajo los picos de emisión de las fuentes puntuales tanto en las muestras reales (R) como

en las de referencia formadas por agua (A). De esta forma, según indica el citado autor, el factor f queda:

$$f = \frac{1 - \left(\frac{R}{A}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{A}{R}\right)} \quad (4)$$

La ecuación (4) es válida siempre y cuando las muestras no sean muy gruesas. Pero, ¿hasta qué punto de gruesas?. Para tratar de evaluar este aspecto se ha recurrido a otro autor, Galloway [2] quien propone una corrección de carácter geométrico para muestras gruesas utilizando como base el mismo ejercicio de transmisión directa planteado por Cutshall. Básicamente la corrección propuesta por este autor consiste en separar una muestra gruesa en N distintas subcapas de espesor Δx cada una y considerar la diferencia en ángulo sólido subtendida por cada subcapa respecto del detector. El factor f queda como un sumatorio extendido desde la primera subcapa hasta la n-ésima que completaría el grosor total de la muestra. La expresión sería:

$$f = \frac{\sum_{n=1}^N \frac{k^n}{(n \cdot \Delta x + d)^2}}{\sum_{n=1}^N \frac{1}{(n \cdot \Delta x + d)^2}} \quad \text{donde } k^N = \frac{R}{A} \quad (5)$$

El parámetro “d” es la distancia entre el detector y la primera de las subcapas de la muestra más cercana a él.

Una contribución importante al desarrollo de métodos semi-empíricos fue el trabajo de Moens [3] donde se expresa la idea de “transferencia de eficiencia” a partir de resultados experimentales con la preparación de patrones, primer denominador en la ecuación (6), y de cálculos teóricos obteniendo las eficiencias absolutas totales tanto para las muestras ($\varepsilon_{T,r}$) como para los patrones ($\varepsilon_{T,p}$):

$$\frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_p} = \frac{\varepsilon_{T,r}}{\varepsilon_{T,p}} \quad (6)$$

$$\text{donde } \varepsilon_T = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\int_V \int_{\omega} [1 - e^{-\mu_d \cdot x_d(r', \omega')}] \cdot e^{-\sum \mu_i \cdot x_i(r', \omega')} \cdot d\omega' \cdot dV'}{\int_V dV'} \quad (7)$$

siendo: V el volumen de la muestra/patrón (que será el mismo pues se miden en las mismas condiciones geométricas), ω el ángulo sólido entre un elemento de volumen dV' de la muestra/patrón (centrado en el punto r') y el cristal activo. μ_d

el coeficiente lineal de atenuación (sin dispersión coherente) para el Ge del detector (que dependerá de la energía), $x_d(r', \omega')$ es la trayectoria rectilínea dentro del detector para un fotón que, originado en r' va en la dirección ω' , $x_i(r', \omega')$ la trayectoria dentro de la muestra que a su vez estará compuesta por distintos materiales (de coeficientes lineales μ_i).

Basándose en [3], La integral en la ecuación (7) ha sido resuelta mediante el método de Monte Carlo por Vidmar [4-5] generando una aplicación denominada EFFTRAN con una interfaz que facilita la tarea a quienes no están familiarizados con la programación. Por este motivo, en este trabajo va a ser utilizado también como vía de obtención de ese factor de autoabsorción f . Otros autores [6-8] también usan la simulación mediante Monte Carlo para la obtención teórica directa o semi-teórica de f , pero esta técnica sólo es posible de llevar a cabo en aquellos laboratorios con especialistas en programación.

2. Dispositivos de medida y metodología.

Como se ha mostrado en la introducción previa, existen diversos métodos para la obtención del factor de corrección por autoabsorción, f . De entre todos los métodos presentes en la bibliografía hemos decidido basarnos en dos. El método de transmisión directa de corte experimental y el de transferencia de eficiencias basado en la aplicación EFFTRAN de carácter computacional.

A su vez evaluaremos el método de transmisión directa de dos formas distintas: mediante las expresiones de Cutshall y Galloway vistas en la introducción. En función de los resultados de este trabajo compararemos la aplicabilidad de estos métodos.

2.1. Sistema de medida.

Este trabajo se ha llevado a cabo con un detector coaxial de Ge de Rango extendido (XtRa) y eficiencia relativa 37.1% con 1,76 KeV de FWHM para la emisión de 1332 keV del ^{60}Co certificado en origen. Este sistema cuenta con un blindaje pasivo de 10 cm de Pb antiguo (lo que hace que no tenga contribución apreciable de ^{210}Pb en el fondo). Además posee un blindaje activo formado por un Veto (centellador de plástico modelo Bicron BC-418) que trabaja en modo anticoincidencia con el XtRa y que ayuda notablemente en la reducción del fondo del sistema de medida [9].

2.2 Metodología.

Primeramente se prepara un patrón en matriz acuosa mediante radiotrazadores, en la misma geometría en el que se almacenarán las muestras, así mediante la Ecuación (1) obtendremos la ϵ_p . Los trazadores emisores gamma utilizados han sido el ^{210}Pb , ^{241}Am , ^{109}Cd , ^{57}Co , ^{139}Ce , ^{113}Sn , ^{85}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co y ^{88}Y , cubriendo desde los 46,5 keV hasta 1836 keV con 14 puntos experimentales, y cinco de ellos por debajo de los 150 keV.

En este trabajo se envasaron tanto las muestras como el patrón en geometría Petri de diámetro 59.03 ± 0.15 mm y altura 12.74 ± 0.05 mm. Una vez envasada y trazada, nuestra matriz acuosa (agua destilada trazada) posee una densidad aparente de 1.02 ± 0.03 g/cm³.

2.2.1 Factor de corrección por auto-absorción mediante EFFTRAN (f_{efftran}).

El software creado por Tim Vidmar se basa en el uso de la simulación Monte Carlo para calcular la eficiencia total (virtual puesto que es simulada), usando la base de datos XCOM [10] y generando una interfaz Excel (con el módulo de Visual Basic activado). En esencia presenta tres ventanas con las siguientes características (Versión 1.2 del programa):

-Detector: donde se configuran las medidas internas de cada elemento del detector y el material del que está compuesto. La Figura 1 recoge el aspecto de esa ventana.

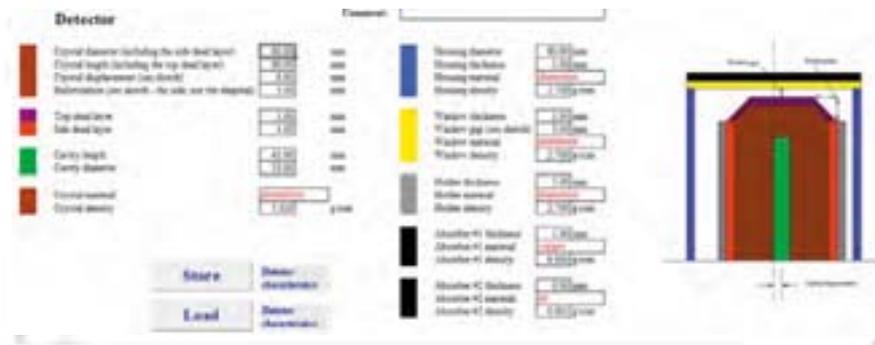


Figura 1. Aspecto de la ventana “detector” del EFFTRAN

-Source: donde se configuran los parámetros geométricos y composición tanto para el patrón preparado, como la muestra real. Figura 2.

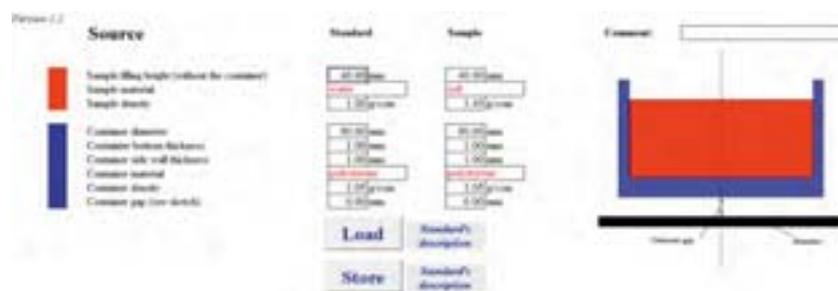


Figura 2. Aspecto de la ventana “source” del EFFTRAN

-Efficiency: Ventana en la que hay que introducir los valores experimentales obtenidos para la eficiencia de fotopico en la muestra patrón. En ese momento se genera una curva con los datos experimentales. A continuación, una vez definidos todos los parámetros tanto de detector como de las muestras/patrón, se presiona el botón “Transfer Efficiency” y el programa empieza a ejecutar cálculos. Segundos después, se habrán calculado las correspondientes eficiencias totales, y usando los datos de la eficiencia experimental del patrón, a través de la ecuación (6), se

generarán en esta ventana, los correspondientes valores estimados en eficiencia de fotopico para la muestra en cuestión representándose una segunda curva de eficiencia asociada a la muestra. Del cociente entre ambas eficiencias, resultará el valor de f_{efftran} . Estas tablas y gráficas aparecen reflejadas en la Figura (3).



Figura 3. Aspecto de la ventana “efficiency” del EFFTRAN

2.2.2 Factor de corrección por auto-absorción experimental mediante transmisión directa con fuentes puntuales (f_{cut} y f_{gall}).

Se llevará a cabo un ejercicio de transmisión con fuentes puntuales sobre cada muestra y el patrón. Se usará un juego de fuentes tal que cubran el rango energético de interés (^{210}Pb , ^{57}Co , ^{133}Ba , ^{137}Cs y ^{60}Co). Un ejercicio típico de transmisión supone llevar a cabo la medida del patrón durante 1 hora aproximadamente y entorno a 2 horas la muestra en cuestión. Estos tiempos son cortos puesto que las fuentes puntuales son ciertamente activas (en comparación con las muestras medioambientales). Y en ese sentido se controla que el tiempo muerto del detector nunca supere el 2% porque para tiempos muertos elevados, el espectro obtenido puede presentar efectos de deformación en los espectros.

f_{cut} : se obtendrá de aplicar la ecuación (4). En ella, R es la tasa en cuentas por segundo obtenida de realizar la transmisión sobre las muestras, y A sobre los patrones de agua.

f_{gall} : se obtendrá de aplicar la ecuación (5). Donde se tiene el valor R/A usado anteriormente y se aplica un sumatorio tras dividir convenientemente en subcapas de espesor constante, tanto la muestra, como el patrón (repetimos de nuevo aquí que ambos tendrán siempre la misma geometría, por lo que le corresponderán el mismo número de subcapas).

Tanto los valores experimentales f_{cut} como f_{gall} se obtendrán en un rango energético que va desde los 46,5 KeV del ^{210}Pb hasta 1333 Kev del ^{60}Co . Posteriormente se ajustarán a una función que describa su comportamiento para poder interpolar cuando se necesiten valores distintos de los que suministran las fuentes puntuales con las que se ha llevado a cabo la transmisión.

2.2.3 Ajuste de los f en función de la energía $F(E)$

Al igual que ocurre con las curvas de eficiencia obtenidas a partir de datos experimentales también los coeficientes f se pueden ajustar a funcionales $F(E)$ sobre las que interpolar según las energías a las que necesitemos saber un f determinado. En este sentido, se han probado varias funcionales, del tipo dado por la ecuación (8) obtenida de [6]. No obstante, sabiendo que la atenuación de fotones gamma viene dada por exponenciales, se ha buscado entre la librería que tiene un software de tratamiento estadístico de datos como es el Origin v 8.0 encontrando otro tipo de funcionales que también pueden describir este comportamiento. En este sentido se han usado exponenciales, ecuación (9) aunque finalmente nos hemos quedado con una combinación lineal de exponenciales, ecuación (10), pues de estos tres grupos de funciones, la de mejor ajuste tras un test de χ^2 ha sido esta última.

$$F(E) = a + \frac{b}{E} + \frac{c}{E^2} \quad (8)$$

$$F(E) = a(1 - e^{-bE}) \quad (9)$$

$$F(E) = a + b \left(1 - e^{-\frac{E}{c}}\right) + d \left(1 - e^{-\frac{E}{e}}\right) \quad (10)$$

Esta elección, conlleva el uso de cinco parámetros (a,b,c,d,e) a nuestra función $F(E)$, pero dados los conjuntos de datos experimentales que manejamos, estamos en condiciones de poder aplicar esta parametrización con buenos resultados.

2.3 Muestras

La metodología anteriormente expuesta se va a aplicar sobre un grupo de 6 muestras de concentración de actividad conocida. En su mayoría proceden de ejercicios de intercomparación a nivel internacional o se han obtenido como materiales de referencia suministrados por la IAEA.

Una muestra procedente de una industria NORM, la industria de pigmentos del dióxido de titanio, formada por ilmenita (compuesta de TiO_2 al 50-60% y óxidos Férrico y Ferroso al 45% aproximadamente) etiquetada como A-TOLV, será representativa de un material con alta densidad (doble que la del agua, Tabla 1). Esta muestra, al tratarse de materia prima no tiene perturbado su equilibrio secular ni en la serie del ^{238}U ni en la del ^{232}Th [11].

Otra muestra (etiquetada como NPL- α), en este caso agua trazada procedente de un ejercicio de intercomparación de la NPL en 2010 (y densidad la del agua, Tabla 1), será usada como matriz muy similar en composición a la matriz en la que se ha preparado el patrón.

Cuatro muestras, dos de suelo (la etiquetada como IAEA444 con densidad similar al agua y la IAEA326 más densa) procedentes de ejercicios de intercomparación

y otras dos adquiridas como material de referencia (minerales de U y Th), proceden de la IAEA.

Se ha generado así un abanico en densidades y composición que pondrán a prueba la metodología empleada.

Muestra	ρ (g/cm ³)	Matriz
A-TOLV	1,80±0,06	Ilmenita
NPL- α	1'21±0,04	Acuoso
IAEA 326	1,18±0,04	Suelo
IAEA444	1,02±0,03	Suelo
IAEA RGU	1,20±0,03	Mineral U
IAEA RGTh	1,13±0,04	Mineral Th

Tabla 1. Densidad aparente en las muestras usadas en este trabajo.

2.4 Criterio de validación

Una vez obtenidos los resultados en los distintos valores de f (f_{cut} , f_{gall} y f_{efftran}) para cada muestra, se aplicaran sobre el correspondiente valor de la eficiencia experimental (ϵ_p) y se obtendrá la eficiencia (mediante la ecuación (2)) que se corresponde a cada muestra (ϵ_r). Con ella, aplicando una ecuación análoga a la ecuación (1) se tendrá la concentración de actividad de la muestra (V_{obtenido}) y se comparará con el valor de referencia ($V_{\text{referencia}}$). El criterio de comparación será el parámetro Z-Score, definido según la siguiente ecuación:

$$Z - score = \frac{V_{\text{obtenido}} - V_{\text{referencia}}}{0,10 \cdot V_{\text{referencia}}} \quad (11)$$

Los resultados se clasificarán según el valor absoluto de este parámetro, que de acuerdo con el criterio de la IAEA [12] será:

- Satisfactorio si $|Z\text{-score}| \leq 2$
- Cuestionable si $2 < |Z\text{-score}| < 3$
- Insatisfactorio si $|Z\text{-score}| \geq 3$

3. Resultados y discusión

Tanto de f_{cut} como f_{gall} se tienen 8 puntos experimentales dados por las energías de las fuentes puntuales usadas en la transmisión. Por otro lado, f_{efftran} tiene 14 puntos que alcanzan hasta los 1836 keV generados por el software partiendo de las emisiones del patrón preparado. No obstante, en la Figura 4 se han mostrado sólo los 11 primeros hasta los 662 keV, pues a mayores energías el valor de f_{efftran} es la unidad. Los resultados en la Figura 4 se muestran con incertidumbres a $1-\sigma$, si bien en la tabla 2 no se muestran las incertidumbres en las columnas de concentración de actividades que oscilan entre el 7 y el 12%.

Independientemente de obtener valores en un amplio rango de energía, el trabajo aquí expuesto se centrará fundamentalmente en explorar los valores inferiores a 100 keV que son los que más acusan este efecto.

3.1 Valores de f_{cut} , f_{gall} , f_{efftran} y cálculo de concentración de actividades

Aplicando la metodología descrita para el cálculo del factor de autoabsorción se obtienen tres grupos de datos para cada muestra. En el caso de la muestra A-TOLV los tres grupos de resultados se muestran en la Figura 4.

La línea continua trazada en rojo en la figura 4, se corresponde con una ecuación análoga a la (10) en función de cinco parámetros (a, b, c, d, e) siendo la E la variable independiente.

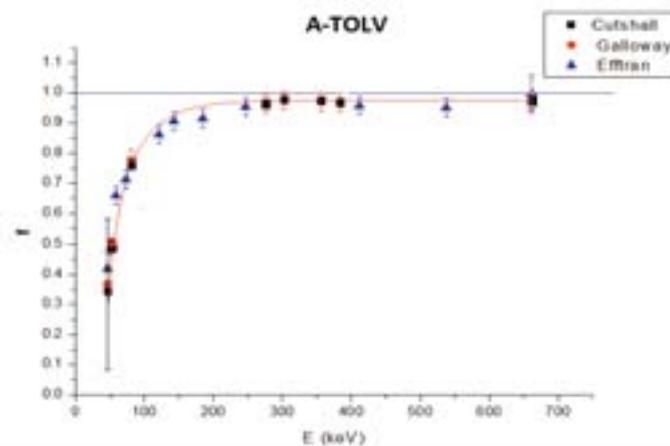


Figura 4. f obtenido de tres formas diferentes representado frente E para una muestra de ilmenita.

Se observa en esta figura 4 un comportamiento similar entre los tres grupos de datos (Cutshall, Galloway y Efftran), con tendencia hacia la unidad a valores altos de energía como cabría esperar pues la comparación entre la autoabsorción en el patrón y la muestra tiende a ser la misma para valores altos de energía. Comentar que en esta muestra en particular, dada su alta densidad y composición con un Z promedio elevado, ocurre que la menor energía del ^{210}Pb (46,5 keV) presenta mucha incertidumbre puesto que había muy poca estadística en ese fotopico debido a la fuerte autoabsorción que presenta esta matriz.

La comparación de los tres grupos de resultados de f , con la funcional elegida $F(E)$, se presenta en forma de residuos para esta muestra A-TOLV en la figura 5 donde se observa como casi todos los residuos se encuentran entre el $\pm 5\%$ (representado por sendas líneas verdes discontinuas) con simetría entorno de la línea de residuo cero, lo que refleja un ajuste aceptable.

Los resultados obtenidos sobre las distintas muestras por transmisión y mediante computación se muestran en la Tabla 2. También los valores de concentración de actividad sin corregir y corregido por transmisión, en paralelo con los valores de referencia.

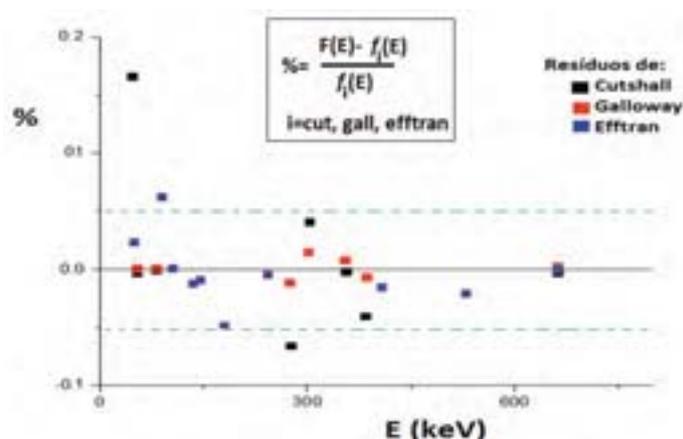


Figura 5. Residuos en % de los distintos f en relación al ajuste con la función $F(E)$ en la muestra A-TOLV.

En general, los resultados de f en la Tabla 2 indican que en los casos más extremos hay que corregir hasta un 200% el valor de la eficiencia entre el patrón y la muestra real, lo que pone de manifiesto hasta qué punto es importante aplicar esta corrección. Y también se puede observar cómo, cuando las dos matrices son iguales, f vale la unidad (muestra NPL-alfa) en todo el rango de energías.

Muestra	Emisor	E(keV)	Bq/kg sin corregir	f			Bq/kg referencia	Bq/kg corregido		
				cutshal	galloway	efftran		cutshal	galloway	efftran
A-TOLV	^{210}Pb	46,5	46	0,36	0,35	0,4	105	128	131	115
	^{234}Th	63,3	28	0,6	0,64	0,7	105	47	44	40
	^{230}Th	67,7	82	0,65	0,69	0,73	105	126	119	112
IAEA-444	^{210}Pb	46,5	49	0,91	0,91	0,8	48	54	54	61
	^{241}Am	59,6	50	0,95	0,97	0,89	55,6	53	52	56
	^{137}Cs	662	53	1,01	1	0,98	68,5	52	53	54
IAEA-RGTh	^{232}Th	63,8	3000	0,8	0,82	0,7	3250	3750	3659	4286
	^{228}Th	216	3300	0,85	0,87	0,8	3250	3882	3793	4125
	^{208}Tl	277	3000	0,87	0,88	0,86	3250	3448	3409	3488
IAEA-RGU	^{210}Pb	46,5	4873	0,81	0,82	0,72	4940	6016	5943	6768
	^{234}Th	63,3	3861	0,85	0,88	0,79	4940	4542	4388	4887
	^{230}Th	67,7	4562	0,83	0,8	0,85	4940	5496	5703	5367
NPL-alfa	^{210}Pb	46,5	9,09	0,99	1,01	0,98	10,02	9	9	9
	^{241}Am	59,6	4,18	0,99	1	1	5,15	4	4	4
	^{234}Th	63,3	5,35	1	0,99	1,01	5,15	5	5	5
IAEA-326	^{210}Pb	46,5	41,5	0,62	0,61	0,72	53	67	68	58
	^{234}Th	63,3	16,7	0,68	0,67	0,79	27	25	25	21
	^{228}Ac	338	35	0,72	0,72	0,87	39	49	49	40

Tabla 2. Concentración de actividad [13] de distintos radionucleidos para distintas matrices y valores de los coeficientes de autoabsorción

Atendiendo a la transmisión, los resultados entre Cutshall y Galloway son prácticamente indistinguibles. Esto era de esperar puesto que las muestras miden 13 mm de altura y Cutshall plantea su método para muestras no superiores a 20 mm [1] mientras Galloway [2] extiende este método hasta muestras de 40 y 50mm.

Comparando transmisión con *efftran* sí se observan leves diferencias sin que exista un patrón de comportamiento sistemático entre ambos métodos, lo que indica que los resultados dependen notablemente del efecto matriz de la muestra. En este sentido el código *efftran* está más limitado, pues las cuatro muestras de la IAEA han sido simuladas en el software como matriz tipo “suelo” de forma que la única diferencia (ya que la geometría es la misma para todas) era la densidad entre ellas. En este punto, dos suelos con orígenes distintos que tuvieran la misma densidad, envasados en la misma geometría, tendrían los mismos coeficientes, por lo que posibles diferencias entre ellos en composición, no serían tenidas en cuenta por el software. Aquí se estaría aplicando entonces un análisis análogo al planteado en [14] donde se generan funciones que dependen de la densidad para corregir la autoabsorción.

3.2 Resultados en el test Z-score

Una vez corregida la actividad por el correspondiente f , re-obtenemos las concentraciones de actividad y las comparamos con los valores de referencia según la ecuación (11). La figura 6 recoge los resultados de este test donde se aprecian en general resultados positivos en los que, siguiendo el criterio de la IAEA, el 67% serían satisfactorios, 24% cuestionables y el 9% serían desechados.

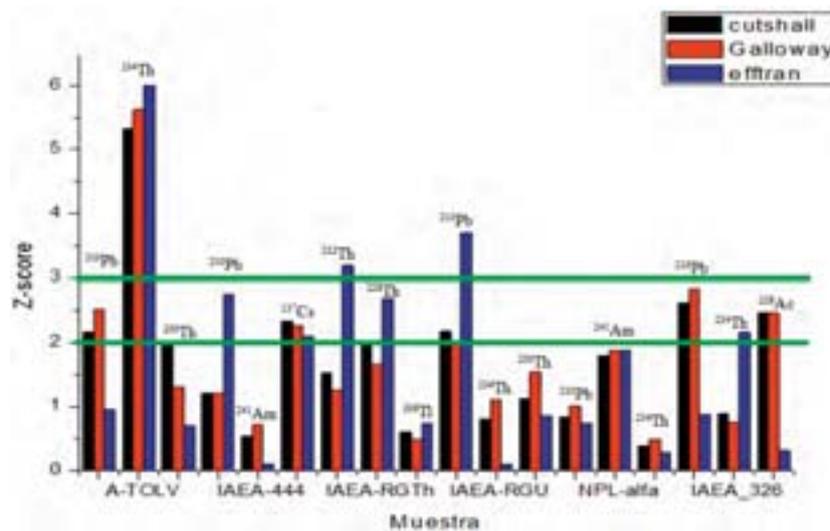


Figura 6. Valores del z-score (cada radionucleido comprende tres barras verticales)

Si agrupamos estos resultados por metodología y aplicamos el test se puede concluir de la tabla 3 que la transmisión corregida por ángulo sólido de Galloway genera los mejores resultados siendo ligeramente superiores al modelo de Cutshall

y que ambos métodos de transmisión superan en calidad de resultados, al programa EFFTRAN.

Metodología	% satisfactorio	% cuestionable	% Insatisfactorio
Trans. Cutshall	66,7	27,8	5,6
Trans. Galloway	72,2	22,2	5,6
EFFTRAN	61,1	22,2	16,7

Tabla 3. Resultado de aplicar el test de Z-score según metodología usada.

3.3 Comparativa entre métodos teniendo en cuenta otros factores

Desde un punto de vista práctico, las correcciones por transmisión requieren de varias medidas extra de corta duración además de contar con un conjunto de fuentes puntuales que cubran el rango energético deseado. A esto hay que añadir el tiempo de análisis de estos espectros adicionales así como de implementar hojas de cálculo para el cálculo de f y su posterior ajuste con funcionales del tipo de la ecuación (11) mediante programas como por ejemplo Origin. En cambio, el uso del software EFFTRAN sólo requiere de un ordenador y el tiempo empleado en realizar los cálculos no supera unos segundos sin necesitar nada del material ni el tiempo que la metodología de transmisión mediante fuentes puntuales requiere. Por lo que desde el punto de vista práctico, este software se presenta como una muy buena opción para un laboratorio que está comenzando a realizar correcciones por autoabsorción y que no dispone de mano de obra ni tiempo extra de medida en los detectores.

Por contra, se ha mostrado que la transmisión con fuentes puntuales permite una mayor adaptación a cada muestra real frente a la limitación en cuanto a matrices con las que puede trabajar el programa EFFTRAN (sílice, suelo y agua en la versión 1.2 del software usado en este trabajo).

Adicionalmente, en el uso del EFFTRAN se necesitan conocer parámetros internos del detector que en principio no vienen especificados por el fabricante, tales como medidas internas o composición de todos sus elementos. A la hora de implementar estos parámetros, tampoco se permiten más que unos cuantos elementos comúnmente usados en la fabricación de detectores, y en nuestro caso particular, una capa del endcap y la ventana del detector han sido simuladas con materiales parecidos pero no exactamente los mismos que las componen pues estos materiales no estaban implementados en la aplicación.

4. Conclusiones.

A la vista de los resultados obtenidos podemos comprobar que los distintos métodos propuestos son válidos en el cálculo del factor f en geometría Petri. Si bien los métodos de transmisión generan mejores resultados que la simulación mediante EFFTRAN.

El hecho de que la muestra tenga un espesor delgado (13 mm) hace que en la mayoría de las muestras, el f difiera entre el 5-10% respecto de la unidad a bajas energías siempre que la densidad no supere el 20% la del agua (que ha sido la matriz con la que se ha comparado cada muestra real). Se observa entonces que las correcciones a baja energía son del orden de la incertidumbre asociada a la concentración de actividad, pero no por eso debemos dejar de aplicarlas. De tal forma que nos acerquemos cada vez más al valor real de concentraciones de actividad para nuestras muestras.

Desde un punto de vista práctico, el código Efftran presenta más ventajas que los métodos de transmisión pues no requiere tiempo de medida en los detectores, necesitando un ordenador no muy potente, y ningún conocimiento de programación por parte del personal de laboratorio. Por el contrario la transmisión directa requiere que poseamos una colección de fuentes puntuales, aparte de consumir tiempo y recursos en el laboratorio. Desde este prisma, y dado que los resultados son aceptables con este método computacional, se plantea como una buena opción para corregir por autoabsorción las muestras en aquellos laboratorios que se plantean llevar a cabo este tipo de correcciones sin poseer muchos medios humanos/materiales.

5. Agradecimientos.

Este trabajo ha contado con la inestimable coordinación de los doctores R. García-Tenorio y S. Hurtado. Se agradece al Consejo de Seguridad Nuclear la financiación de parte de este trabajo.

Referencias

- [1] Cutshall N.H., Larsen IL. y Olsen C.R. “Direct analysis of ^{210}Pb in sediment samples: Self-absorption corrections”. Nucl. Instr. And Meth, 1983; 206, 309
- [2] Galloway R.B. Correction for sample self-absorption in activity determination by gamma spectrometry, Nuclear Instruments and Methods A, 1991; 300, 367-373.
- [3] Moens L., J. De Donder, X. Lin, F. De Corte, A. De Wispelaere, A. Simonits, J. Hoste.” Calculation of the absolute peak efficiency of gamma-ray detectors for different counting geometries”. NIM, 1981.187: 451-472.
- [4] Vidmar T. “EFFTRAN—A Monte Carlo efficiency transfer code for gamma-ray spectrometry”. NIM A,2005. 550: 603–608.
- [5] Vidmar T, Andrej Likar (2005): Calculation of total efficiencies of extended samples for HPGe detectors. NIM A,555: 251–254.
- [6] Hurtado S., Villa M., Manjón G., García-Tenorio R. “A self-sufficient and general method for self-absorption correction in gamma-ray spectrometry using GEANT4”. Nucl. Instr. And Meth. A . 2007, 580; 234–237.

- [7] Jurado M., A. Fernández, N. Cornejo, D. Pérez. “Monte Carlo simulation of the self-absorption corrections for natural samples in gamma-ray spectrometry”. *Applied Radiation and Isotopes*, 2002. 57(6);893-898.
- [8] García-Talavera M. y Peña V. “A hybrid method to compute accurate efficiencies for volume samples in γ -ray spectrometry”. *ARI*, 2004.60, 227-232.
- [9] Hurtado S. “Análisis de la respuesta de espectrómetros gamma de fondo bajo y su simulación mediante el método de Monte Carlo”. Tesis Doctoral, Dpto. Física Atómica, Molecular y Nuclear. Universidad de Sevilla (2004).
- [10] Berger M.J., Hubbell J.H., Seltzer S.M., Chang J. , Coursey J.S. , Sukumar R. , y Zucker D.S. . XCOM: Photon Cross Sections Database <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html>
- [11] J. Mantero, M. Lehitane, S. Hurtado and R. García-Tenorio. “Radioanalytical determination of actinoids in refractory matrices by alkali fusion”. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2010. 286:557–563
- [12] IAEA 2008. Worldwide proficiency test: determination of naturally occurring radionuclides in phosphogypsum and water. IAEA-CU-2008-03.
- [13] The IAEA Database of Natural Matrix Reference Materials. (2003). <http://www-naweb.iaea.org/nahu/nmrm/nmrm2003/index.htm>
- [14] Bolivar J.P., Garcia-Tenorio R., Garcia-León M. “A method for the determination of counting efficiencies in gamma-spectrometric measurements with HPGe detectors”. *Nucl. Instr. And Meth. A* 382 (1996) 495–502.

Funcionamiento de una bomba de aspiración de aire de alto flujo en un Laboratorio de Radiactividad Ambiental. Problemas y soluciones.

Nayra R. Perestelo^a; J. Hernández-Armas^a

^aLaboratorio de Física Médica y Radioactividad Ambiental, Departamento de Medicina Física y Farmacología, Universidad de La Laguna, 38320 La Laguna, Tenerife, España. Tel.:+34922 319422; fax: +34922 319414. fimerall@ull.es

1. Introducción

El Laboratorio de Física Médica y Radiactividad Ambiental de la Universidad de La Laguna (FIMERALL) forma parte de la redes de muestreo REM (Red Espaciada de Estaciones de Muestreo, red densa) y REVIRA (Red de Vigilancia Radiológica Ambiental) del Consejo de Seguridad Nuclear.

La bomba de alto flujo de aire de la que dispone FIMERALL, modelo PTI ASS/500, se adquirió a finales del año 2000 y se encuentra ubicada a, aproximadamente, 300 metros sobre el nivel del mar. El caudal inicial que presentaba esta bomba con un filtro de polipropileno recién puesto, se encontraba en un rango de 650-750 m³/h, llegando en algunos casos a alcanzar los 800 m³/h. Con un caudal inicial dentro de este rango, el volumen total muestreado, en filtros expuestos durante una semana, depende fundamentalmente del grado de colmatación del filtro. Así, los caudales finales obtenidos variaban entre 150-450 m³/h obteniéndose volúmenes totales entre 65000-90000 m³. Hay que tener en cuenta que el grado de colmatación depende de varios factores tales como el tráfico rodado, la humedad relativa, la temperatura, etc. Cabe destacar que en Tenerife (Islas Canarias) por su situación geográfica, no es rara la llegada de intrusiones de polvo sahariano en suspensión (conocida como Calima) en cotas muy bajas. Este fenómeno produce la deposición de cantidades abundantes de material particulado en la isla. Estudios llevados a cabo en el laboratorio durante años han revelado que durante estos periodos el caudal inicial de la bomba de alto flujo desciende bruscamente (≈ 450 m³/h) y además se detecta ¹³⁷Cs en los filtros muestreados en estos periodos [1].

2. Objetivos

El objetivo de este trabajo, concebido como una nota técnica, es el estudio de los problemas que ha presentado una bomba de alto flujo en la estación de medida del laboratorio FIMERALL y establecer cuáles podrían ser las soluciones a los mismos.

3. Resultados

A finales del año 2010, la bomba de alto flujo de FIMERALL comienza a presentar los problemas técnicos que enumeramos a continuación y que se presentaron a lo largo del primer semestre de 2011 y que, en orden cronológico fueron:

1. La Unidad de control DFM95E, de que está dotada la bomba, seguía indicando y contando volumen de aire a su través, incluso una vez parada la bomba.
2. El caudal inicial (con el filtro nuevo) presentaba variaciones considerables de una semana de muestreo a otra sin que hubiera causa atmosférica aparente.
3. El caudal inicial, en el mejor de los casos, era notablemente inferior (<500 m³/h) al de otros laboratorios de la Red y al caudal inicial detectado en años anteriores en FIMERALL.
4. Se detectó un ruido no habitual, tipo zumbido intenso, durante el funcionamiento del equipo.

Para la resolución de estos problemas, que fueron apareciendo sucesivamente con el paso de varias semanas, se han llevado a cabo una serie de medidas correctivas que se describen con detalle.

En un principio, se detectó un error en la unidad de contaje: seguía midiendo caudal de aire al parar la bomba. En este momento el laboratorio se pone en contacto con el representante comercial en España y siguiendo sus indicaciones se procedió a limpiar el tubo de Prandtl del equipo para la medida del caudal de aire, en un baño de ultrasonidos y posteriormente con alcohol para eliminar posibles obstrucciones en el mismo. Una vez terminado el proceso se volvió a colocar el tubo de Prandtl correctamente alineado en su posición y cuidando la buena disposición de las mangueras de conexión. Sin embargo, no se observó ningún cambio: el problema del falso contaje persistía.

El siguiente paso dado para resolver este problema fue el chequeo de la fuente de alimentación de la unidad DFM95E. Se observó que algunos condensadores no se encontraban en buenas condiciones, dando lugar a fugas y posibles offset de la fuente de alimentación. Se procedió, por tanto, al cambio de los condensadores.

Mientras se chequeaba la unidad averiada, se decidió adquirir una nueva unidad, instalándola inmediatamente a su llegada al laboratorio, con el objetivo de mantener el compromiso del laboratorio de realizar continuamente las medidas del contenido radiactivo en los aerosoles atmosféricos. La unidad venía calibrada con certificado expedido por el laboratorio PTI (Alemania) en Octubre de 2011. También se procedió a cambiar los tubos de silicona conectados a la unidad, el tubo de Prandtl y la sonda de temperatura.

Una vez reparada la unidad antigua decidimos hacer comparaciones con la nueva unidad para comprobar que funcionaba correctamente y que además ambas medían igual. Comprobamos que el caudal medido con una unidad y con otra durante una hora y en las mismas condiciones (con un filtro nuevo) era aproximadamente el mismo. Aunque con el cambio de los condensadores en la unidad antigua el problema del contaje del aire al parar la bomba se solucionó, decidimos dejar instalada la nueva unidad. El caudal seguía siendo notablemente inferior al proporcionado por el equipo en sus primeros tiempos de funcionamiento.

Al cabo de pocos días después de estar funcionando la unidad de contaje nueva, se detecta un ruido no habitual en el equipo. En un principio se consideraron como causas del mismo un mal funcionamiento del motor eléctrico. Un técnico especialista en motores de este tipo lo chequeó, indicando que el ruido era normal y que no observaba calentamiento del motor. Con un tacómetro midió las revoluciones por minutos del motor que fueron de 2980 r.p.m.. Sin embargo, el problema del ruido persistía y además observamos que el caudal inicial seguía siendo más bajo ($<500\text{m}^3/\text{h}$) que el detectado en bombas similares de otros laboratorios de la red REM y que el detectado en FIMERALL en los primeros años de funcionamiento.

Posteriormente se comprobó la estanqueidad en las mangueras que configuran el circuito de aire. Se observó que en una de las mangueras se producía una pérdida de aire por una fisura y se realizó el cambio de las mismas. Después de este cambio se produjo un aumento momentáneo del caudal inicial a $730\text{ m}^3/\text{h}$. Sin embargo, al realizar el cambio del siguiente filtro el caudal volvió hasta los valores bajos ya indicados.

Ante esta falta de resultados positivos, se consideró que el problema podía estar en el motor, pese a las observaciones hechas por el técnico que había procedido a su revisión. Se cambiaron los rodamientos del motor debido a la sospecha de que el ruido inusual se debía a los mismos. El motor posee dos rodamientos y se observó que efectivamente habían perdido el engrasamiento al estar rota la tapa. Una vez realizado el cambio se produce un aumento del caudal que dura aproximadamente tres días. A los tres días decae otra vez el caudal, sin ninguna justificación. La parte positiva fue que el ruido intenso que se percibía antes, desapareció.

El problema de bajo caudal y oscilaciones del mismo persistía. Se procedió al cambio de juntas de goma que sellan el portafiltros y la entrada de aire al sistema. Así mismo, se limpiaron y engrasaron los tornillos de sujeción de la tapa de la unidad al portafiltros. Una vez realizadas estas variaciones el problema persistía: el caudal seguía siendo bajo.

Ante esta situación se contacta con el técnico alemán que había participado en la fabricación de la bomba de alto flujo y se le comunica el problema. El técnico indica una serie de comprobaciones que había que hacerle a la bomba para comprobar el correcto funcionamiento de la misma y que se resumen seguidamente, transcribiendo los correos que envió:

1. Comprobar la correcta colocación del tubo de Prandtl.
2. Inspeccionar los tubos de silicona, especialmente los conectados al tubo de Prandtl y a la caja electrónica, comprobando que no están deformados ni presentan roturas.
3. Medir la depresión cuando el flujo de aire se aproxima a cero. Esta medida se puede realizar utilizando un filtro de plástico en lugar de un filtro de polipropileno y la depresión debe dar 40 hPa. La depresión se puede medir en el pin 8 de la caja

electrónica de la unidad DFM 95E (10 V = 1032 hPa). Esta medida se llevó a cabo midiendo el voltaje en el pin 8 y calcular la presión correspondiente cuando la bomba está parada (p_0) y a continuación medir la depresión restándole a esta presión la calculada cuando la bomba está funcionando con el filtro de plástico. De esta manera la depresión (D) sería: $D = p_0 - p$. En nuestro caso el valor obtenido es aproximadamente 40 hPa.

4. Comprobar el tubo de Prandt de la siguiente manera: introducir alcohol isopropílico en el tubo y observar la salida del mismo por el agujero central y por los agujeros laterales (1 y 4, respectivamente). Si este test es correcto, secar el tubo a 85°C durante 2 horas para eliminar los restos de líquido que puedan quedar en el interior.

Una vez llevadas a cabo estas indicaciones, se concluyó que el equipo cumplía los requisitos técnicos que se nos habían indicado. Sin embargo el caudal seguía siendo bajo.

A pesar de haber sido revisado el motor, se contactó de nuevo con el técnico. Al comentarle la persistencia el problema nos sugirió instalar un variador al motor, además de comprobar la limpieza de la turbina y sellamiento de todas las juntas de las aspas. Al instalar el variador, se aumentaron las revoluciones del motor de 50 a 60 ciclos, generando un caudal inicial, con un filtro nuevo, de aproximadamente 780 m³/h. Los caudales finales registrados han sido en torno a 550 m³/h. Así, el volumen total registrado, en un periodo de tiempo de muestreo de una semana, era de aproximadamente 120.000 m³.

Durante algún tiempo se ha estado procediendo a encender manualmente las lámparas de infrarrojos que evitan la humidificación del filtro. Para completar las actuaciones de mantenimiento correctivo realizadas hasta ahora, se decidió instalar un temporizador, de tal manera que el IR se encienda durante toda la noche desde las 20 horas a las 8 horas del día siguiente.

4. Conclusiones

El funcionamiento de las bombas de aire de alto flujo se puede comprobar a través de todas las indicaciones que presentamos en esta comunicación y que han sido propuestas tanto por el técnico fabricante de estos equipos como por la empresa suministradora de los mismos. Estas actuaciones técnicas han permitido un conocimiento exhaustivo del equipo y la instauración de un protocolo de mantenimiento preventivo para asegurar el buen funcionamiento del mismo. Podemos concluir que la instalación de un variador en la bomba permite obtener de manera sencilla y efectiva el caudal deseado o requerido. Durante los meses de “correcto” funcionamiento, no se ha observado variación significativa en las concentraciones de radionúclidos medidos en relación con los valores anteriores.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Seguridad Nuclear por la financiación prestada para llevar a cabo esta investigación. Así mismo, desean expresar su

agradecimiento a Julio Martín Delgado, cuya actuación técnica ha sido fundamental para la recuperación del equipo.

6. Referencias

[1] L. Karlsson, F. Hernandez, S. Rodríguez, M. López-Pérez, J. Hernandez-Armas, S. Alonso-Pérez, E. Cuevas., Using ^{137}Cs and ^{40}K to identify natural Saharan dust contributions to PM10 concentrations and air quality impairment in the Canary Islands. *Atmos. Environ.* 2008, 7034-7042.

[2] Sofía Luque Heredia, Inmaculada Marugán Tovar, Carmen Rey del Castillo, Rosario Salas Collantes, Agustina Sterling Carmona, Lucila M^a Ramos Salvador. Programas de Vigilancia Radiológica Ambiental. Consejo de Seguridad Nuclear.

[3] Manual de instrucciones, ASS-500. Physik-Technik-Innovation (PTI). U. Fischer.

Análisis de la transferencia de radionucleidos antropogénicos a plántulas de trigo en condiciones controladas de laboratorio

G. Muñoz

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

Resumen

Como consecuencia de diversos depósitos radiactivos (pruebas nucleares atmosféricas, accidentes, etc.), se han introducido en la naturaleza radionucleidos de origen antropogénico en múltiples ecosistemas, pudiendo llegar a entrañar un riesgo para la salud humana, siendo la transferencia de los mismos desde el suelo a los cultivos de consumo, una de las posibles vías de incorporación de los mismos. En ecosistemas fuertemente contaminados radiactivamente, uno de los mecanismos usados para disminuir dicha transferencia es el uso de fertilizantes potásicos, con los que se consigue reducir la movilidad del radiocesio. Sin embargo, la influencia que el uso de fertilizantes como contramedidas, para la reducción de la transferencia de otros radionucleidos antropogénicos, como el ^{90}Sr , ha sido estudiada con menor intensidad que para el radiocesio. Para contribuir a paliar esta relativa falta de conocimiento, se ha realizado el cultivo de plántulas de trigo, en condiciones controladas de laboratorio, sobre un suelo que poseía cantidades bien conocidas de ^{137}Cs y ^{90}Sr . A éste se le ha añadido varias concentraciones de distintos tipos de fertilizantes de uso común en la agricultura (NPK y DAP). A la vista de los resultados obtenidos para la transferencia del ^{137}Cs , se observa que el fertilizante tipo NPK tiene una mayor influencia que el fosfato diamónico, aumentando la concentración del radiocesio en las raíces, pero reduciéndola en el tallo. Para el ^{90}Sr , el fertilizante tipo NPK también es el que ha demostrado tener una mayor influencia, aumentando su concentración en el tallo y reduciéndola en las raíces.

Palabras clave

Transferencia, ^{137}Cs , ^{90}Sr , fertilizantes, plántulas de trigo

I. Introducción

Debido a las pruebas con armas nucleares en la atmósfera llevadas a cabo durante los años 1950 y 1960, y como consecuencia de los diferentes accidentes nucleares que se han producido, se han liberado a la atmósfera una serie de radionucleidos artificiales (^{131}I , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu y ^{240}Pu , entre otros) [1].

La transferencia de los radionucleidos a las plantas, se produce por diversas causas, como son la absorción desde el suelo o la deposición directa sobre las plantas. Posteriormente, el hombre puede consumir directamente estos vegetales o bien a animales que han sido alimentados con pastos o piensos contaminados, pudiendo ser ésta una vía importante de incorporación de radionucleidos al hombre. Con el objeto de reducir en lo posible la contaminación

producida por los radionucleidos introducidos en el ambiente, se han utilizado y estudiado posibles contramedidas. La aplicación de fertilizantes es una muy utilizada, y en mayor medida cuando éstos contienen potasio, de tal forma que, en un suelo contaminado con ^{137}Cs , al que se le aplican fertilizantes en forma de cloruro potásico, de sal potásica al 30% o de adularia (mineral, variedad de la ortoclasa), como fuente de potasio, reduce significativamente la transferencia de ^{137}Cs a la planta [2-5]. En áreas fuertemente contaminadas por el accidente nuclear de Chernóbil, tras la aplicación de diferentes proporciones de fertilizantes con diversos contenidos en cal, en fosfatos y en potasio, se observó que la concentración, existente en la planta, de ^{137}Cs cayó entre 2-7 veces [6]. El uso de fertilizantes inorgánicos como contramedidas se basa en la saturación de la solución del suelo con cationes estables químicamente análogos a los radionucleidos sobre los que se quiere actuar [3].

El principal objetivo del presente estudio es analizar la influencia que fertilizantes inorgánicos comúnmente utilizados en la agricultura tienen sobre la transferencia de ^{137}Cs y ^{90}Sr a plántulas de trigo desarrolladas en condiciones controladas de laboratorio. Para ello se usó un procedimiento basado en el método de plántulas de Neubauer [7], en el que se adicionó una cantidad conocida de dichos radionucleidos y fertilizantes al suelo utilizado para el cultivo. Este método, es tradicionalmente usado para evaluar la efectividad de algunos fertilizantes para reducir la transferencia de radiocesio y de radioestroncio en la transferencia suelo-planta [3, 5, 8]. Los fertilizantes elegidos han sido del tipo NPK(S) (nitrógeno, fósforo, potasio y azufre) y DAP (fosfato diamónico). El primero de ellos debido a su contenido en potasio, que como ya se ha indicado, ha sido una de las contramedidas tradicionalmente usadas para la remediación de suelos contaminados radiactivamente. Por su parte, el segundo de ellos proporciona un suministro extra de amonio, catión capaz de competir con el radiocesio y que por lo tanto, podría también modificar la biodisponibilidad de este radionucleido en el suelo.

Para valorar la influencia que dichos fertilizantes tienen en la transferencia de ^{137}Cs y ^{90}Sr , ésta se ha analizado comparativamente con la que se produce en una experiencia de control, en la que no se adicionaron ninguno de los mencionados fertilizantes, al mismo tipo de suelo, contaminado con los precitados radionucleidos.

II. Material y métodos

II.1. Contaminación del suelo

El suelo que se utilizó en las experiencias fue un suelo franco-limoso (34,3% de arena, 61,1% de limo y 4,6% de arcilla). Se cogieron 850 g de muestra seca, previamente tamizados (2mm de tamaño de malla). Posteriormente, los radionucleidos se adicionaron gota a gota sobre la capa superficial del suelo, procediéndose a continuación a su homogeneización mecánica. Por último, se le dejó secar al aire. Para verificar la homogeneidad del proceso de contaminación, se realizó el análisis espectrométrico γ de seis alícuotas de suelo, utilizando para

ello el fotopico de 661,6 keV del ^{137}Cs , dando una dispersión del 12%. Por tanto, se consideró que la adición de los radionucleidos se hizo de un modo correcto. Las actividades nominales adicionadas de ^{90}Sr y ^{137}Cs , fueron $168,4 \pm 1,1$ y 3500 ± 710 Bq/kg respectivamente.

II.2. Método de Neubauer y planificación de experiencias

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 cariópside hasta la fase de dos hojas, en un período de tiempo aproximado de tres semanas [7]. Los ensayos se realizaron por triplicado en vasos 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. Una vez recolectadas, se eliminaron las partículas de suelo adheridas a la plántula, y se separó la raíz del tallo. Por último, se procedió a desecar las muestras a temperatura ambiente.

El fertilizante NPK(S) es un abono complejo con unas proporciones de 12-24-12 (12), es decir, 12% de N amoniacal, 24% de P_2O_5 soluble en citrato de amonio neutro y agua, 12% de K_2O , y 12% de SO_3 . En este tipo de fertilizantes el potasio aportado, en un 100% asimilable por las plantas, del que un porcentaje muy elevado, hasta el 90 %, es soluble en agua y pasa directamente a la solución del suelo, donde se garantiza un excelente resultado agronómico [9]. El fertilizante DAP usado contiene un 18% de N amoniacal y un 46% de P_2O_5 soluble en citrato de amonio neutro y agua. [9].

Las distintas experiencias que se realizaron por triplicado, con el suelo trazado descrito en el apartado 2.1 son:

- Experiencia C: experiencia control en la que no se adicionaron fertilizantes.
- Experiencia EIA: se adicionó 20 mg de NPK/ 50 g de suelo, correspondiente a la cantidad mínima de 200 kg NPK / ha, recomendada para su aplicación en campo.
- Experiencia EIB: se adicionó 60 mg de NPK/ 50 g de suelo, correspondiente a la cantidad máxima de 600 kg NPK / ha, recomendada para su aplicación en campo.
- Experiencia EIIA: se adicionó 15 mg de DAP/ 50 g de suelo, correspondiente a la cantidad mínima de 150 kg DAP / ha, recomendada para su aplicación en campo.
- Experiencia EIIB: se adicionó 45 mg de DAP/ 50 g de suelo, correspondiente a la cantidad máxima de 450 kg DAP / ha, recomendada para su aplicación en campo.

II.3. Determinación de radionucleidos.

Primeramente, se desecan las muestras de plántulas de trigo a 100°C , para eliminar toda su humedad. Se realiza una homogeneización mecánica y se

encapsulan en recipientes tipo petri (52 mm de diámetro y 13 mm de profundidad) para ser medida por espectrometría gamma, utilizando un detector de germanio con una eficiencia relativa del 25% y una resolución de 1,87 keV.

Antes de iniciar la separación radioquímica de estroncio, cada muestra se calcinó a 600°C para eliminar la materia orgánica existente en la misma y que causa interferencias en dichas separaciones. El procedimiento seguido para la extracción de estroncio se basa en la separación por columnas de intercambio iónico [10]. Primero, la muestra fue digerida con HNO₃ y HCl, a continuación, se añade C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O para precipitar el calcio presente, y se ajustó el pH a 4,8. La muestra se pasó a través de una columna de resina Dowex 50Wx8, donde se retiene el estroncio, que posteriormente se extrae con NaCl y finalmente se eleva el pH a 8 para que precipite como SrCO₃, traspasándola a una plancheta estriada de 5 cm de diámetro. El rendimiento químico se determina mediante gravimetría, y una vez que el ⁹⁰Sr y ⁹⁰Y llegaron al equilibrio, la muestra fue medida por contador proporcional de flujo de gas.

La totalidad de los ensayos realizados en la determinación de los niveles de actividad de ⁹⁰Sr y ¹³⁷Cs, se han llevado a cabo utilizando métodos y procedimientos amparados por la acreditación que el LARUEX posee, n° LE628/1260, en base a la norma ISO 17025 [11].

III. Resultados y discusión

En el presente estudio, se ha llevado a cabo el cultivo en condiciones controladas de laboratorio de plántulas de trigo hasta el estadio de dos hojas, adicionando distintos tipos y grados de fertilizante. En la tabla 1, se muestran los valores medios de las masas obtenidas para cada una de las partes de las plántulas consideradas (tallo y raíz), así como la masa inicial de las semillas cultivadas (100 semillas). En dicha tabla se observa que la adición de los distintos tipos de fertilizantes, que contribuyen con un aporte de nutrientes, no supone una diferencia estadísticamente significativa, en cuanto a las masas finales de las diferentes experiencias.

Experiencia	Fertilizante	m _{100 semillas} (g)	m _{tallo} (g)	m _{raíz} (g)
C	-----	3,84 ± 0,12	1,18 ± 0,11	0,504 ± 0,017
EIA	NPK	3,85 ± 0,08	1,13 ± 0,03	0,48 ± 0,06
EIB		3,85 ± 0,06	1,21 ± 0,05	0,44 ± 0,04
EIIA	DAP	3,85 ± 0,07	1,14 ± 0,04	0,47 ± 0,05
EIIB		3,843 ± 0,009	1,12 ± 0,04	0,55 ± 0,12

Tabla 1. Valores medios y desviaciones estándar de las masas de los talos, raíces y de 100 semillas, expresadas en g.

La transferencia de los distintos radionucleidos (¹³⁷Cs y ⁹⁰Sr) a las plántulas de trigo, en la experiencia control, se puede cuantificar mediante los denominados factores de transferencia, para los que existen diversas definiciones

[12-14], dependiendo de los compartimentos a analizar (planta, raíz y tallo) (ver ecuación 1 y 2).

$$TF_{planta} = \frac{A_{raíz}(Bq/kg\ dw) \cdot m_{raíz}(kg\ dw) + A_{tallo}(Bq/kg\ dw) \cdot m_{tallo}(kg\ dw)}{A_{suelo}(Bq/kg\ dw) \cdot (m_{raíz}(kg\ dw) + m_{tallo}(kg\ dw))}$$

(1)

$$TF_{(raíz\ o\ tallo)} = \frac{A_{(raíz\ o\ tallo)}(Bq/kg\ dw)}{A_{suelo}(Bq/kg\ dw)} \quad (2)$$

En la tabla 2 se muestran los valores de los TFs correspondientes a la experiencia control, en la que no se adicionaron fertilizantes. Considerando la plántula de trigo en su conjunto, se observa que el radionucleido que se transfiere en mayor medida es el ^{90}Sr . Este hecho es atribuible a que el ^{90}Sr es químicamente análogo al calcio, ambos son elementos alcalinotérreos, teniendo este último un carácter estructural para el crecimiento de la planta. Con respecto a los TFs a la raíz y al tallo, se observa un comportamiento radicalmente diferente para los dos radionucleidos estudiados. De hecho, para el ^{90}Sr , la transferencia es mayor al tallo que a la raíz, mientras que para el ^{137}Cs , la mayor transferencia se realiza más eficientemente hacia la raíz. Este hecho se visualiza fácilmente a partir de los cocientes de los factores de transferencia del tallo frente a la raíz, para ambos radionucleidos. En concreto, se obtienen valores de $(0,10 \pm 0,01)$ para ^{137}Cs y $(3,05 \pm 0,23)$ para ^{90}Sr . Esta mayor acumulación de ^{90}Sr con respecto al ^{137}Cs también fue observada por otros investigadores en la concentración de grano de trigo molido [15]. Por último señalar que, los niveles de actividad de ^{90}Sr y ^{137}Cs aquí obtenidos son similares a los detectados en un estudio previo basado en el mismo método de cultivo [5].

Rad.	A_{suelo} (Bq/kg dw)	$A_{raíz}$ (Bq/kg dw)	A_{tallo} (Bq/kg dw)	TF_{planta}	$TF_{raíz}$	TF_{tallo}
^{137}Cs	3500 ± 710	10700 ± 300	1070 ± 120	$1,1 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,6$	$0,31 \pm 0,07$
^{90}Sr	$168,4 \pm 1,1$	590 ± 40	1790 ± 60	$8,5 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,2$	$10,7 \pm 0,4$

Tabla 2. Nivel de actividad de ^{239}Pu , ^{241}Am y ^{90}Sr adicionado al suelo, (expresado en Bq/kg dw); valor medio y desviación estándar de los niveles de actividad detectados en la raíz y tallos en la experiencia C, expresados en Bq/kg d.w.; y factores de transferencia a la planta, raíz y tallo. Rad.= Radionucleido.

Para analizar la influencia que el grado de fertilización del suelo tiene en la transferencia de radionucleidos, se ha utilizado el cociente entre los niveles de actividad incorporados para el ^{90}Sr y el ^{137}Cs a la planta y los detectados en cada una de las fracciones de la misma consideradas (raíz y tallo), para cada una de las

experiencias llevadas a cabo con los fertilizantes, con respecto a los valores obtenidos en la experiencia de control en la que no se adicionaron dichos fertilizantes (ver ecuación 3).

$$C_{(planta/raíz/tallo)} = \frac{A_{(planta/raíz/tallo)}(Bq/kg\ dw)\ Exp.\ (NPK\ o\ DAP)}{A_{(planta/raíz/tallo)}(Bq/kg\ dw)\ Exp.\ control} \quad (3)$$

En base a esta definición, un resultado superior a la unidad implica que el fertilizante utilizado favorece la incorporación del radionucleido considerado a la fracción de la planta o a su totalidad. Por el contrario, un cociente inferior a la unidad significa que ese fertilizante dificulta la transferencia con respecto a la no utilización de fertilizante.

III.1. Fertilizante NPK

El primero de los fertilizantes empleados, es del tipo NPK, el cual suministra nitrógeno, fósforo y potasio al suelo. Éste se ha utilizado en dos proporciones distintas, en las experiencias EIA y EIB. En la figura 1 se muestra el cociente de la experiencia NPK y la experiencia control de la planta, el cociente de la experiencia NPK y la experiencia control de los tallos y el cociente de la experiencia NPK y la experiencia control de las raíces, todas ellas referidas al ^{137}Cs y ^{90}Sr . Como puede verse, el grado de fertilización de la planta tiene efectos sobre la acumulación de estos dos radionucleidos en la totalidad de la misma, observándose un ligero aumento de la concentración de ^{137}Cs en la planta, mientras que para el ^{90}Sr se detecta una disminución del mismo al incrementar la concentración de NPK usada. Esta tendencia para el ^{137}Cs puede parecer una contradicción con los resultados previos existentes en la bibliografía [3-5, 16]. Varias son las causas que provocan estos resultados. Uno de los motivos se puede atribuir a la diferente cantidad de K adicionado al suelo, en el rango 120-1000 kg K/ha [4, 5, 16], mientras que en el presente artículo tan sólo se incorporan 59.8 kg K/ha al adicionar 600 kg NPK/ha. La segunda causa es que al adicionar el fertilizante NPK, se está adicionando al suelo de forma simultánea, NH_4^+ , fosfatos y sulfatos, que también modifican el equilibrio químico del suelo y, por lo tanto, que son susceptibles de afectar a la transferencia de radionucleidos del suelo a la planta. De hecho, el K^+ y NH_4^+ son iones competidores con el Cs^+ en la adsorción irreversible en las arcillas, siendo el potencial de intercepción de radiocesio (RIP) en un suelo, dependiente de la concentración de estos dos iones en el mismo [17]. Por otro lado, la adición de NH_4^+ a un suelo aumenta el contenido de ^{137}Cs , así como la relación $^{137}\text{Cs}:\text{K}$ en la solución de suelo, aumentando así la biodisponibilidad del radiocesio [16, 18]. En suelos con altas concentraciones de NH_4^+ en la solución del suelo, se observó una alta movilidad de radiocesio [19]. La adición simultánea de altas dosis (5 veces superior a la recomendada, 1000 kg K/ha y 500 kg N/ ha) de K y NH_4^+ en la relación potasio-nitrógeno 2:1 fue capaz de disminuir el cociente $^{137}\text{Cs}:\text{K}$ en la solución de suelo [16]. Sin embargo, en el presente estudio las concentraciones de fertilizantes son muy inferiores, así como la relación potasio-nitrógeno 1:1. De modo que el efecto que produce el NH_4^+ en la transferencia de ^{137}Cs parece predominar sobre el efecto de contramedida del K.

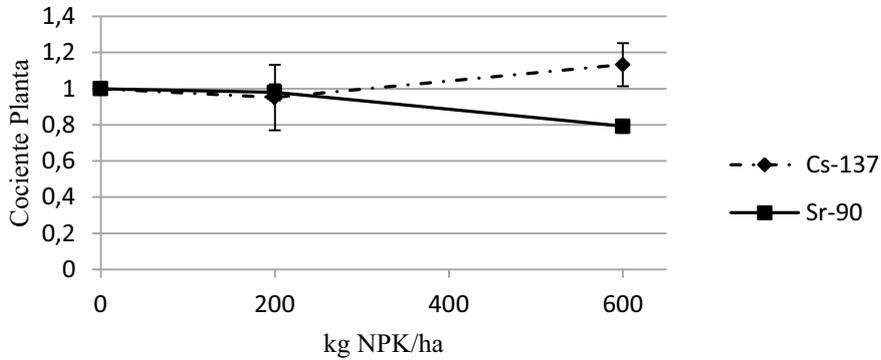
El efecto del fertilizante NPK utilizado sobre los tallos y raíces es similar al detectado para la planta entera, un ligero aumento con el grado de fertilización (ver Figura 1 a y b).

La adición del fertilizante NPK tiene una influencia mayor sobre la acumulación de ^{90}Sr en la totalidad de la planta que para el anterior radionucleido, observándose una disminución del ^{90}Sr al aumentar el grado de fertilización. La influencia de las contramedidas agrícolas en la transferencia de ^{90}Sr a plantas ha sido estudiada en menor medida, en particular con relación al efecto de iones distintos del calcio, y con resultados variables. En estudios previos se observó que la adición de 120 kg K/ha prácticamente no tuvo influencia sobre la transferencia de ^{90}Sr [5]; mientras que en otros tipos de suelo, el efecto del tratamiento de potasio sobre el suelo puede presentar efectos beneficiosos (disminución) para el ^{90}Sr , aunque los datos disponibles eran limitados [18]. Por otra parte, la adición de K y NH_4^+ al suelo, de forma separada y conjuntamente, aumenta la concentración de ^{90}Sr en la solución del suelo, aunque el cociente $^{90}\text{Sr}:\text{Ca}$ se mantiene aproximadamente el mismo [16]. En nuestro caso, la adición conjunta de K, NH_4^+ , fosfato y sulfatos ha reducido la transferencia de ^{90}Sr a la plántula de trigo. La distribución de ^{90}Sr en la misma no es homogénea, teniendo distintos comportamientos en la raíz y el tallo. El contenido de ^{90}Sr en la raíz aumenta significativamente al aumentar el grado de fertilización; mientras que el del tallo disminuye.

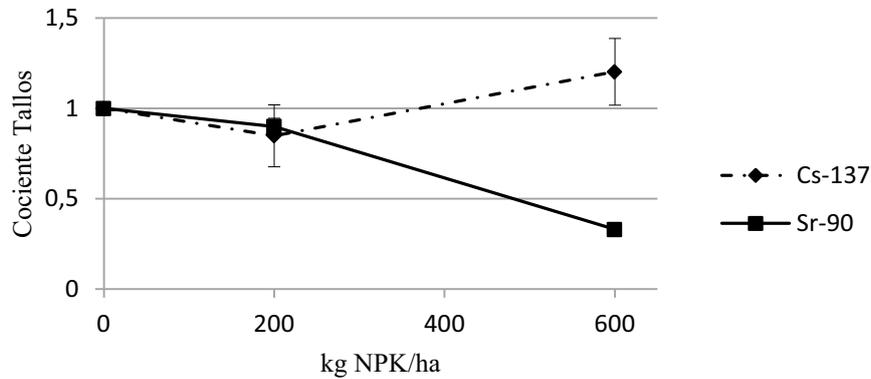
III.2. Fertilizante DAP

El otro de los fertilizantes estudiado, ha sido el DAP, el cual suministra NH_4^+ y P_2O_5 al suelo. Éste, se ha utilizado en dos proporciones distintas, en las experiencias EIIA y EIIB. En la figura 2 se muestran los cocientes de las experiencias DAP y la experiencia control de la planta, los tallos y raíces. La influencia del DAP sobre la transferencia de ^{137}Cs a la plántula de trigo es análoga a la que ocurre con el anterior fertilizante, un ligero aumento del mismo al aumentar el grado de fertilización. En este caso es únicamente debido al aporte de NH_4^+ por parte del fertilizante, aumentando el cociente $^{137}\text{Cs}:\text{K}$ en la solución del suelo [16], y consecuentemente la biodisponibilidad de dicho radionucleido. El tallo y la raíz muestran una influencia similar, aumentando ligeramente al aumentar la concentración de DAP. Por su parte, el efecto de este fertilizante sobre la acumulación de ^{90}Sr en la totalidad de la planta es de un ligero aumento al adicionar mayor cantidad. Para el tallo y la raíz se observa una tendencia similar, de aumento con el grado de fertilización.

a) **Cociente Experiencias-Planta NPK**



b) **Cociente Experiencias-Tallos NPK**



c) **Cociente Experiencias-Raíces NPK**

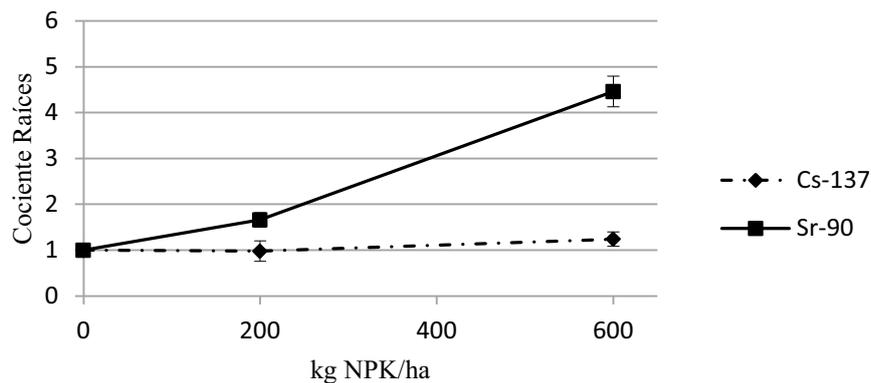


Figura 1. a) Cociente Experiencias-Planta NPK (cociente de la experiencia NPK y la experiencia control de la planta); b) Cociente Experiencias-Tallos NPK (cociente de la experiencia NPK y la experiencia control de los tallos); y c) Cociente Experiencias-Raíces NPK (cociente de la experiencia NPK y la experiencia control de las raíces), del ^{137}Cs y ^{90}Sr .

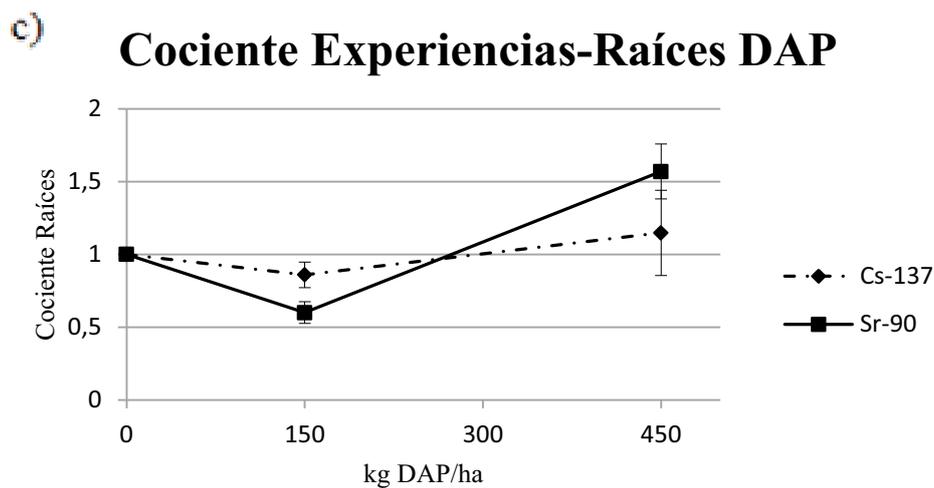
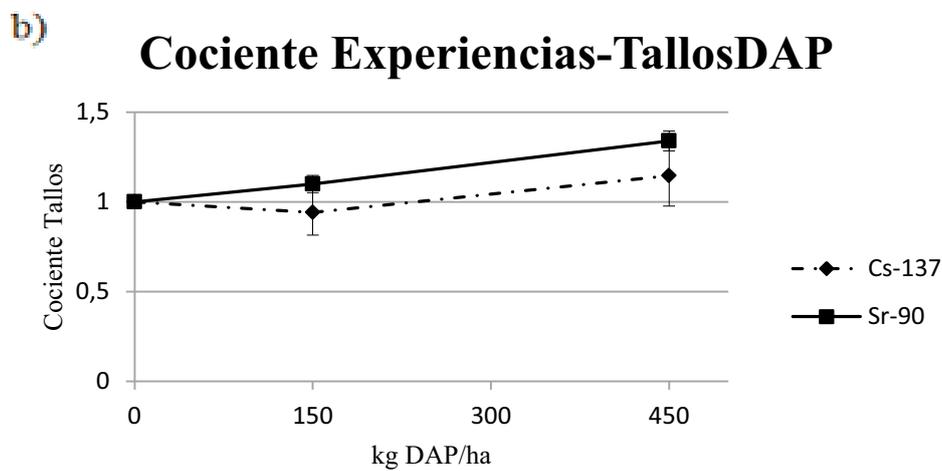
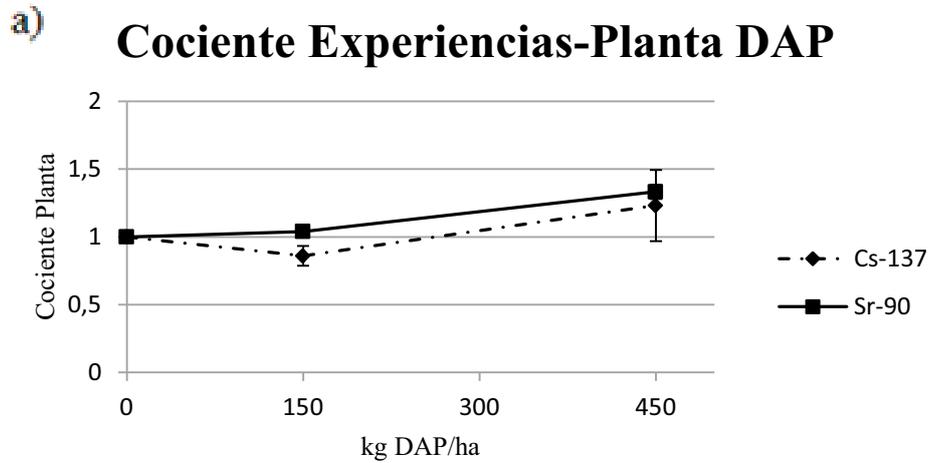


Figura 2. a) Cociente Experiencias-Planta DAP (cociente de la experiencia DAP y la experiencia control de la planta); b) Cociente Experiencias-Tallos DAP (cociente de la experiencia DAP y la experiencia control de los tallos); y c) Cociente Experiencias-Raíces DAP (cociente de la experiencia DAP y la experiencia control de las raíces), del ^{137}Cs y ^{90}Sr .

IV. Conclusiones

En el presente estudio, se han realizado varias experiencias de crecimiento de plántulas de trigo sobre suelos radiactivamente contaminados en condiciones controladas de laboratorio, adicionando diferentes tipos y cantidades de fertilizantes que se aplican comúnmente en la agricultura. El tipo de fertilizante usado afecta a la transferencia de ^{137}Cs y ^{90}Sr a las plántulas de trigo. La adición de fertilizante NPK provocó un ligero aumento de la transferencia de ^{137}Cs a la planta. Esto se atribuye a la menor cantidad de K que es capaz de suministrar el fertilizante al usar la máxima cantidad recomendada para uso agrícola (59 kg K/ha frente a 120-1000 kg K/ha para fertilizantes potásicos) y a la presencia incrementada de NH_4^+ . Esta tendencia se observa también en las raíces y el tallo de las plántulas de trigo. Por el contrario, para el ^{90}Sr se observa una disminución de la acumulación en la plántula al aumentar el grado de fertilización. El comportamiento del tallo y la raíz son opuestos, la adición de NPK aumenta la concentración de ^{90}Sr en la raíz y disminuye en el tallo. El uso de fertilizante DAP aumenta ligeramente la acumulación del ^{137}Cs por parte de la plántula de trigo como consecuencia de la adición de NH_4^+ , siendo esta tendencia también observada en la raíz y en el tallo. Para el ^{90}Sr también se observa un aumento en la plántula al amentar el grado de fertilización, observándose una tendencia similar de nuevo para la raíz y el tallo. Por lo tanto, el fertilizante NPK se podría usar como contramedida para la reducción de la transferencia de ^{90}Sr a plántulas de trigo, no siendo aconsejable, por lo menos es su máxima concentración recomendada para el ^{137}Cs . Por último, el fertilizante DAP se desaconsejaría emplear como contramedida ni para radiocesio ni radioestroncio.

V. 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.

VI. Bibliografía

- [1] UNSCEAR (2000) *United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation*. UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with scientific annexes, New York.
- [2] A. V. Konoplev, N. V. Viktorova, E. P. Virchenko, V. E. Popov, A. A. Bulgakov and G. M. Desmet. Influence of agricultural countermeasures on the ratio of different chemical forms radionuclides in soil and soil solution. *Science of the Total Environment*, 1993; 137: 147-162.
- [3] A. F. Nisbet, A. V. Konoplev, G. Shaw, J. F. Lembrechts, Meercxx R., Smolders, Vandecasteele C.M., Lonsjog H., Carini F., Burton O. Application of

fertilizers and ameliorants to reduce soil to plant transfer of radiocaesium and radiostrontium in the medium to long term – a summary. *The Science of the Total Environment*, 1993; 137: 173-182.

[4] N. Mocanu and D. C. Breban; A laboratory approach for investigations into the potential effectiveness of potassium-based fertilizers in reducing radiocesium transfer from soil to plant. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2001; 249: 633-637.

[5] J. Guillén, A. Baeza, N. Mocanu; Analysis of the potential disadvantages of chemical countermeasures against the transfer of radiocaesium to plants. *Radioprotection*, 2009; 44: 543-546.

[6] A. V. Panov, R. M. Alexakhin, P. V. Prudnikov, A. A. Novikov, A. A. Muzalevskaya; Assessment of countermeasure effects on ^{137}Cs accumulation from soil by farm crops after the accident at the Chernobyl NPP. *Radioprotection*, 2009; 44(5): 897-902.

[7] H. Neubauer, *Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche (Landw. Versuchsstat)*, 1923: 100-119.

[8] N. Mocanu, D. Galeriu, N. Paunescu, D. C. Breban; The role of some fertilizers in reducing soil-to-plant transfer of radionuclides. National Institute of Research and Development for Physics and Nuclear Engineering, 2000.

[9] EFMA (2011) *European Fertilizer Manufactures Association*. www.efma.org. Consulta el día 11 de septiembre de 2011.

[10] C. Gascó, A. Álvarez; Algunos aspectos analíticos de la determinación de ^{89}Sr y ^{90}Sr en muestras ambientales. Sp ISSN 0081-3397. CIEMAT 617, Madrid 1988.

[11] ISO/IEC 17025. (2005). General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. International Organization for Standardization.

[12] 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.

[13] S. Yoshida, Y. Muramatsu, M. Ogawa; Radiocesium concentrations in mushrooms collected in Japan. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1994; 22: 141-154.

[14] 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.

[15] K. Bunzl and W. Kracke; Soil to plant transfer of $^{239+240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am , ^{137}Cs and ^{90}Sr from global fallout in flour and bran from wheat, rye, barley and oats, as obtained by field measurements. *Science of the Total Environment*, 1987; 63: 111-124.

[16] A. F. Nisbet, N. Mocanu, S. Shaw; Laboratory investigation into the potential effectiveness of soil-based countermeasures for soils contaminated with radiocaesium and radiostrontium. *Science of the Total Environment*, 1994, 332(1), 53-69.

[17] J. P. Absalom, S. D. Young, N. M. J. Crout, A. Sanchez, S. M. Wright, E. Smolders, A. F. Nisbet, A. G. Gillett, A.; Predicting the transfer of radiocaesium from organic soils to plants using soil characteristics. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2001; 52: 31-43.

[18] A. F. Nisbet; Effect of soil-based countermeasures on solid-liquid equilibria in agricultural soils contaminated with radiocaesium and radiostrontium. *Science of the Total Environment*, 1993b; 137: 99-118.

[19] A. L. Sánchez, S. M. Wright, E. Smolders, C. Naylor, P. A. Stevens, V. H. Kennedy, B. A. Dodd, D. L. Singleton, C. L. Barnett; High plant uptake of radiocaesium from organic soils due to Cs mobility and low K content. *Environment Science Technology*, 1999; 33: 2752-2757.

Determinación de ^{210}Po en organismos marinos y su contribución a la dosis por ingestión

Inmaculada Díaz-Francés y José Díaz Ruiz

Grupo de Física Nuclear Aplicada. Universidad de Sevilla.

El ^{210}Po es un emisor alfa perteneciente a la serie del Uranio. Tiene una amplia distribución en el medioambiente, encontrándose normalmente en cantidades traza, y se incorpora al ser humano mayoritariamente vía ingestión. Destaca por su alta radiotoxicidad, ya que es el radionucleido que presenta el mayor valor para el coeficiente de dosis por ingestión en adultos, $1,2 \cdot 10^{-6} \text{Sv/Bq}$, de todos los radionucleidos naturales (dosis efectiva comprometida por unidad de incorporación por ingestión).

Los organismos marinos presentan concentraciones significativas de ^{210}Po , lo que pone en evidencia el carácter bioacumulativo de este isótopo, que tiende a fijarse fuertemente en los tejidos internos de estas poblaciones. Este hecho, unido a la mencionada radiotoxicidad, hace que este radionúclido sea el radioisótopo que generalmente más contribuye de las series naturales, a la dosis por ingestión de la población que los consume.

El objetivo de este trabajo, se centra en la estimación de la dosis de radiación por ingestión debida al ^{210}Po y recibida por la población del sur de España que incluye en su dieta como componente importante distintas especies marinas. Para ello, se han analizado distintas muestras adquiridas en diferentes comercios de la zona occidental andaluza. Antes de su análisis se ha procedido a cocinarlas tal y como se hace de forma habitual antes de su ingesta, determinando así de una forma más realista la cantidad ingerida de este radionucleido.

Entre los resultados de concentraciones de actividad encontradas en las distintas especies, se observa un rango de variación de hasta tres órdenes de magnitud que van desde los $0,09 \pm 0,02 \text{Bq/kg}$ en peso húmedo para la sepia hasta los $140 \pm 4 \text{Bq/kg}$ para los boquerones. Adicionalmente se ha observado que los niveles de ^{210}Po , no varían mucho para una misma especie de un ambiente marino a otro, encontrándose las diferencias regionales en los niveles de Polonio para muestras de la misma especie dentro de la variabilidad natural.

Palabras claves: Polonio, organismos marinos, bioacumulación, dosis por ingestión.

I. Introducción

El ^{210}Po es un radionucleido de la serie natural del uranio presente en los distintos compartimentos naturales en cantidades traza. A través de la cadena trófica este puede terminar incorporándose en el cuerpo humano a través de la ingesta de aguas o alimentos.

De acuerdo con el modelo de la ICRP [1], 10% de la inhalación y 50% de la ingestión de Po se recoge en la circulación sanguínea. El material no absorbido por lo general reside en el tracto gastrointestinal durante aproximadamente 24 a 36 horas. En caso de inhalación, las partículas que contienen el material activo no absorbido poco a poco transportado hacia el esófago, tomando la misma ruta que el material ingerido. Después de la absorción, el 30% de la actividad correspondiente se distribuye en el hígado, riñones 10%, la médula ósea 10%, el bazo 7%. Se estima que tras su incorporación decae en el cuerpo humano en su conjunto según una ley de decaimiento monoexponencial caracterizada por un periodo de semidesintegración efectivo de 37 días. Un tercio del ^{210}Po eliminado, es excretado con la orina, mientras que el remanente lo hace con las heces [2].

Este radionucleido ($T_{1/2} = 22,3$ años) [3] es altamente radiotóxico, presentando de hecho entre todos los radionucleidos naturales, el mayor valor para el coeficiente de dosis por ingestión para adultos, $1,2 \cdot 10^{-6}$ Sv/Bq (dosis efectiva comprometida por unidad de incorporación por ingestión) [1].

La importancia de los ^{210}Po presentes en el medio marino como fuente de exposición a la radiación para el ser humano ha sido ampliamente estudiada en las últimas décadas debido al carácter bioacumulador de este radioisótopo, el cual es inicialmente absorbido del agua y concentrado por el fito y zooplancton que, por estar en la base de la pirámide de alimentación marina, serán quienes inicien una cadena hasta llegar a los productos marinos consumidos por la población.

El ^{210}Po , se encuentra por otra parte presente en relativamente altas concentraciones en la biota marina, tendiendo a fijarse fuertemente a ciertos tejidos internos de esta población. Como consecuencia, el ^{210}Po contribuye en una proporción muy importante a las dosis recibidas por los organismos marinos y a las dosis por ingestión de la población que los consume.

La población española (y la andaluza en particular) tiene como un componente importante de su dieta a los productos de origen marino. Se pueden esperar pues valores superiores de la dosis por ingestión en la población española en comparación con otras poblaciones europeas donde la cultura de introducir pescado en su dieta no está tan presente, debido a la ingestión de ^{210}Po asociado a esta componente de la alimentación.

Por este último motivo, hemos realizado el estudio aquí detallado para estimar la contribución del ^{210}Po a la dosis por ingestión recibida por la población andaluza debido al consumo de pescados, moluscos y crustáceos.

II. Material y Métodos

A determinación de las concentraciones de actividad de ^{210}Po han sido determinadas mediante espectrometría alfa en las partes comestibles de un amplio y variado conjunto de muestras. Dichas muestras han sido clasificadas en tres grupos: pescados, moluscos y crustáceos, y conservas. Siempre de origen marino y adquiridos en comercios sevillanos y en mercados de la occidental andaluza.

II.1. Descripción de las muestras

El grupo de los pescados está compuesto por: caballa común (*Scomber scombrus*), acedías o lenguado de seis ojos (*Dicologlossa cuneata*), sardinas del atlántico (*Pilchardus pilchardus*), boquerones (de la familia de los engráulidos), dorada europea (*Sparus aurata*), jurel (*Trachurus trachurus*), salmonete (*Mullus spp.*), rape (*Lophius piscatorius*), pez espada (*Xiphias gladius*), melva (*Auxisrocheiauxis thazard*), cazón (*Galeorhinus galeo*), merluza (*merluccius merluccius*), de la cual se han analizado por separado sus huevas y por último atún común, o rojo (*Thunnus obesus*). En cuanto a los moluscos y crustáceos, se han analizado: navajas (*Solen spp.*), puntillitas (*Loligo spp.*), mejillones (*Mytilus edulis*), cañailla (*Bolinus brandaris*), bígaro o caracol de mar (*Littorina littorea*), coquinas (*Donax trunculus*), Almeja chirla natural (*venerupis decusata* o *Chamalea gallina*), gamba blanca (*parapenaeus longirostris*), langostinos (*Hymenopaenaenus*) y choco o sepia (*sepia betheloti*). Las muestras relativas a conservas se han reducido a muestras de berberechos enlatados (*cerastoderma edulis*), almeja chirla (*Chamalea gallina*) y anchoas (que no deja de ser más que boquerón en conserva).

II.2. Metodología

Cada muestra representativa de las distintas especies en estudio es cocinada según la forma tradicional de la zona, se seca, se muele y se homogeneiza antes de aplicar un procedimiento radioquímico para el aislamiento y determinación de los isótopos de U y Po. Este procedimiento radioquímico, después de la adición de trazadores para el cálculo del rendimiento químico (^{209}Po y ^{232}U , respectivamente), posee tres etapas principales: la digestión ácida, b) un proceso de separación y aislamiento Po y U y c) un proceso de preparación de medición.

Para la determinación de U y Po por espectrometría alfa en matrices orgánicas es necesario un paso previo de digestión. El sistema digestor usado para ello ha sido un horno microondas modelo Multiwave 3000 de Anton Paar, equipado con un rotor de 8 vasos XF100. Estos vasos pueden trabajar a una presión controlada de 60 bar y soportar temperaturas de hasta 260°C (controlados independientemente para cada vaso). Al trabajar en vasos con presión controlada, ningún gas o elemento volátil escapa durante el proceso de digestión, por lo que se evita la pérdida de ^{210}Po . Los vasos están realizados en teflón y van introducidos en una camisa de cerámica que aporta rigidez al conjunto. El proceso de digestión ha sido distinto según las muestras fuesen de pescado o moluscos, siguiendo el protocolo indicado por el fabricante del microondas. El proceso de toma de muestra y digestión utilizados en este trabajo se describen en la Tabla 1.

	MOLUSCOS Y CRUSTÁCEOS	PESCADOS
1. Cantidad de muestra	500 µg por cada vaso del rotor	300-400 µg por cada vaso del rotor
2. Trazado	Trazadores usados ^{209}Po y ^{232}U	
3. Reactivos	8mL de HNO_3 2mL de H_2SO_4	6mL de HNO_3 1mL de H_2O_2 1mL de HCl
4. Programa de microondas	Potencia de 800W durante 20 minutos con rampa inicial de 10 minutos	
5. Tras digestión	Se trasvasan las muestras a un vaso de cristal y se evapora hasta llegar a los 10 mL. Entonces se completa hasta llegar a los 50 mL con agua destilada.	

Tabla 1: Etapas en el proceso de digestión con microondas.

La solución saliente del proceso de digestión se somete entonces a un proceso de separación de U / Po utilizando una bien establecida extracción con disolvente líquido con TBP [4]. Cada fracción obtenida es adaptada para proceder bien a la autodeposición selectiva del Polonio sobre planchetas de cobre [5], o bien a la electrodeposición sobre planchetas de acero para los isótopos de uranio [6]. Después de todos los procesos citados anteriormente, ambos tipos de medidas se llevan a cabo en un sistema espectrométrico modelo AlphaAnalyst (Canberra) compuesto por ocho cámaras independientes, equipada cada una de ellas con un detector de silicio de implantación iónica tipo PIPS (modelo A450-18AM). El software usado en el análisis de los espectros fue el Genie 2000.

II.3. Validación del método

Para corroborar la bondad del método empleado, se realizó un test previo en el cual se midieron por duplicado dos materiales de referencia de la IAEA cuya matriz es similar a la de las muestras que componen este trabajo. Por una parte, la muestra IAEA-414 la cual se trata de muestras de peces procedentes del océano atlántico. Esta muestra se trató con el procedimiento aplicado a peces en el microondas. Por otro lado, la muestra IAEA-437 está formada por mejillones del mediterráneo. Ambas muestras están certificadas en ^{210}Pb y en equilibrio secular con el ^{210}Po debido al tiempo transcurrido desde que se generaron dichas muestras (años 1997 y 2003 respectivamente). Como parámetro de validación en los resultados obtenidos sobre dos alícuotas repetidas de cada muestra de referencia se ha calculado el Z-score según muestra la ecuación (1)

$$Z - score = \frac{Valor_{medido} - Valor_{referencia}}{0.10 \cdot Value_{referencia}} \quad (1)$$

Siguiendo los criterios de la IAEA [7] en los diferentes ejercicios de intercomparación, si $|Z-score| \leq 2$ el valor medido será satisfactorio, cuestionable si $2 < |Z-score| \leq 3$ e insatisfactorio si $|Z-score| \geq 3$. En este sentido, y observando los valores obtenidos en este ejercicio de validación según se muestra en la Tabla 2, podemos considerar como satisfactorios los resultados de la metodología empleada sobre este tipo de matrices.

Muestra	Matriz	Valor de referencia (Bqkg ⁻¹)	Valor medido (Bqkg ⁻¹)	Z-score
IAEA_414	Pescado	2,22±0,67	2,59±0,32	1,67
IAEA_437	mejillones	4,6±0,9	4,1±0,4	-1,07

Tabla 2: Resultados del proceso de validación en el método radioquímico empleado con matrices orgánicas marinas.

2.4 Estimación de dosis

Para el cálculo de dosis efectiva comprometida anual debida a la ingestión de un determinado radioelemento presente en las muestras que comprenden este estudio, se aplicará la ecuación 2.

$$D_E = A \cdot F_C \cdot C \quad (2)$$

Donde:

D_E es la dosis efectiva comprometida anual vía ingestión anual para el radionucleido evaluado (Sv/año).

A es la concentración de actividad del radionucleido evaluado en la muestra analizada (Bq/Kg en peso húmedo).

F_C es la dosis efectiva comprometida por unidad de actividad incorporada por ingestión para el radionucleido evaluado (Sv/Bq).

El valor de F_C es dependiente del radionucleido considerado y de la edad de la población estudiada [1]. Nosotros determinaremos en este trabajo dosis efectivas comprometidas anuales por ingestión para adultos.

C es la cantidad muestra ingerida por persona en un año, expresada en kg peso húmedo/año. Este valor se ha obtenido de [8] y aparece reflejado en las Figuras 2 y 3 donde se ha diferenciado el consumo de estos productos marinos en

Andalucía, del realizado en España, con el fin de comparar posibles diferencias. Indicar que para nueve tipos de muestras, no se encontraron estos datos de consumo, así que se ha hecho una estimación conservativa de consumo de 1 kg al año por persona.

III. Resultados y Discusión

Los resultados que se han obtenido y que se muestran a continuación, dejan ver las altas concentraciones de ^{210}Po en algunas especies marinas que se consumen con frecuencia por la población andaluza, ello queda reflejado en la Tabla 3. Las concentraciones de actividad de las muestras analizadas han sido comparadas con resultados mostrados en distintos estudios tal y como se muestra en la Tabla 4. Hay que recalcar, que con el fin de realizar una evaluación dosimétrica lo más realista posible al tener en cuenta una posible pérdida de ^{210}Po en el proceso de preparación para su consumo, que todos salvo las muestras de boquerones han experimentado previamente el proceso de cocción más característico de la zona geográfica de donde se han obtenido (parrillada de pescados, cocción de moluscos y crustáceos, etc).

Por otra parte, se ha podido observar en la mayoría de los casos que las concentraciones de ^{210}Po son uno o varios órdenes de magnitud superiores a las determinadas en otros radionucleidos pertenecientes a su misma serie radiactiva natural como los isótopos de Uranio, tal y como se puede ver en la Tabla 3. Este hecho, unido a la alta radiotoxicidad del ^{210}Po , lo convierten en el radionucleido natural que contribuye en mayor proporción a la dosis por ingestión recibida por la población andaluza debido al consumo de estos productos.

A través de evaluaciones regionales de las concentraciones de Po en distintas especies se confirma que los niveles de este radionucleido no varían mucho de un medio ambiente marino a otro, y que las diferencias regionales en los niveles de ^{210}Po se encuentran dentro de la variabilidad natural entre las especies véase la Figura 1.

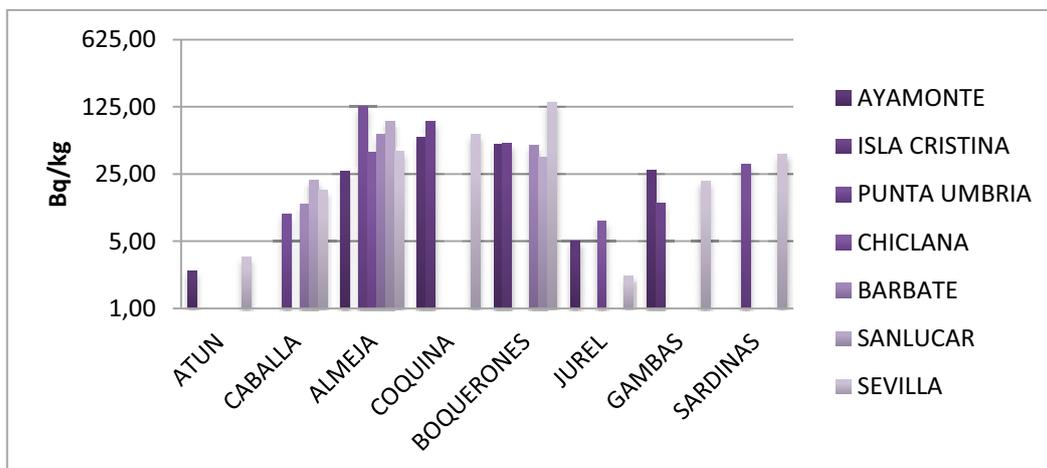


Figura 1: Concentración de actividad de ^{210}Po en Bqkg^{-1} peso húmedo en las distintas muestras analizadas de distintos puntos de la costa occidental andaluza

	^{210}Po (Bq/kg)	^{238}U (Bq/kg)
Filete de merluza	2,39±0,17	<0,04
Sardinas	39,93±1,31	<0,07
Boquerones	140,06±4,16	<0,19
Atún	3,42±0,13	<0,03
Caballa	16,93±0,69	0,03±0,01
Dorada	0,15±0,03	NM
Acedias	27,55±7,09	0,03±0,01
Huevas de merluza	11,01±0,44	0,04±0,01
Jurel	2,17±0,09	0,04±0,01
Trucha	0,17±0,02	NM
Salmonete	2,24±0,11	NM
Rape	0,44±0,05	NM
Filete de pez espada	1,47±0,13	NM
Melva	4,82±0,12	<0,04
Filete de cazón	0,1±0,01	<0,03
Almejas chirla	43,50±1,11	0,70±0,03
Mejillones	84,47±2,25	NM
Mejillones 2	93,60±2,12	0,36±0,03
Chocos	0,09±0,01	<0,02
Gambas	21,04±0,51	<0,04
Langostinos	0,39±0,03	<0,02
Coquinas	64,44±2,05	0,43±0,02
Cañailas	15,77±0,46	0,43±0,03
Navajas	6,96±0,94	0,61±0,04
Puntillitas	15,24±0,38	0,52±0,03
Bígaros	5,07±0,17	0,72±0,02
Berberechos (conserva)	26,69±0,63	0,71±0,04
Anchoas (conserva)	1,35±0,06	0,07±0,03
Almeja chirla (conserva)	10,01±0,25	0,59±0,02

Tabla 3: Concentración de actividad de ^{210}Po y ^{238}U en Bqkg^{-1} peso húmedo en las distintas muestras analizadas.

PESCADOS	Valores encontrados		
	^{210}Po	en bibliografía	Referencia
merluza	2,39±0,17	6,4±0,3	[9]
huevas de merluza	11,01±0,44	52±2	[9]
sardinas	39,93±1,31	66±2	[9]
boquerones	140,06±4,16	203 y 158	[12]
atún	3,42±0,13	3,0±0,1	[9]
caballa	16,93±0,02	3,5±0,2 y 19±1	[9]
dorada	0,15±0,04	3,1±0,6	[13]
acedias	27,55±1,04	-	
MOLUSCOS Y MARISCOS			
Almejas	43,50±1,10	152±19	[9]
mejillones	84,47±2,25	80 hasta 220	[14]
Chocos	0,09±0,02	0,08	[10]
Gamba	21,04±0,52	17 hasta 810	[15]
langostinos	0,39±0,03	107±8	[15]
coquinas	64,44±2,04	-	
cañailas	15,77±0,46	-	
Bígaros	5,07±0,17	13,1 hasta 399	[16]
CONSERVAS			
Berberechos	26,69±0,62	5,8±0,3	[9]
Anchoas	1,35±0,07	-	

Tabla 4: Concentración de actividad de ^{210}Po en Bqkg^{-1} peso húmedo en las distintas muestras analizadas y comparativa con valores bibliográficos.

En un conjunto reducido, pero representativo de muestras se ha determinado la concentración de actividad de ^{210}Pb mediante la aplicación de la técnica de espectrometría gamma de alta resolución con un detector de germanio de baja energía (LEGe). Las concentraciones de ^{210}Pb difieren al menos en un orden de magnitud respecto a las concentraciones de ^{210}Po que son mayores. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la existencia de un elevado fraccionamiento radiactivo en la serie del uranio, y del error que se puede cometer al simplificar el

estudio en el caso de que se asumiese la existencia de equilibrio secular entre los elementos de la serie. Dicho fraccionamiento se puede observar incluso entre el ^{210}Po y su progenitor el ^{210}Pb , tal y como se muestra en la Tabla 5.

Muestra	^{210}Pb	^{210}Po	Po/Pb este trabajo	Po/Pb en bibliografía
Caballa	< 6	42	>8	20
Boquerones	12±3	524	44	-
Sardinias	<10	123	>12	66
Mejillones	13±2	303	23	51

Tabla 5: cociente $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ en algunas muestras de este trabajo.

El comportamiento observado $^{210}\text{Po} > ^{210}\text{Pb}$, ya era el descrito en la bibliografía [9,10]. El mayor carácter bioacumulativo del Po frente al Pb queda reflejado en que el cociente de ambos radionucleidos oscila entre 0,5-1 tal y como se indica en [11].

En la Figura 2 se muestran las estimaciones de las dosis efectivas anuales asociadas al ^{210}Po debido a la ingesta de las especies marinas analizadas. Podemos observar en esta figura como debido a la ingestión media anual de algunas especies se pueden superar el centenar de microsievverts por año. Por ello se deduce, que una población cuya dieta sea rica y variada en productos marinos puede llegar a recibir una dosis por ingestión debida exclusivamente al ^{210}Po superior al milisievert por año, al sumar las contribuciones debidas a diversas especies.

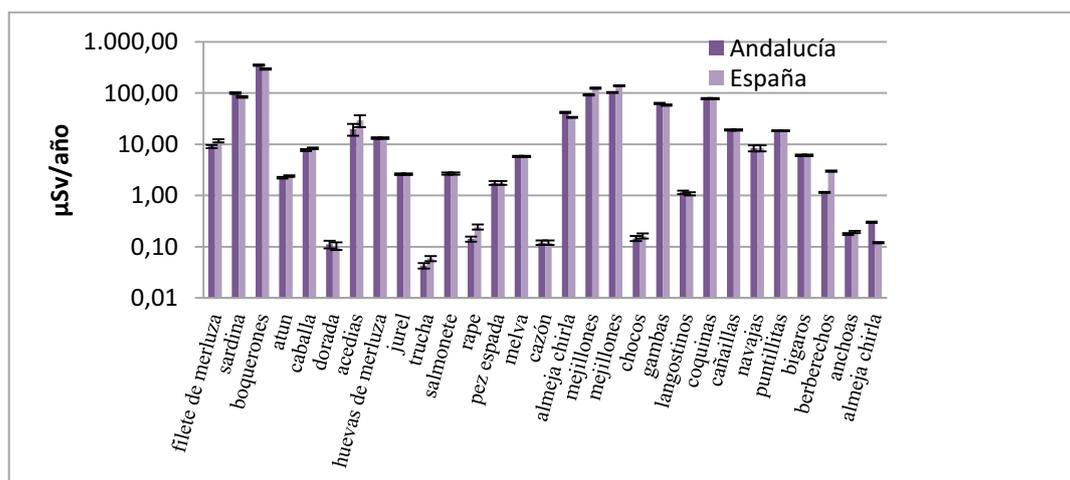


Figura 2: Dosis asociadas al ^{210}Po en $\mu\text{Sv}/\text{año}$ según ingesta de productos marinos en Andalucía y España.

Si consideramos este último valor, vemos que se encuentra muy cercano al empleado genéricamente como valor medio mundial de dosis recibida por la población por todas las fuentes naturales de radiación (2,5mSv/año). Esto nos

destaca la importancia de la vía mostrada en este trabajo en la dosis total recibida por la población andaluza y española debido a fuentes naturales. Y adicionalmente nos indica que el mencionado valor medio global citado de 2,5mSv/año subestima el valor que habría que asociar a la población de nuestro país.

A efectos comparativos, en la Figura 3 se muestran las dosis efectivas comprometidas anuales debidas al ^{238}U por la ingestión de las especies marinas analizadas. Los valores obtenidos son, de forma general, unos tres órdenes de magnitud inferiores a los obtenidos para el ^{210}Po , debido al efecto combinado de las claramente menores concentraciones de actividad de U en relación con el ^{210}Po , y su menor radiotoxicidad (reflejado en un valor claramente inferior de F_c , ecuación 2, para los isótopos de U).

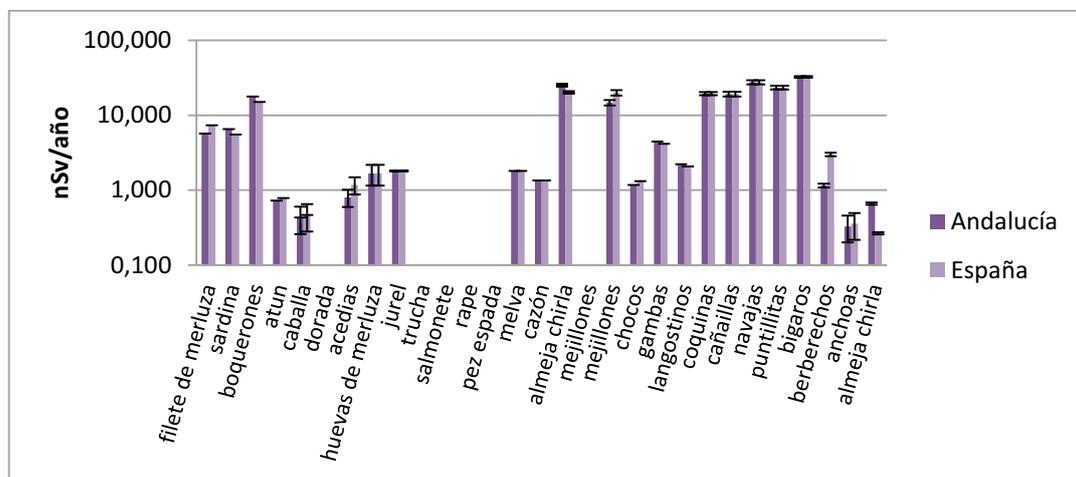


Figura 3: Dosis asociadas al ^{238}U según ingesta de productos marinos en Andalucía y España. Para las muestras de filete de merluza, sardina, boquerones, atún, melva, cazón, chocos, gambas y langostinos, se hizo el cálculo a partir de su AMD.

IV. Referencias

- [1] ICRP, 1992. Age-dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides Part 2 Ingestion Dose Coefficients. ICRP Publication 67. Ann. ICRP 22 (3-4).
- [2] Hormann W. y Fischer H.W. Internal decontamination of persons after ingestion or inhalation of ^{210}Po and ^{210}Pb . Proceedings International topical Conference on Po and radioactive Pb isotopes (in press). Editores. García-Tenorio R. y Manjón R. 2011.
- [3] Firestone, R.B. "Table of Isotopes" Eight Edition. John Wiley and Sons. 1996
- [4] Martínez-Aguirre, A.: Radioactividad natural en diversos compartimentos naturales de Andalucía. PhD thesis, Seville University, 1991.
- [5] Díaz-Francés Inmaculada. Ingestión de ^{210}Po a través de aguas y alimentos. Revista Radioprotección. N°65 Vol XVII Radiactividad Ambiental. 2010

- [6] Hallstadius, L.: A method for Electrodeposition of actinides. Nucl. Instrum. Meth. 223, 226 (1984).
- [7] IAEA 2008. Worldwide proficiency test: determination of naturally occurring radionuclides in phosphogypsum and water. IAEA-CU-2008-03.
- [8] Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Base de datos de consumo en los hogares, 2011.
- [9] Carvalho, F.P. Polonium ^{210}Po and ^{210}Pb in marine organisms and their transfer in marine food chains. Journal of Environmental Radioactivity, 2011 (in press).
- [10] Heyraud, M., Cherry, R.D.. Polonium-210 and lead-210 in marine food chains. Marine Biology 1979; 52: 227-236.
- [11] Fowler, S.W. ^{210}Po in the marine environment with emphasis on its behaviour within the biosphere. Journal of Environmental Radioactivity 2011. (in press).
- [12] Cherry, R.D., Heyraud, M., Rindfuss, R. Polonium-210 in teleost fish and in marine mammals: interfamily differences and a possible association between Polonium-210 and red muscle content. Journal of environmental radioactivity 1994; 24:273-291
- [13] Connan, O., Germain, P., Solier, L., Gouret, G. Variations of ^{210}Po and ^{210}Pb in various marine organisms from Western English Channel: contribution of ^{210}Po to the radiation dose. Journal of Environmental Radioactivity 2007; 97:168-188
- [14] Dahlgaard, H. Polonium-210 in mussels and fish from the Baltic North Sea Estuary. Journal of Environmental Radioactivity 1996; 32: 91-96.
- [15] Cherry, R.D., Heyraud, M., Polonium-210 content of marine shrimp: variation with biological and environmental factors. Marine Biology 1981; 65:165-175
- [16] McDonald, P., G. T. Cook, and M. S. Baxter. Natural and artificial radioactivity in coastal regions of UK. Radionuclides in the Study of Marine Processes (Eds P. J. Kershaw and D. S. Woodhead). Elsevier Applied Science, London and New York, 1991 pp. 286–298.

Modulación solar del ^7Be durante el ciclo solar 23.

Francisco Piñero García y M^a Ferro García ⁽¹⁾

(1) Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental, Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.

Este trabajo estudia y explica las variaciones de la concentración de ^7Be a niveles superficiales de la atmosfera durante el ciclo solar 23, como consecuencia de la modulación solar de los rayos cósmicos galácticos. Para ello, se ha estudiado la influencia de la variación geomagnética y de la actividad solar en los aerosoles atmosféricos durante el ciclo solar 23. Además, trata de explicar como las características especiales de este ciclo solar afectaron a las concentraciones ^7Be determinadas.

Palabras clave: ^7Be , Actividad Solar, Ciclo solar 23, Rayos Cósmicos, Índice Geomagnético.

I. Introducción

El ^7Be es un radionucleido natural de origen cosmogénico, que se produce continuamente en la atmosfera por reacciones nucleares entre los componentes primarios y secundarios de los rayos cósmicos (protones y neutrones) con los núcleos de elementos ligeros (N, C y O) presentes en la misma.

Los Rayos Cósmicos Galácticos, RCGs, son radiaciones procedentes de otras galaxias que penetran en la atmósfera y que están principalmente constituidas por protones (90%), partículas alfas (10%) y núcleos pesados [1]. La proporción de RCGs, que alcanzan la Tierra va a ser función del campo geomagnético de la tierra (≈ 0 en los polos y ≈ 15 GV en el ecuador) y de las coordenadas geográficas. La producción de isotopos cosmogénicos es directamente proporcional al flujo de protones de rayos cósmicos con energías comprendidas de 1 a 3 GeV. Concretamente, la tasa de producción global de ^7Be en la atmosfera por unidad de área se estima en $8,1 \cdot 10^{-2}$ átomos $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ [2]. Donde el 70% se produce en la estratosfera y el 30% restante en la parte alta de la troposfera.

El flujo e intensidad de los RCGs, está sujeta a la modulación provocada por la heliósfera como consecuencia de la actividad solar y sus fluctuaciones [3, 4]. Desde hace tiempo se sabe que la modulación de los rayos cósmicos es inversamente proporcional a la actividad solar, la cual sigue un ciclo de unos 11 años desde el máximo de actividad solar hasta el mínimo solar, lo que significa que las manchas solares presentan variaciones cíclicas periódicas de 11 años de duración, denominadas ciclos solares [5]. Por este motivo la producción de ^7Be en la atmosfera superior estará modulada por la actividad solar, siendo necesario determinar si a niveles superficiales de la misma la concentración de ^7Be se ve afectada por dicha modulación.

Este trabajo se centra en el estudio del ciclo solar 23. Dicho ciclo comenzó en Mayo de 1996 (Sunspot Index Center, SIDC, Bruselas, Bélgica). Alcanzó sus dos máximos característicos en 2000 y 2002, respectivamente y su actividad fue nula en agosto de 2009. La duración de 159 meses, ó 151 meses si se usan datos suavizados, hacen que el ciclo solar 23 sea el más largo desde 1755, cuando se comenzó con el registro de las observaciones de las manchas solares.

Este ciclo se puede considera especial, no solo por su longitud, si no porque además fue débil en manchas solares y por tanto en actividad magnética, comparado con los ciclos solares previos, 21 y 22. Además, se produjo un descenso del 37% y del 46% en manchas solares y “facular activity” respectivamente, con respecto al ciclo solar 22.

El objetivo de esta investigación es describir y estudiar las variaciones de la concentración de ^7Be a niveles superficiales de la atmosfera durante el ciclo solar 23, como consecuencia de la modulación solar de los rayos cósmicos galácticos. Para ello, se estudiará la influencia de la variación geomagnética y de la actividad solar en los efectos físicos sufridos por la concentración del ^7Be presente en los aerosoles atmosféricos durante el ciclo solar 23.

II. Materiales y Métodos

II.1. Muestreo del ^7Be -aerosoles

Las muestras de aerosoles atmosféricos fueron captadas de modo continuo durante periodos semanales, en el Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental de la Universidad de Granada, desde 1996 hasta 2010. Como consecuencia de los distintos programas de vigilancia radiológica que se han desarrollado para el Consejo de Seguridad Nuclear, CSN, los periodos de medidas han sido diferentes. Las muestras fueron analizadas trimestralmente para el período comprendido entre 1996 a 1999, y mensualmente desde enero del 2000.

Los aerosoles fueron captados en un filtro de celulosa de $4,1 \cdot 10^{-2}$ m de diámetro efectivo y con un 100% de eficiencia de recolección para partículas mayores de $0,8 \mu\text{m}$. Los filtros semanales correspondientes para cada período de muestreo se colocaron juntos en cajas Petri para la determinación del contenido en ^7Be . Además, las muestras fueron almacenadas en desecadores, para evitar la contaminación y la alteración de las muestra.

II.2. Concentración de ^7Be

La concentración de ^7Be se determinó por espectrometría gamma, a partir de un detector de Germanio tipo reverse con configuración vertical. Un total de 180 muestras fueron analizadas, detectando actividad de ^7Be en todas ellas. La medida se realizo durante 90000 s y la concentración de ^7Be fue calculada a partir del fotopico generado a la energía de 477,6 KeV, donde el ^7Be posee una probabilidad de emisión del 10,42%. Las actividades fueron corregidas teniendo

en cuenta que la vida media del ^7Be es de 53,3 días, así como las contribuciones debidas al fondo del laboratorio.

II.3. Variables estudiadas

En este trabajo se ha estudiado la relación existente entre la concentración de ^7Be y las diferentes variables que están relacionadas con su producción, dilución y dispersión en la atmósfera, como:

- Manchas solares o sunspot, las cuales proporcionan información de la actividad magnética solar. Los datos se han obtenido del Sunspot Index Data Centre (SIDC) en Bruselas, Bélgica.
- aa-index, el índice geomagnético, calculado a partir de las medidas magnéticas antipodales de los observatorios de Inglaterra y Australia. Los datos se han obtenido del National Geophysical Data Centre website (SPIDER) dependiente de la National Oceanic and Atmospheric Agency (NOAA).
- Rayos Cósmicos Galácticos, los datos se han obtenido del monitor de neutrones Jungfraujoch 18-IGY de Suiza.
- Variables meteorológicas, temperatura, número de días con lluvia mayor de 1mm y humedad relativa. Los datos se han obtenido de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET).

II.4. Análisis de Componentes Principales con Rotación Varimax

El Análisis de Componentes Principales, ACP, es una técnica estadística multivariable que permite transformar un conjunto de variables correlacionadas en un conjunto de variables no correlacionadas denominadas componentes principales. Esta técnica resulta muy útil a la hora de comprimir y extraer la información estudiada [6]. Nos servirá, por tanto, para identificar y definir las similitudes y diferencias de las variables estudiadas, permitiéndonos reducir la dimensión de los datos sin perder mucha información.

El criterio de selección que se usó para determinar el número óptimo de componentes, fue que los eigenvalue de las componentes fueran mayor de 1. Además para mejorar los resultados, el conjunto de los datos estudiados, fueron estandarizados para evitar que la variable con mayor varianza controlara la primera componente [7]. Una vez realizado el análisis, se le aplicó a los resultados una rotación ortogonal Varimax, para determinar que variables eran las que controlaban las componentes principales.

III. Resultados y Discusión

III.1. Evolución del ^7Be -aerosoles durante el ciclo solar 23

Las Figura 1 muestra la evolución mensual de la concentración de ^7Be presente en los aerosoles atmosféricos de la ciudad de Granada durante el ciclo solar 23. Como se puede observar el comportamiento del ^7Be es cíclico y estacional. Los máximos valores se encontraron en los meses de verano y los mínimos en los meses de invierno. Esta tendencia es representativa de las latitudes medias, como consecuencia, del origen cosmogénico y de las características del punto de muestreo, (latitud, altitud y climatología) [8,9,10].

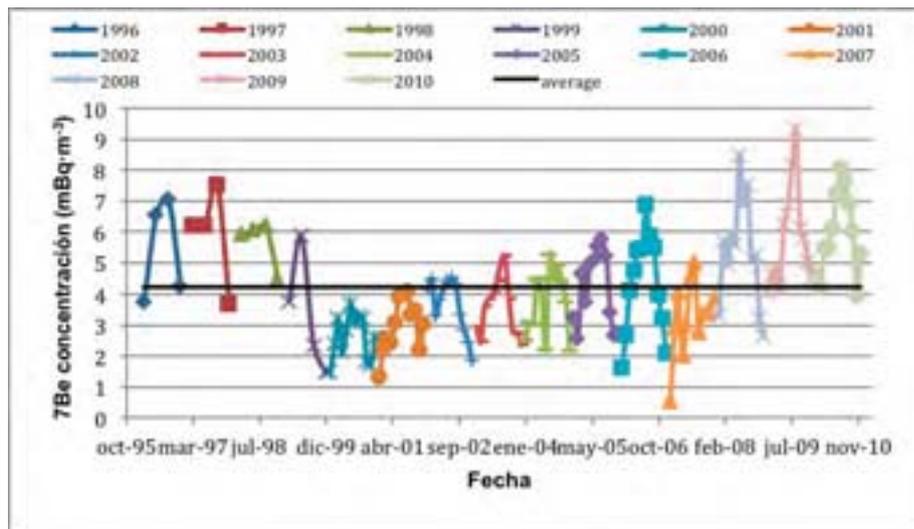


Figura 1. Evolución mensual del ^7Be durante el ciclo solar 23

La climatología de Granada se caracteriza por inviernos fríos y veranos calurosos, además de tener una primavera y un otoño parecidos y de corta duración [11]. En los meses del verano, las concentraciones encontradas de ^7Be a niveles superficiales son superiores debido al transporte vertical de masas de aire ricas en ^7Be procedentes de la estratosfera o troposfera superior y al desplazamiento de la tropopausa a niveles más altos de la atmósfera [8,12]. En cambio, en los meses de invierno se produce una disminución de la concentración de ^7Be , como consecuencia del scavenging de los aerosoles atmosféricos y además a la presencia de las capas de inversión térmica típicas de los inviernos de Granada.

El valor medio de la concentración de ^7Be durante el ciclo solar 23 fue de $4,23 \text{ mBq m}^{-3}$, la menor concentración se midió en Enero-07, $0,53 \text{ mBq m}^{-3}$ y la mayor se detectó en Agosto-09, $9,33 \text{ mBq m}^{-3}$, coincidiendo con el mínimo del ciclo solar.

En la Figura 2, podemos observar la evolución anual de la concentración de ^7Be y de las manchas solares suavizadas. En ella, al comienzo y final del ciclo, la concentración anual de ^7Be fueron los valores mayores encontrados a lo largo del mismo, coincidiendo con los niveles menores de la actividad solar. En cambio, en la mitad del ciclo la actividad del ^7Be decrece coincidiendo con el incremento de la actividad solar. La mínima concentración anual de ^7Be se dio en el 2000 coincidiendo con la máxima actividad solar del ciclo. Se puede concluir que

durante el ciclo solar 23, el ^7Be siguió el siguiente perfil: i) Rápido decrecimiento 1998-2000; ii) Incremento lento 2000-2002; iii) Estancamiento 2002-2004; iv) Incremento hasta alcanzar el máximo 2009-2010.

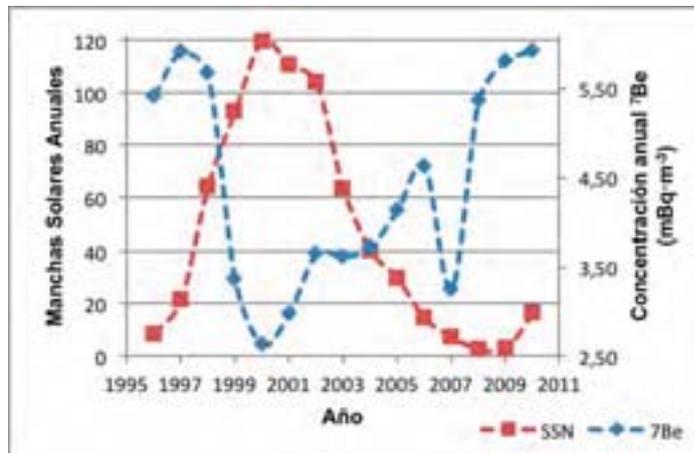


Figura 2. Evolución anual del ^7Be y de las manchas solares.

III.2. Modulación solar del ^7Be durante el ciclo solar 23

Las manchas solares reflejan la actividad magnética del sol, y es uno de los parámetros más útiles a la hora de comprender y estudiar los ciclos solares. La evolución del ^7Be en función de las manchas solares, durante el ciclo solar 23, siguió una relación inversamente proporcional, que viene avalada por el signo negativo del coeficiente de Pearson, $r=-0,44$.

El campo magnético solar modula la producción de isótopos de origen cosmogénico, como el ^7Be , a través de la interacción de los rayos cósmicos galácticos y las partículas solares de baja energía. Estas partículas solares se generan como consecuencia de las erupciones magnéticas solares, reduciendo el flujo de los RCGs hacia el sistema de solar debido a las corrientes ionosféricas inducidas por las partículas solares. Si observamos el coeficiente de Pearson entre las manchas solares y los RCGs, $-0,85$, nos sugiere que el 72,3% de la fluctuación de los rayos cósmicos durante el ciclo solar 23, está explicada por la actividad solar. Este resultado coincide con el 75% descrito por Rouillar and Lockwood [13].

Si observamos los resultados obtenidos en el estudio, podemos decir que la modulación solar se da fundamentalmente en la fase ascendente del ciclo solar, 1996-2002. En esta fase, coeficiente de Pearson $-0,75$, el sol juega un rol importante y el comportamiento del ^7Be a niveles superficiales de la atmósfera dependerá de la modulación que el sol pueda ejercer sobre los RCGs. Sin embargo, durante la fase descendente del ciclo, 2002-2009, y a medida que comienza a decrecer su actividad solar, el comportamiento del ^7Be depende menos de la modulación ejercida por su actividad, coeficiente Pearson $-0,30$. Por este motivo, en la fase descendente otras variables, tales como las climatológicas, contaminación o la localización geográfica, son los parámetros críticos que

controlaran las variaciones de la concentración de ^7Be observada. En otras palabras, a menor flujo de rayos cósmicos, mayor actividad geomagnética y menor producción de isótopos cosmogénicos, como consecuencia de la mayor actividad solar.

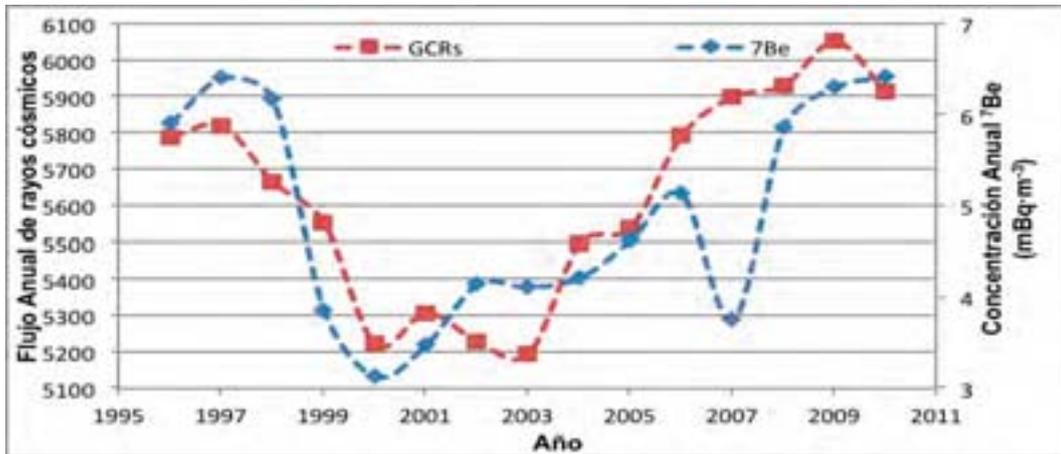


Figura 3. Evolución anual de los RCGs y ^7Be

La Figura 3 muestra la evolución anual del ^7Be y de los RCGs durante el ciclo solar 23. En ella se observa dos mínimos para el flujo de rayos cósmicos, el primero de ellos coincide con la máxima actividad solar, año 2000. Sin embargo, el segundo mínimo se da en la fase de descenso, 2003. Este doble mínimo es típico de algunos ciclos solares y está muy estudiado por ejemplo en el índice geomagnético [14]. El primer mínimo es consecuencia de las perturbaciones solares como son, las llamaradas solares y de la expulsión explosiva de gran cantidad de masa solar coronal, estas erupciones de burbujas de gases coronales del sol pueden afectar al campo geomagnético. Por otro lado, el segundo mínimo es debido a las fluctuaciones geomagnéticas, típicas de esta parte del ciclo [14, 15]. Este reminescente de actividad solar, es responsable de la ralentización y del incremento de la concentración de ^7Be en el periodo comprendido entre, 2001-2004, Figura 4. Sin embargo el efecto que tiene este reminescente de actividad solar sobre la concentración de ^7Be es menos acentuado que sobre los RCGs, estos resultados están en concordancia con los publicados por Satoshi y colaboradores.

Como ya se comentó en la introducción este ciclo solar es considerado como especial por diversos motivos, y en especial por su longitud, 159 meses cuando lo habitual son 132 meses. Por tanto si se compara el ciclo 23 con sus predecesores, su mayor duración facilitó y mejoró el equilibrio de los RCGs, al poseer más tiempo. Además se incrementó los caminos libres de los RCGs y sus velocidades, lo cual permitió que los rayos cósmicos penetraran más fácilmente comparado con los mínimos anteriores [16]. Como consecuencia de todos estos efectos en Agosto-09 nuestro laboratorio registró la mayor concentración de ^7Be detectada en Granada desde 1993.

III.3. Análisis exploratorio

Para tratar de comprender mejor el comportamiento del ^7Be a niveles superficiales de la atmosfera de Granada, se sometió a las muestras y a las variables estudiadas a un análisis de Cluster y de Componentes Principales.

El análisis de cluster, (endograma no mostrado), se usó para agrupar las muestras en grupos objetivos. La decisión del número óptimo se hizo usando una distancia de unión del 60% de la total. Teniendo en cuenta este criterio se agruparon las muestras en ocho cluster. A continuación se realizó el análisis de componentes principales con rotación ortogonal Varimax.

El número de componentes se eligió teniendo en cuenta que el eigenvalue de las componentes fuera mayor de 1. Los resultados mostraron que con dos componentes se explicaban el 81,77% de la varianza total del conjunto de los datos. La componente 1 explica el 44,73% de la varianza. Está positivamente correlacionada con las manchas solares, SSN (0,88) y con el aa-index (0,84), y negativamente con RCGs (-0,98). Por otro lado, la componente 2 explica el 37,04% de la varianza total y esta positivamente correlacionada con la humedad relativa (0,94) y precipitaciones (0,85) y negativamente con la temperatura (-0,91). Es decir, la primera componente nos está distribuyendo la concentración de ^7Be en función de la actividad solar, mientras que la segunda componente nos proporciona información del efecto que las variables meteorológicas ejercieron durante el ciclo solar 23.

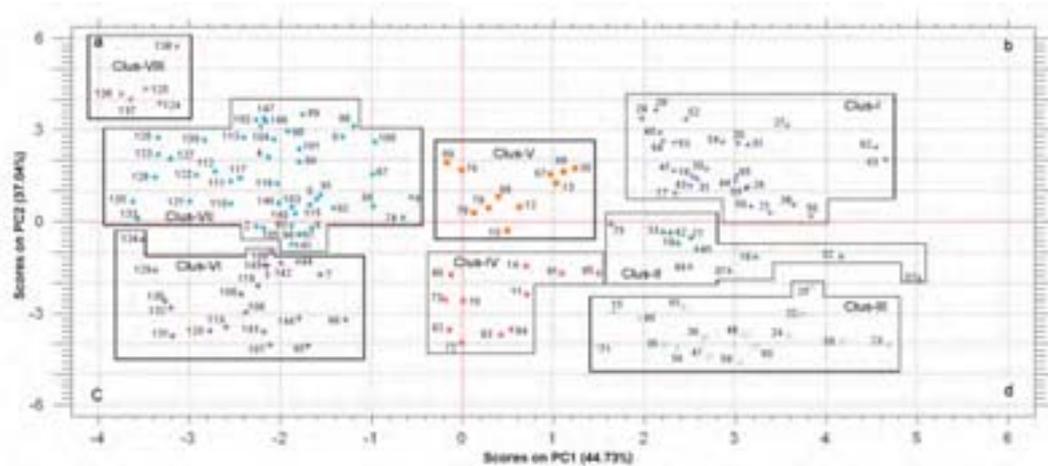


Figura 4. PC2 vs PC1

La Figura 4, PC2 vs PC1, muestra una buena distribución de las muestra de acuerdo con los cluster sugeridos anteriormente. Por un lado, las muestras con un alto “scavenging” (Cluster VIII, VII, V y I) se localizan en la zona positiva de PC2, son los meses donde las precipitaciones y la humedad relativa son los parámetros responsables de la separación de la atmosfera de los aerosoles asociados al ^7Be y por tanto de la disminución de ^7Be observada. Sin embargo, las muestras del lado negativo de PC2, (Cluster VI, IV, II y III) poseen altas concentraciones de ^7Be . En esos cluster se encuentran agrupados los meses de mayores temperaturas, hecho que favorece el intercambio de masas de aire rica en

^7Be desde la estratosfera a la troposfera a través de la tropopausa y el incremento del transporte vertical del ^7Be entre los distintos niveles de la troposfera.

Por otro lado, PC1, distribuye las muestras bajo el efecto de la modulación solar ejercida sobre los RCGs en el ciclo solar 23. En la zona positiva, se localizan los cluster V, IV, III, II y I, correspondientes a los meses con una mayor actividad solar, que provocó una menor entrada de rayos cósmico y que se refleja en una menor concentración de ^7Be . Además los cluster I, II y III corresponde a la fase ascendente del ciclo y los cluster IV y V al segundo mínimo de los rayos cósmicos como consecuencia del reminiscente de actividad solar durante el comienzo del descenso. En la zona negativa de PC1, nos encontramos con los muestras correspondiente a la etapa de descenso (Cluster VI, VII y VIII), en esos meses se dieron concentraciones de ^7Be mayores que en las muestras analizadas de los cuadrantes “b” y “c”, debido al mayor flujo de rayos cósmicos. Además, se puede observar como en esos meses la climatología local es la que controla el comportamiento del ^7Be en la atmósfera superficial de la ciudad de Granada, ya que las muestras de un mismo año se distribuyen verticalmente, ver Figura 4.

IV. Conclusiones

Este trabajo ha demostrado que a niveles superficiales de la atmósfera de Granada existe una relación inversamente proporcional entre la actividad solar y la concentración de ^7Be detectada, durante el ciclo solar 23. Este comportamiento es debido a la modulación ejercida por la actividad solar al paso de los rayos cósmicos hacia la tierra, y su influencia es fundamentalmente mayor durante la fase de ascenso de dicho ciclo, 1996-2002. Sin embargo, durante la fase de descenso 2002-2009, otros factores serán los encargados de modular la presencia de ^7Be en los aerosoles en la atmósfera superficial de la ciudad.

V. Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen el apoyo y el soporte económico proporcionado durante todos estos años por el Consejo de Seguridad Anual, CSN. Además queremos agradecer a todas las instituciones, que han proporcionado los datos de las variables estudiadas porque gracias a su trabajo ha sido posible este estudio. Para acabar, queremos reconocer el esfuerzo y dedicación de todo el personal de investigación que durante muchos años ha trabajado en el laboratorio y han hecho posible este trabajo.

VI. Referencias

[1] W.D. Ehmann, D.E. Vance. Radiochemistry and Nuclear Methods of Analysis. A Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons, Inc. New York. 1991.

- [2] United Nations Scientific Committee on the Effects of Ionizing Radiation, UNSCEAR (2000) Sources and Effects of Ionizing Radiation. United Nations, New York.
- [3] J. Masarik, J. Beer. Simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere. *J Geophys Res* 1999; 104 (D10): 12099–12111.
- [4] M. Singh, Y.P. Singh, Badruddin. Solar modulation of galactic cosmic rays during the last five solar cycles. *J Atmos Sol-Terr Phy*, 2008; 70(1): 169-183.
- [5] J.A. Van Allen. On the modulation of galactic cosmic ray intensity during solar activity cycles 19, 20,21, 22 and early 23. *Geophys Res Lett*, 2000; 27(16): 2453-2456.
- [6] C. Ruiz-Samblás, L. Cuadros-Rodríguez, A. González-Casado, F. De Paula Rodríguez García, P. De La Mata-Espinosa, J.M. Bosque-Sendra. Multivariate analysis of HT/GC-(IT)MS chromatographic profiles of triacylglycerol for classification of olive oil varieties. *Anal Bioanal Chem*, 2011; 399: 2093-2103.
- [7] N.J. Miller, J.C. Miller. *Statistic and chemometrics for analytical chemistry*, 5th ed., Pearson Education Limited, Harlow. 2005.
- [8] H.W. Feely, R.J. Larsen, C.G. Sanders. Factors that cause seasonal variations in Beryllium-7 concentrations in surface air. *J Environ Radioact*, 1989; 9: 223-249.
- [9] C. Dueñas, M.C. Fernández, E. Liger, J. Carretero. Gross alpha, gross beta activities and ⁷Be concentrations in surface air: analysis of their variations and prediction model. *Atmos Environ*, 1999; 33: 3705-3715.
- [10] A. Baeza, L.M. Delrio, A. Jiménez, C. Miró, J.M. Paniagua, M. Rufo. Analysis of the temporal evolution of atmospheric ⁷Be as a vector of the behaviour of other radionuclides in the atmosphere. *J Radioanal Nucl Chem*, 1996; 207 (2): 331-344.
- [11] F. Piñero García, M.A. Ferro García, J. Drozdak, C. Ruiz-Samblás. Exploratory data analysis in the study of ⁷Be present in atmospheric aerosols. *Environ Sci Pollut Res*, 2012; doi:10.1007/s11356-012-0849-5.
- [12] D. Al-Azmi, A.M. Sayed, H.A. Yatim. Variations in ⁷Be concentrations in the atmosphere of Kuwait during period 1994 to 1998. *Appl Radiat Isot*, 2001; 55: 413-417.
- [13] A. Rouillard, M. Lockwood. Oscillations in the open solar magnetic flux with period 1.68 years: Imprint on galactic cosmic rays and implications for heliospheric shielding, *Annales Geophysicae*, 2004; 22: 4381-4395.
- [14] W.D. Gonzalez, A.L.C. Gonzalez, B.T. Tsurutani. Dual peak cycle distribution of intense geomagnetic storms. *Planet Space Sci*, 1990; 38: 181-187.

- [15] I.G. Richardson, E.W. Cliver, H.V. Cane. Sources of geomagnetic activity over the Solar cycle: relative importance of coronal mass ejections, high-speed streams, and slow Solar wind. *J Geophys Res*, 2000; 105: 18203-18213.
- [16] R.A. Mewaldt, A.J. Davis, et al. Record-setting cosmic-ray intensities in 2009 and 2010. *Astrophys J Lett*, 2010; doi:10.1088/2041-8205/723/1/L1.

Listado de participantes



1	AGUILAR ANGUERA	CARME	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
2	ALBIÑANA SAIGÍ	GUILLEM	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
3	ALEGRÍA GUTIÉRREZ	NATALIA	UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO
4	ALONSO HERAS	LIDIA	MEDIDAS AMBIENTALES
5	AVIVAR CEREZO	JESSICA	UNIVERSITAT DE LES ILLES BALEARS
6	BACIU	TATIANA	COLABORADOR URV
7	BAEZA ESPASA	ANTONIO S.	UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA
8	BAIXERAS DÍVAR	CARMEN	UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
9	BALLESTEROS PASCUAL	LUISA	UNIVERSIDAD POLITÈCNICA DE VALENCIA
10	BATALLA COLOMER	ENRIC	SCAR - GENERALITAT CATALUNYA
11	BLÁZQUEZ PÉREZ	SONIA	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
12	BLÁZQUEZ SALVADOR	NURIA	CALIDAD RADIOLÓGICA
13	BOLIVAR RAYA	JUAN PEDRO	UNIVERSIDAD DE HUELVA
14	BOMBARD	AUDE	TRISKEM
15	BORRULL BALLARÍN	FRANCESC	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
16	BOTELLO GONZÁLEZ	IGOR	COLABORADOR URV
17	BRUACH MENCHÉN	JOAN MANUEL	UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
18	BUERGO MATEO	M ^a ANTONIA	UNIVERSIDAD DE OVIEDO
19	CABALLERO ANDRADA	JOSÉ MANUEL	UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA
20	CALVO ROLLE	JOSÉ LUIS	UNIVERSIDADE DA CORUÑA
21	CAMACHO GARCÍA	ANTONIA	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
22	CÁMARA GARCÍA	MARÍA TERESA	UNIVERSIDAD DE VALENCIA

23	CARRERA MAGARIÑO	FRANCISCO	HOSPITAL JUAN RAMÓN JIMÉNEZ
24	CARRETERO GUIADO	LORENZO	AD QUALITAS S.A.
25	CASACUBERTA AROLA	NÚRIA	UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
26	CASANOVAS ALEGRE	RAMON	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
27	CASAS RUIZ	MELQUIÁDES	UNIVERSIDAD DE CÁDIZ
28	COLINO MARTÍNEZ	ANTONIO	CSN
29	COLOM FELIU	AGUSTÍ	CONSORCI AIG TARRAGONA
30	CORNEJO CUESTA	ANA MARÍA	CC NN DE GAROÑA
31	CORTINA GIL	DOLORES	UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE C.
32	CROS TORRENTS	MARÍA	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
33	DE LA TORRE PÉREZ	JULIÁN	UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA
34	DE PABLO SANMARTÍN	MARÍA ÁNGELES	CEDEX
35	DELGADO BELMAR	VANESA	UNIVERSIDAD DE VALENCIA
36	DÍAZ FRANCÉS	INMACULADA	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
37	DÍAZ RUIZ	JOSÉ	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
38	DUCH GUILLEN	MARIA AMOR	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
39	DUEÑAS BUEY	MARÍA CONCEPCIÓN	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
40	DURÁN RAMIRO	TERESA	TECNATOM
41	ESPAÑA LÓPEZ	MARISA	SEPR
42	FERNÁNDEZ JIMÉNEZ	MARIA CARMEN	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
43	FERNÁNDEZ NAVARRO	PEDRO	UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
44	FERRERO CALABUIG	JOSÉ LORENZO	UNIVERSIDAD VALENCIA
45	FERRO GARCÍA	M ^a ÁNGELES	UNIVERSIDAD DE GRANADA
46	FLORIA ESBERRI	BEGOÑA	AJUNTAMENT DE TARRAGONA
47	FONS CASTELLS	JORDI	UNIVERSIDAD DE BARCELONA
48	GALVÁN MORENO	JOSÉ ANTONIO	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
49	GARCÍA APARICIO	JOSE ARMANDO	ENRESA
50	GARCIA MARTÍNEZ	BELÉN	UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
51	GARCIA TENORIO GARCÍA BALMASEDA	RAFAEL	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
52	GÓMEZ AROZAMENA	JOSÉ	UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
53	GORDO PUERTAS	ELISA	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
54	GRAU VIDAL	F. XAVIER	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
55	GUTIÉRREZ VILLANUEVA	JOSÉ LUIS	UNIVERSIDAD CANTABRIA
56	HERNÁNDEZ ARMAS	JOSÉ	UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
57	HERNÁNDEZ GIRÓN	IRENE	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
58	HERRANZ SOLER	MARGARITA	UNIVERSIDAD PAIS VASCO
59	HERRERO ORDEJON	AGUSTIN M ^a	SAU PROINSA
60	HORTIGÜELA MARTÍNEZ	RUBÉN	CC NN DE GAROÑA
61	IDOETA HERNANDORENA	RAQUEL	UNIVERSIDAD PAIS VASCO
62	KEY	MARTYN	RADIANS CONSULTING S. L.
63	LEGARDA IBAÑEZ	FERNANDO	UNIVERSIDAD PAIS VASCO
64	LEHRITANI HAMINE	MOULOU	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
65	LINARES ALEMPARTE	PILAR	INSTITUTO EDUARDO TORROJA CSIC
66	LLAURADÓ TARRAGÓ	MONTSERRAT	UNIVERSIDAD DE BARCELONA
67	LLERENA CRISTOBO	JUAN JOSÉ	UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE C.
68	LLORENS PIÑOL	GERARD	COLABORADOR URV
69	LÓPEZ DE LA HIGUERA	JULIA	CSN
70	LÓPEZ PÉREZ	MARÍA	UNIVERSIDAD LA LAGUNA
71	LÓPEZ RAMIRO	CRYSTAL	MEDIDAS AMBIENTALES

72	LÓPEZ TORRES	MARTA	COLABORADOR URV
73	LOPEZ TORTOSA	MIGUEL	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
74	LOZANO BERMEJO	RAFAEL LUIS	UNIVERSIDAD DE HUELVA
75	LOZANO LANCHO	JUAN CARLOS	UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
76	LUQUE HEREDIA	SOFIA	CSN
77	MANJÓN COLLADO	GUILLERMO	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
78	MANTERO CABRERA	JUAN	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
79	MARTÍN CACHO	ANA	MEDIDAS AMBIENTALES
80	MARTÍN MATARRANZ	JOSÉ LUIS	CSN
81	MARTÍN SÁNCHEZ	ALEJANDRO	UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA
82	MARTORELL ALSINA	SEBASTIÁN	UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
83	MARUGAN TOVAR	INMACULADA	CSN
84	MAS BALBUENA	JOSÉ LUIS	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
85	MASQUÉ BARRI	PERE	UNIVERSITAT AUTONOMA DE BARCELONA
86	MERINO PAREJA	JUAN	SCAR - GENERALITAT CATALUNYA
87	MIRALLES BARRANQUERO	M. YOLANDA	UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA
88	MIRALLES DE IMPERIAL LLOBET	MERCEDES	ANAV
89	MOLA ARQUÉS	MONTSERRAT	URAI
90	MORANT ECHEVARNE	JUAN JOSE	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
91	MOURON ROBLES	SERGIO	ANAV
92	MUÑOZ MUÑOZ	JUAN GABRIEL	UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA
93	MURO DE ZARO	CONCEPCIÓN	CSN
94	NAVARRO NAVALÓN	EVA	GEOCISA
95	NIETO CEBRIÁN	ANTONIO	URAI
96	NUÑEZ-LAGOS ROGLA	RAFAEL	UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
97	ORTIZ MORAGÓN	JOSEFINA	UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
98	ORTIZ RAMIS	M ^a TERESA	ENRESA
99	OTERO PAZOS	ALBERTO	UNIVERSIDADE DA CORUÑA
100	PARAGES PÉREZ DEL YERRO	CRISTINA	CSN
101	PEDROUZO LANUZA	MARTA	COLABORADOR URV
102	PEÑALVER HERNANDO	SANDRA	URAI
103	PÉREZ MARÍN	CARMEN	UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
104	PÉREZ PÉREZ	DANIEL	UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
105	PERIS ALONSO	DIANA	LABORATORIO URAI CN VANDELLÓS
106	PIÑERO GARCÍA	FRANCISCO	UNIVERSIDAD DE GRANADA
107	PRIM PUJALS	ANNA	CN VANDELLÓS II
108	QUINDÓS PONCELA	LUIS SANTIAGO	UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
109	QUINTANA ARNÉS	BEGOÑA	UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
110	RAMOS SALVADOR	LUCILA MARIA	CSN
111	RECUERO FERNÁNDEZ	OSCAR	ENAC
112	REY DEL CASTILLO	CARMEN	CSN
113	ROCAMORA MERCE	GLORIA	SCAR - GENERALITAT CATALUNYA
114	RODRIGO OLIVA	JUAN FRANCISCO	UNIVERSIDAD DE CÁDIZ
115	RODRÍGUEZ PERESTELO	NAYRA INMACULADA	UNIVERSIDAD LA LAGUNA
116	RODRÍGUEZ PERULERO	ANTONIO	UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA
117	RODRÍGUEZ VALLEJO	SANTIAGO	UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
118	ROMERO DEL HOMBREBUENO	BEATRIZ	CIEMAT
119	ROZAS GUINEA	SAROA	UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO
120	RUANO SÁNCHEZ	ANA BELÉN	UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA

121	SALAS COLLANTES	M ^a DEL ROSARIO	CSN
122	SALVADO ARTELLS	MARÇAL	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
123	SÁNCHEZ ALONSO	PATRICIA	UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
124	SÁNCHEZ BENAVENTE	ESTHER	ENUSA
125	SANZ ALDUÁN	MARÍA TERESA	CSN
126	SARRIA GÁLVEZ	JOSÉ LUIS	CN VANDELLÓS II
127	SERRANO CARREÑO	ISABEL	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
128	SORDO CELORIO	FERNANDO	CC NN ALMARAZ TRILLO
129	STERLING CARMONA	AGUSTINA	CSN
130	SUÁREZ NAVARRO	MARIA JOSÉ	UNIVERSIDAD POLITÈCNICA DE MADRID
131	TEJÓN ESCUDERO	OLEGARIO	ENUSA INDUSTRIAS AVANZADAS SA
132	TEJADA ALARCÓN	SERGIO	LABAQUA
133	TORMO DE LAS HERAS	MARÍA LUISA	CSN
134	VALLÉS MURCIANO	ISABEL	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
135	VARGAS DRECHSLER	ARTURO	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
136	VEIGA OCHOA	MARÍA ELENA	INSTITUTO DE SALUD CARLOS III
137	VELASCO GARCÍA	ROSARIO	CSN
138	VENTOSA DE LA CRUZ	TERESA	CSN
139	VIVES LAFLOR	EUGENI	SNE

Instituciones y empresas colaboradoras



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI



HOTEL LAURIA***



HUSA IMPERIAL TARRACO *****



